

# Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid

(I. Mitteilung)

von

**Chr. Seer.**

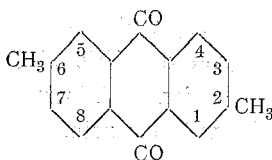
Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

Die vor kurzem erschienenen Arbeiten von Lavaux<sup>1</sup> über Dimethylanthracene veranlassen mich, schon jetzt Mitteilung zu machen über eine neue Synthese von Anthrachinonderivaten, die ich bereits vor zwei Jahren auf Anregung von Herrn Prof. R. Scholl ausgeführt habe, und mit deren Prüfung auf ihre weitere Anwendungsfähigkeit ich zurzeit noch beschäftigt bin.

Es sind vor allen Dingen zwei Gründe, welche mir die Veröffentlichung meiner bisherigen Resultate wünschenswert erscheinen lassen: erstens der Umstand, daß ein von mir synthetisch dargestelltes Dimethylantracen mit dem von Lavaux als 2,7-Dimethylantracen beschriebenen identisch ist; zweitens die von diesem Autor ausgesprochene Absicht, die noch nicht völlig sichergestellte Struktur seines 2,7(?)-Dimethylanthracens durch Synthese beweisen zu wollen.

Die Veranlassung zu den im folgenden beschriebenen Versuchen war der Wunsch, das 2,6-Dimethylanthrachinon



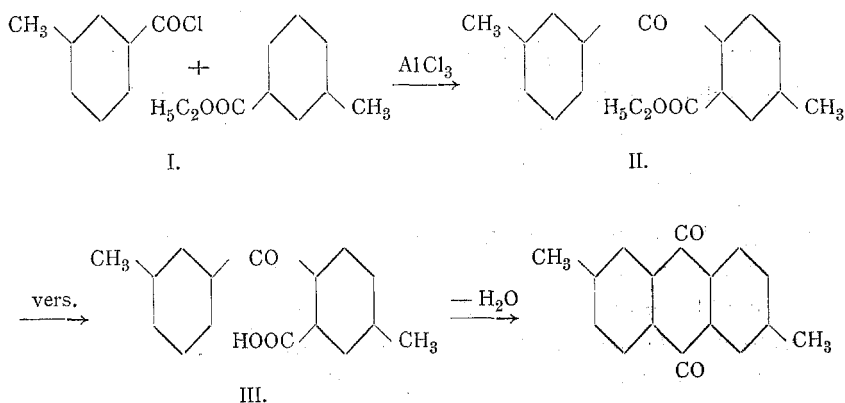
<sup>1</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 20 (1910), 433 bis 518; 21 (1910), 131 bis 144.

zu erhalten, welches ich als Ausgangspunkt zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe benützen wollte.

Dewar und Jones<sup>1</sup> haben durch Einwirkung von Nickelcarbonyl auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Dimethylantracen erhalten, dem sie die Struktur 2,6-erteilt haben.

Da mir jedoch aus später zu erörternden Gründen die Stellung der Methylgruppen nicht völlig sicher schien, benützte ich diesen auch aus anderen Gründen wenig empfehlenswerten Weg nicht, sondern suchte nach einer neuen einwandfreien Synthese des 2,6-Dimethylanthrachinons.

Zu diesem Zwecke versuchte ich, zunächst folgende Reaktionen zu verwirklichen:



Dieser Weg scheiterte an dem Versagen der Friedel-Crafts'schen Reaktion. Auch ein Versuch, *m*-Tolunitril mit *m*-Toluylsäurechlorid in Reaktion zu bringen und dadurch ein Nitril zu erhalten, das beim Verseifen die Phthaloylsäure II geben sollte, führte zu keinem besseren Resultat.

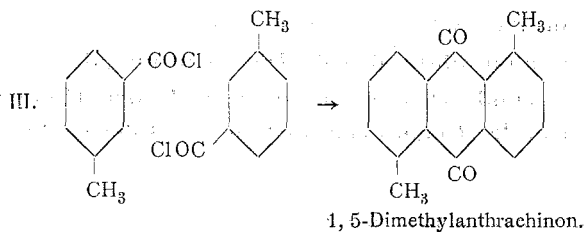
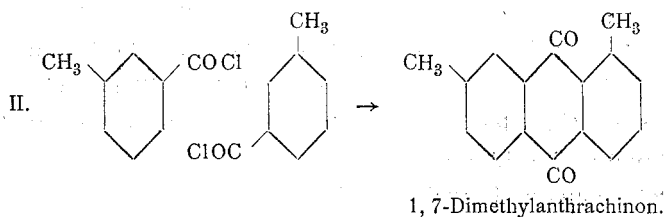
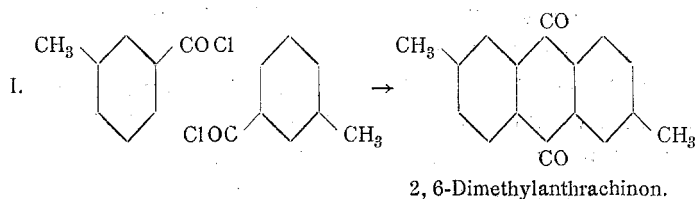
Hieraus folgt zugleich, daß *m*-Toluylsäurechlorid unter den üblichen Bedingungen der Friedel-Crafts'schen Reaktion, d. h. bei Anwendung tiefsiedender Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff und Ligroin, mit sich selbst nicht reagiert.

<sup>1</sup> J. chem. Soc., 85 (1904), 212.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylchlorid wurde von Boeseken<sup>1</sup> studiert und dabei festgestellt, daß Benzoylchlorid unterhalb 170° von Aluminiumchlorid nicht verändert wird. Trotzdem entschloß ich mich, das Verhalten von *m*-Toluylsäurechlorid gegen Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur zu untersuchen, auf Grund der Überlegung, daß die Methylgruppen die Reaktionsfähigkeit des Benzoylrestes erhöhen könnten, ähnlich wie dieses bei der *m*-Oxybenzoesäure der Fall ist, die ja bekanntlich bereits beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Anthraflavinsäure übergeht.<sup>2</sup>

Es zeigte sich, daß ein Gemisch von *m*-Toluylsäurechlorid und Aluminiumchlorid beim trockenen Erhitzen bis 140° in ziemlich befriedigender Ausbeute Dimethylanthrachinon liefert.

Die Reaktion kann im Sinne folgender Formulierungen verlaufen, von denen aber die unter I den Vorzug der größten Wahrscheinlichkeit besitzt:



<sup>1</sup> C. 1908, I, 720.

<sup>2</sup> Rosenstiehl, Bl. 29, 401, 434.

Das gebildete Dimethylanthrachinon wurde nach Entfernung des Aluminiums und eines in ziemlicher Menge entstandenen alkalilöslichen Farbstoffes im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug hierbei bis 46% der theoretisch möglichen.

Dieses Produkt besteht nun tatsächlich aus mehreren — wahrscheinlich drei — Isomeren,<sup>1</sup> von denen man das am höchsten schmelzende durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und Nitrobenzol leicht rein gewinnen kann. Der Schmelzpunkt dieses Dimethylanthrachinons liegt bei 235 bis 236°.

Die tiefer schmelzenden Isomeren, welche der Hauptmenge nach in der ersten Eisessigmutterlauge enthalten sind, kann man aus dieser mit Wasser fällen. Versuche, diese durch fraktionierte Krystallisation völlig rein zu erhalten, waren nicht von Erfolg begleitet.

Das Dimethylanthrachinon vom Schmelzpunkt 235 bis 236° wurde in einer Ausbeute von 19% der Theorie erhalten. Es liegt in diesem Körper also offenbar das Hauptprodukt der Reaktion vor, da trotz fünfmaligem Umkrystallisieren noch fast die Hälfte des überhaupt gebildeten Dimethylanthrachinons an dieser reinen Substanz gewonnen wurde.

Hieraus konnte man schließen, daß dieser Körper vermutlich das 2,6-Dimethylanthrachinon darstellt, da die zu den Methylgruppen paraständigen Stellen im Benzolkern jedenfalls für den Eintritt der Kondensation am meisten begünstigt erscheinen (vgl. Bildungsweise I).

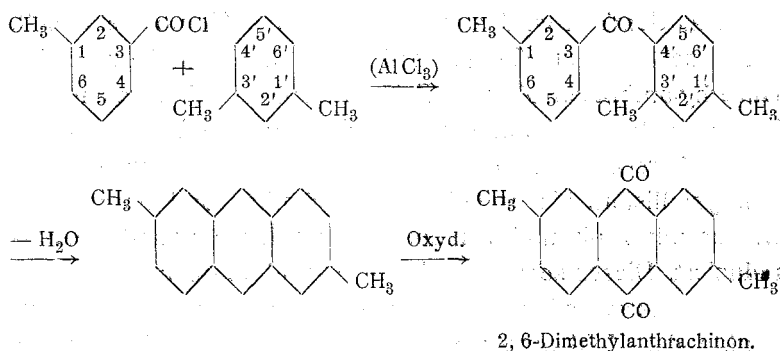
Den sicheren Beweis für diese Annahme suchte ich zunächst dadurch zu erbringen, daß ich das Dimethylanthrachinon in das entsprechende Dioxyanthrachinon überführte. Der Weg dahin führte über die Dicarbonsäure, das Säurechlorid und Säureamid. Das Amid sollte nach der Hofmann'schen Reaktion in das Diaminoanthrachinon und dieses durch Diazo-

---

<sup>1</sup> *m*-Oxybenzoesäure gibt beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure als Hauptprodukt Anthraflavinsäure (2,6-Dioxyanthrachinon) neben wenig 1,7- und 1,5-Dioxyanthrachinon. Vgl. Schunck und Römer, B., 11 (1878), 969; C. Liebermann und Boeck, B., 11 (1878), 1617.

tieren und Verkochen der Diazoverbindung in das Dioxyanthrachinon übergeführt werden. Dieses Ziel würde jedoch nicht erreicht, da es mir nicht möglich war, das erhaltene Anthrachinondicarbonsäurediamid in das Diaminoanthrachinon zu verwandeln.

Da also der Strukturbeweis auf diesem Wege gescheitert war, versuchte ich, das 2,6-Dimethylantrachinon nach folgender, zuerst von Elbs<sup>1</sup> angegebener Methode synthetisch aufzubauen:



Tatsächlich erhielt ich auf diese Weise bei ziemlich glattem Reaktionsverlauf ein Dimethylanthracen (Schmelzpunkt 243°), daraus das entsprechende Dimethylanthrachinon, und es zeigte sich, daß dieses mit dem aus Toluylsäurechlorid allein erhaltenen identisch ist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 235 bis 236°, ebenso der Mischschmelzpunkt mit dem auf dem früheren Wege dargestellten Dimethylanthrachinon.

Da der Eintritt des Toluylrestes in den Xylölkern zweifellos in *p*-Stellung zur einen und in *o*-Stellung zur anderen Methylgruppe, also entweder in 4'- oder in 6'-Stellung erfolgt, in beiden Fällen aber das gleiche Keton entstehen muß, und da ferner mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß die Kondensation zum Dimethylanthracen in der freien *p*-Stellung zur Methylgruppe (4) eintritt, so ist hiermit ein an Sicherheit

<sup>1</sup> J. pr., 33, 185 (1886).

grenzender Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht, daß in dem Dimethylanthrachinon vom Schmelzpunkt 235 bis 236° die Methylgruppen in den 2,6-Stellungen stehen.

Es fragt sich nun, wie mit dieser Tatsache die eingangs erwähnten Arbeiten von Dewar und Jones und von Lavaux in Einklang zu bringen sind.

Lavaux hat durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Gemisch von zwei Dimethylanthracenen erhalten, die er auf folgendem Wege trennt:

Das Gemisch wird zunächst mit kaltem Toluol behandelt, dann mehrmals aus Toluol umkrystallisiert und dadurch das Dimethylanthracen *A* vom Schmelzpunkt 240° erhalten. Der in den ersten Mutterlaugen von *A* enthaltene Teil wird mit Chromsäure oxydiert, das Dimethylanthrachinon aus Alkohol umkrystallisiert, bis es bei 236·5° schmilzt; und dieses dann wieder mit Zink und Ammoniak zum Dimethylanthracen *B* reduziert. Dieses schmilzt bei 244·5° und ist offenbar mit dem von mir dargestellten identisch, da nicht nur die Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe, sondern auch diejenigen der zugehörigen und auf völlig verschiedenen Wegen erhaltenen Chinone übereinstimmen.

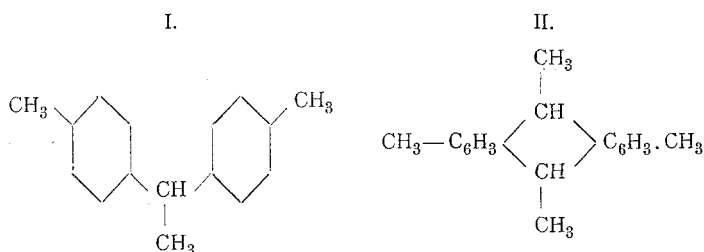
Lavaux hat nun sein Dimethylanthracen *B*, beziehungsweise dessen Derivate und ihre Abbauprodukte, sowie die bei der Reaktion vermutlich als Zwischenprodukte entstehenden Ditolylmethane sehr eingehend untersucht und kommt auf Grund seiner zahlreichen und mühsamen Versuche zu dem Schlusse, daß sein Kohlenwasserstoff nur ein 2,6- oder 2,7-Ditolylanthracen sein kann. Da jedoch ein 2,6-Dimethylanthracen vom Schmelzpunkt 215 bis 216° bereits von Dewar und Jones beschrieben war, blieb für die Struktur des Dimethylanthracens *B* von Lavaux nur die 2,7-Stellung der Methylgruppen übrig, vorausgesetzt, daß der Kohlenwasserstoff von Dewar und Jones wirklich ein 2,6-Dimethylanthracen ist.

Als weitere Stütze für die 2,7-Formel führt Lavaux die Arbeiten von Anschütz<sup>1</sup> an.

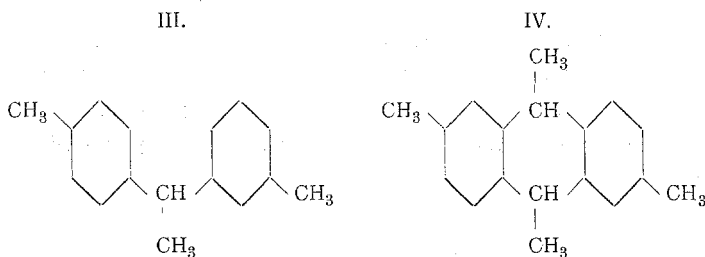
---

<sup>1</sup> A., 235 (1886), 313.

Anschütz erhielt durch Einwirkung von Äthylidenchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben *p*-Äthylmethylbenzol eine geringe Menge von unsymmetrischem *p*-Ditolyläthan (I) und »symmetrischem« Tetramethylantracenchydrür (II).

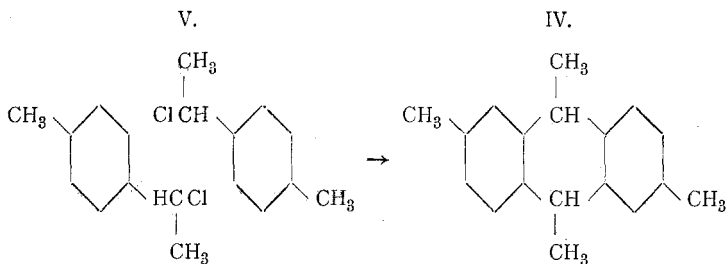


Das letztere liefert bei der Zinkstaubdestillation unter Abspaltung der an den Mesokohlenstoffatomen befindlichen Methylgruppen ein Dimethylantracen vom Schmelzpunkt 243 bis 244°, das mit dem Kohlenwasserstoff *B* von Lavaux identisch ist. Nimmt man an, daß das Tetramethylantracenchydrür (II) aus dem *p*-Ditolyläthan (I) gebildet wird, so können die in den Benzolkernen befindlichen Methylgruppen allerdings nur in den 2,7-Stellungen sein. Es könnte aber ebensogut, analog wie bei der Einwirkung von Methylenchlorid auf Toluol *m-p*-Ditolylmethan durch Lavaux nachgewiesen wurde, hier ein *m-p*-Ditolyläthan (III) entstanden sein, welches deshalb nicht gefaßt wurde, weil es sich sofort mit einer zweiten Molekel Äthylidenchlorid zu 2,6,9,10-Tetramethylantracenchydrür (IV) kondensiert.



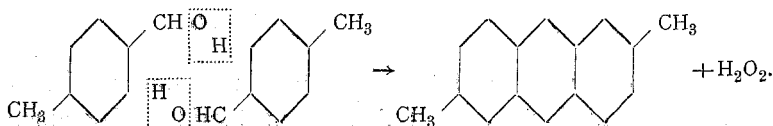
Und noch wahrscheinlicher erscheint mir, daß das Äthylidenchlorid mit Toluol durch Aluminiumchlorid in folgenden

zwei Phasen kondensiert worden sei, deren erste zum *p*-Methylchloroäthylbenzol (V), die zweite von diesem wiederum zum 2,6,9,10-Tetramethylantracenyhydrür führt:



Da demnach der zweite Grund Lavaux's nicht zwingend ist, sondern ebensogut die Erklärung für die Bildung von 2,6-Dimethylantracen zuläßt, bleibt für die 2,7-Formel nur der bereits oben erwähnte Umstand maßgebend, daß Dewar und Jones ein vermeintliches 2,6-Dimethylantracen beschrieben haben, welches bei 215 bis 216° schmilzt, also von dem unserigen verschieden ist. Es ist deswegen nötig, im folgenden auf die Mitteilung dieser beiden Autoren etwas näher einzugehen:

Dewar und Jones ließen Nickelcarbonyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken. Sie erhielten dabei aus Benzol Benzaldehyd und Anthracen, aus Toluol *p*-Tolualdehyd und Dimethylantracen, und zwar entstand bei gewöhnlicher Temperatur ausschließlich Aldehyd, während bei einer Reaktionstemperatur von 100° wenig Aldehyd und vorwiegend Anthracen gefunden wurde. Dewar und Jones schließen hieraus, daß der Aldehyd als Zwischenprodukt entstehe und unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd in Anthracen übergehe. Die Bildung des Dimethylantracens wäre demnach folgendermaßen zu formulieren:





Auf diesem Wege könnte freilich nur 2,6-Dimethylantracen entstehen.

Um ihre Hypothese zu stützen, versuchten Dewar und Jones, vom Benzaldehyd — dem vermeintlichen Zwischenprodukt — ausgehend, Anthracen zu erhalten. Die Versuche ergaben jedoch negative Resultate:

1. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Aluminiumchlorid allein oder bei Gegenwart von Benzol entsteht Benzoesäure und ein Körper vom Schmelzpunkt  $90^{\circ}$ .

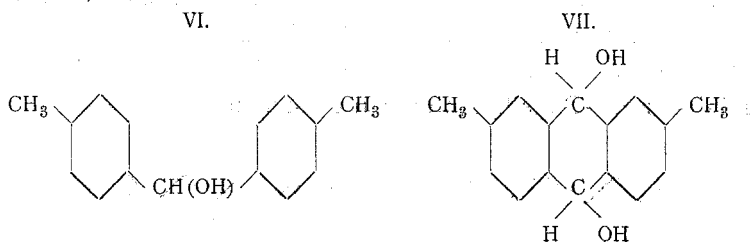
2. Benzaldehyd mit Aluminiumchlorid und Zinkstaub gibt Benzoin.

3. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Aluminiumchlorid und metallischem Nickel auf  $100^{\circ}$  wird Nickelchlorid und Benzoesäure gebildet und ein Teil des Ausgangsproduktes unverändert zurückerhalten. In allen Fällen wurde keine Spur von Anthracen aufgefunden.

Demnach ist der Schluß von Dewar und Jones, daß ihr Kohlenwasserstoff nur das 2,6-Dimethylantracen sein könne, keineswegs einwandfrei<sup>1</sup> und damit auch der Schluß von Lavaux auf die 2,7-Formel seines Isomeren nicht zwingend.

In folgender Tabelle sind die in der Literatur als Dimethylantracene beschriebenen Körper zusammengestellt, wobei diejenigen, welche nach ihrer Bildungsweise voraussichtlich beide Methylgruppen in einem Benzolkern enthalten, nicht berücksichtigt sind.

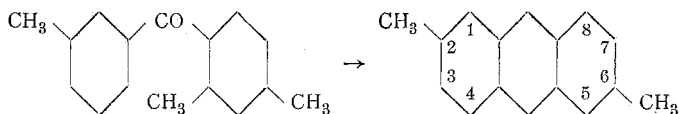
<sup>1</sup> Meine Ansicht geht dahin, daß der Kohlenwasserstoff von Dewar und Jones ebenso gut wie nach der Auffassung dieser Autoren über das *p*-Dimethylbenzhydrol (VI) und weiter das 2,7-Dimethyl-9, 10-dioxyanthracenhydrür (VII) entstanden,



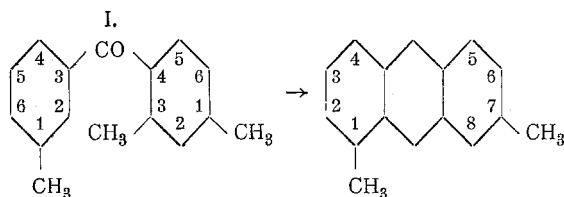
also 2,7-Dimethylantracen sein könne.

		Darstellungsweise	Dimethyl-anthracen	Chinon
1	Friedel und Crafts	Toluol + $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$	Schmelzpunkt: 231—232°	Schmelzpunkt: 160°
2	Elbs und Wittich	Toluol + $\text{CHCl}_3 + \text{AlCl}_3$	215—216°	161—162°
3	Dewar und Jones	Toluol + $(\text{CO})_4\text{Ni} + \text{AlCl}_3$	215—216°	159—160°
4	Anschütz	Toluol + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_4 + \text{AlCl}_3$	225°	156°
5	Anschütz und Immendorf	Toluol + $\text{AlCl}_3$	225°	156°
6	Zinke und Wachendorf	Aus Steinkohlenteer	224—225°	155°
7	Friedel und Crafts	Toluol + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$	225—227°	165°
8	Friedel und Crafts	Xylylchlorid + $\text{AlCl}_3$	225—227°	165°
9	Lavaux	Toluol + $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$	Gemisch von A+B: 225° A: 240° B: 244·5°	— 169° 236·5°
10	Anschütz	Toluol + $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 + \text{AlCl}_3$	243—244°	236°
11	Seer und Stanka	Aus <i>m</i> -Xylyltolylketon	243°	235—236°
12	Seer	Aus <i>m</i> -Tolylsäurechlorid + $\text{AlCl}_3$	—	235—236°

Schlußfolgerung. Die Tabelle zeigt, daß die Körper 9B, 10, 11 und 12 identisch sind. Lavaux hat für das Dimethylantracen vom Schmelzpunkt 244·5° nachgewiesen, daß die Methylgruppen nur in 2,7- oder 2,6-Stellung sein können. Aus dem von mir dargestellten *m*-Xylyltolylketon kann aber nur 1,7- oder 2,6-Dimethylantracen entstehen:

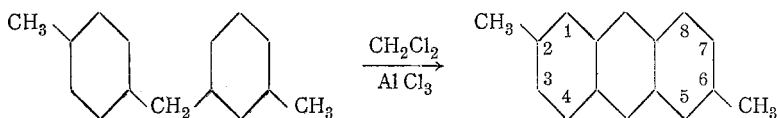


oder



Damit ist die 2,6-Formel einwandfrei bewiesen.

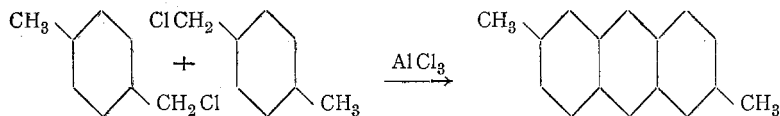
Mit dieser Tatsache stimmt gut überein, daß Lavaux unter den Einwirkungsprodukten von Methylenchlorid auf Toluol das *m-p*-Ditolylmethan aufgefunden hat. Dieses kann bei weiterer Kondensation mit Methylenchlorid unter gleichzeitiger Oxydation durch das Aluminiumchlorid 2,6-Dimethylantracen liefern:



Dagegen wurde *p-p*-Ditolylmethan, welches der Bildung von 2,7-Dimethylantracen zugrunde liegen müßte, unter den Reaktionsprodukten nicht aufgefunden.

Auch auf dem von Anschütz beschriebenen Wege aus Toluol und Äthylidenchlorid läßt sich die Bildung des 2,6-Dimethylantracens — wie bereits früher ausgeführt wurde — zwanglos erklären.

Diese Erklärung läßt sich auch neben der soeben angeführten auf die Bildung des 2,6-Dimethylantracens von Lavaux aus Toluol und Methylenchlorid anwenden. Als Zwischenprodukt entstünde hierbei *p*-Methylbenzylchlorid:



Lavaux hat nachgewiesen, daß die Körper 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 der Tabelle nicht einheitlich, sondern Gemische von 1,6- oder 1,7- und 2,7-Dimethylantracen sind.<sup>1</sup>

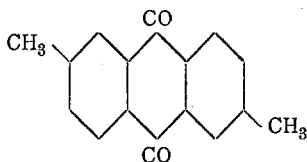
<sup>1</sup> C., 1908, I, 1184.

Dasselbe gilt wahrscheinlich von dem Kohlenwasserstoff 3 von Dewar und Jones (vgl. den Schmelzpunkt des Chinons).

Nachdem der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt  $244^{\circ}$  (Tabelle, 9 B, 10, 11) als 2,6-Dimethylantracen erkannt wurde, ist die Mitteilung von Lavaux dahin richtigzustellen, daß die Körper 1 bis 8 Gemische von 1,6- oder 1,7- und 2,6-Dimethylantracen darstellen.

Somit ist nur noch der Nachweis zu erbringen, ob die Verbindung 9 A ein 1,6- oder 1,7-Dimethylantracen ist. Mit dieser Frage werde ich mich nicht weiter befassen, da sie in das Arbeitsgebiet des Herrn Lavaux fällt und ich, wie schon erwähnt wurde, das 2,6-Dimethylanthrachinon nur aus dem Grunde dargestellt habe, weil ich es als Ausgangsprodukt für eine andere Synthese verwenden wollte.

### I. Synthese von 2,6-Dimethylanthrachinon aus *m*-Toluylsäurechlorid.



30 g *m*-Toluylsäurechlorid<sup>1</sup> werden mit 120 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben in ein auf  $80^{\circ}$  vorgewärmtes Ölbad gebracht. Hierauf wird die Temperatur des Bades im Verlaufe von 2 Stunden auf  $130^{\circ}$  gesteigert und dann noch 16 Stunden zwischen  $130$  und  $140^{\circ}$  gehalten. Die Reaktion gibt sich durch lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung zu erkennen. Das Aluminiumchlorid löst sich anfangs zum größten Teil auf, später wird die Lösung zähflüssig, um zum Schluß in eine halb feste Schmiere überzugehen, die beim Erkalten völlig zu einem steinharten Kuchen erstarrt. Dieser wird durch allmähliches Zugabe von Wasser zersetzt, wobei unter lebhafter Wärme-

<sup>1</sup> Dargestellt nach Klages, B., 32, 1560.

entwicklung ein Teil der zurückgebildeten Toluylsäure durch Wasserdämpfe fortgetragen wird.

Wenn die Zersetzung zum Schlusse träge verläuft, so wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis die letzten harten Brocken vollständig zerfallen sind. Hierauf wird filtriert, gut ausgewaschen und der Rückstand zur Entfernung eines in ziemlich erheblicher Menge entstandenen Nebenproduktes mehrmals mit warmer verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der violett gefärbte, in Natronlauge unlösliche Teil wird im Vakuum aus einer weithalsigen Retorte destilliert, wobei das Dimethylantrachinon übergeht. Ausbeute 44 bis 46% der Theorie.

Bei der Darstellung kleinerer Mengen empfiehlt es sich, das Rohprodukt im Vakuum zu sublimieren, wodurch man das Dimethylantrachinon in schönen gelben Nadeln erhält, während das Destillationsprodukt durch Verunreinigung dunkel gefärbt ist. Für die Analyse wurde die Substanz sublimiert und dann einmal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 224 bis 230°.

0.1225 g Substanz: 0.3650 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> = 236
C .....	81.26	81.36
H .....	5.20	5.09

Ein Dimethylantrachinon vom konstanten Schmelzpunkt 235 bis 236° erhält man, wenn man das sublimierte Produkt (falls destilliert wurde, unter Zusatz von Tierkohle) zweimal aus Eisessig und weiter dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Von diesen Isomeren wurden erhalten aus 115 g *m*-Toluylsäurechlorid 16.8 g Dimethylantrachinon, d. i. 19% der Theorie.

Das 2,6-Dimethylantrachinon ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol. Es krystallisiert in gelben Nadeln. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist hellrot. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine durchsichtige rote Lösung wie beim Anthrachinon.

## Analyse:

0·0847 g Substanz: 0·2522 g CO<sub>2</sub>, 0·0376 g H<sub>2</sub>O.

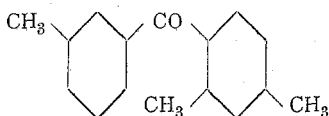
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> = 236
C .....	81·22	81·36
H .....	4·97	5·09

## II. Synthese von 2,6-Dimethylanthrachinon aus *m*-Xylyltolyketon.

(Mitbearbeitet von A. Stanka.)

### *m*-Xylyltolyketon.



20 g *m*-Toluylsäurechlorid und 30 g *m*-Xylol werden mit 300 g Schwefelkohlenstoff vermischt und 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Dieses Gemenge wird bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung (zirka 7 Stunden) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird zu der Flüssigkeit allmählich unter Kühlung mit fließendem Wasser stark verdünnte Salzsäure gegeben. Schwefelkohlenstoff und unverändertes Xylol werden hierauf mit Wasserdampf abgetrieben. Der wässrige Rückstand wird mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird fraktioniert, wobei von 310 bis 320° die Hauptmenge übergeht. Dieser Anteil wird nochmals fraktioniert und der zwischen 315 und 320° übergehende Teil gesondert aufgefangen. Das so gewonnene *m*-Xylyltolyketon ist eine dickflüssige dunkelrotbraune Masse.

## Analyse:

0·1525 g Substanz: 0·4723 g CO<sub>2</sub>, 0·0958 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O = 224 \cdot 1$
C .....	84·47	85·67
H .....	7·03	7·19

Auf eine vollständige Reinigung des Ketons haben wir verzichtet, da es einen genügenden Reinheitsgrad besaß, um in Dimethylantracen verwandelt zu werden.

### 2, 6-Dimethylantracen aus *m*-Xylyltolylketon.



*m*-Xylyltolylketon wird in einem Kölbchen zirka 5 Tage lang zu gelindem Sieden erhitzt, bis sich in einem auf dem Kolben befindlichen umgebogenen Glasröhrchen keine Wassertropfen mehr kondensieren. Die nach dem Erkalten schwarze harzartige Masse wird gepulvert und aus einem Fraktionierkolben mit weitem Ansatzrohr destilliert. Das beim Erkalten sofort zu einer rotgelben Masse erstarrende Destillat wird zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das 2, 6-Dimethylantracen scheidet sich in silberglänzenden Blättchen aus, die bei 243° schmelzen. Die Lösung zeigt stark bläuliche Fluoreszenz.

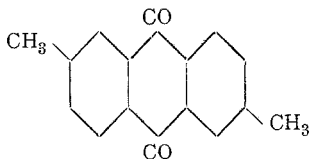
Analyse:

0·0831g Substanz: 0·2829 g CO<sub>2</sub>, 0·0488 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14} = 206 \cdot 1$
C .....	92·85	93·16
H .....	6·57	6·84

### 2, 6-Dimethylanthrachinon.



Das 2, 6-Dimethylantracen wird in Eisessig gelöst und die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst,

auf dem Wasserbade allmählich zugegeben. Dann wird weiter 10 bis 12 Stunden erhitzt, bis die Farbe der Lösung grün geworden ist. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich das Reaktionsprodukt in voluminösen Flocken aus. Diese werden abfiltriert und auf dem Filter zur Entfernung von etwa beigemengter Carbonsäure so lange mit verdünnter Sodalösung gewaschen, bis das Filtrat beim Ansäuern keine Trübung mehr zeigt. Der Rückstand wird aus Eisessig und Nitrobenzol umkrystallisiert.

Gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 235 bis 236°.

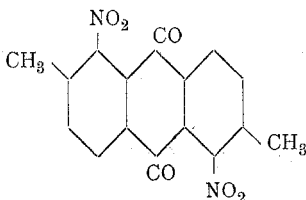
Analyse:

0·0796 g Substanz: 0·2374 g CO<sub>2</sub>, 0·0387 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> = 236·1
C .....	81·34	81·36
H .....	5·44	5·09

### III. Derivate des 2,6-Dimethylanthrachinons.

#### 1,5-Dinitro-2,6-dimethylanthrachinon.



3 g 2,6-Dimethylanthrachinon werden in 210 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und allmählich bei Zimmertemperatur 2·7 g gepulvertes Kaliumnitrat zugegeben. Es fällt sofort ein orangegelber Körper aus, der sich nach und nach in einen hellgelben verwandelt. Nachdem aller Salpeter eingetragen ist, wird das Kölbchen mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und 24 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen. Darauf wird zur Beendigung der Reaktion noch 45 Minuten auf 90 bis 95° erhitzt und die Schwefelsäure dann mitsamt dem teilweise ausgeschiedenen Nitrokörper in kaltes Wasser eingetragen. Die Suspension wird zwecks besseren



Filtrierens kurze Zeit zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Da der Nitrokörper sich schlecht auswaschen läßt, wird zur Entfernung der Schwefelsäure nochmals mit einer neuen Menge Wasser gekocht, filtriert und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert.

Beim Verschmelzen des Nitrokörpers mit alkoholischem Kali entsteht ein violetter Körper, der aus braunroter Küpe ungebeizte Baumwolle schwach violett anfärbt.

Beim trockenen Erhitzen auf 350 bis 400° entsteht ein brauner Küpenfarbstoff.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt unter Feuererscheinung und Entwicklung roter Dämpfe plötzliche Zersetzung ein.

Der Nitrokörper zeigt gegen schmelzende Alkalien und beim Erhitzen für sich ein ganz ähnliches Verhalten wie das 1-Nitro-2-methylantrachinon.<sup>1</sup>

Hieraus sowie aus dem Umstande, daß 2-Methylantrachinon beim Nitrieren 1-Nitro-2-methylantrachinon liefert, kann man schließen, daß der Eintritt der Nitrogruppen in den 1,5-Stellungen erfolgt ist.

Das 1,5-Dinitro-2,6-dimethylantrachinon ist sehr schwer löslich in Eisessig und krystallisiert aus dieser Lösung in farblosen mikroskopischen Nadelchen. In Nitrobenzol ist es leichter löslich, man erhält daraus schwach fleischfarbene Nadeln. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Erwärmen schwer löslich, mit gelber Farbe. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt es eine leuchtendrote Hydrochinonlösung.

Für die Analyse I wurde die Substanz einmal, für Analyse II zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

I. 0·2819 g Substanz: 21·7 cm<sup>3</sup> N (25°, 733 mm).

II. 0·2021 g Substanz: 15·3 cm<sup>3</sup> N (20°, 735 mm).

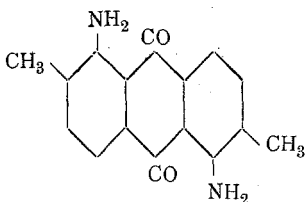
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> = 326
N .....	8·50	8·53	8·59

<sup>1</sup> Das 1-Nitro-2-methylantrachinon wurde von R. Scholl näher untersucht. Die Resultate sind noch nicht veröffentlicht.

Die Ausbeute betrug nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol 72% der Theorie.

### 1, 5-Diamino-2, 6-dimethylantrachinon.



Zur Darstellung des Diaminokörpers empfiehlt es sich, das rohe Dinitrodimethylantrachinon anzuwenden, da der kristallisierte Nitrokörper schwer vollständig reduziert wird.

5 g amorphes 1,5-Dinitro-2,6-dimethylantrachinon werden in 150  $cm^3$  Wasser suspendiert, dann 50 g einer durch Sättigen von 25prozentiger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Natriumsulphydratlösung und 50 g 25prozentiger Natronlauge zugegeben, an der Turbine allmählich zum Sieden erhitzt und zirka 3 Stunden in der Siedehitze turbinirt, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird. Die Farbe des suspendierten Körpers geht dabei allmählich über Braun nach Dunkelrot.

Nach dem Erkalten wird das rohe 1,5-Diamino-2,6-dimethylantrachinon abfiltriert und auf dem Filter mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos durchgeht. Ausbeute: 4.2 g.

Aus Eisessig erhält man lange dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 255 bis 256°

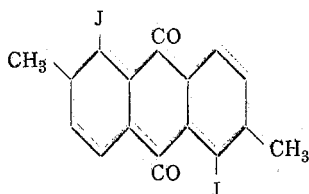
#### Analyse:

0.1060 g Substanz: 0.2795 g  $CO_2$ , 0.0521 g  $H_2O$ .

0.1507 g Substanz: 14.3  $cm^3$  N (22°, 729 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2 = 266$
C .....	71.91	72.18
H .....	5.50	5.26
N .....	10.53	10.52

**1, 5-Dijod-2, 6-dimethylanthrachinon.**

1 g 1,5-Diamino-2,6-dimethylanthrachinon wird in feingepulverter Form unter Turbinieren in 40  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Zu der gelben, etwas trüben Lösung werden zunächst tropfenweise 40  $cm^3$  Wasser und dann ohne Kühlung eine Lösung von 0.6 g Natriumnitrit in 10  $cm^3$  Wasser zugegeben. Zur vollständigen Beendigung der Reaktion wird noch 20 Minuten turbiniert. Dann wird von einer geringen Trübung abfiltriert und die gelbe Diazoniumlösung mit einer Lösung von 4 g Jodkalium in 20  $cm^3$  Wasser versetzt, wobei das Diazoniumjodid in braunen Flocken ausfällt.

Am nächsten Tag wird zur vollständigen Zersetzung desselben noch einige Zeit mit Wasserdampf gekocht, der gelbe Jodkörper abfiltriert und auf dem Filter mit Wasser gewaschen.

Ausbeute quantitativ. In Eisessig ist der Jodkörper schwer löslich und krystallisiert aus der Lösung in Form feiner orangefarbener Nadelchen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigen dieselben den Schmelzpunkt 273°.

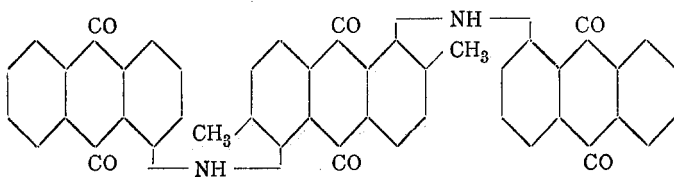
Analyse:

0.1346 g Substanz; 0.1277 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2J_2 = 488$
J .....	51.28	52.05

## 2, 6-Dimethyl-1, 5-dianthrachinonylaminoanthrachinon.<sup>1</sup>



1 g 1, 5-Diamino-2, 6-dimethylantrachinon, 3 g 1-Jod-antrachinon, 3 g wasserfreies Natriumacetat und 0·5 g Kupferchlorür werden in 60 g Nitrobenzol 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich der gebildete Farbstoff schon bei geringer Abkühlung krystallinisch aus. Nachdem das Reaktionsgemisch ungefähr auf 50° abgekühlt ist, wird filtriert und auf dem Filter zunächst mit Alkohol und Äther, dann mit Wasser, mit verdünnter Salzsäure und schließlich wieder mit Alkohol und Äther gewaschen.

Der Farbstoff ist in Nitrobenzol sehr schwer löslich, etwas leichter löslich in Chinolin und krystallisiert in feinen Nadelchen von leuchtend roter Farbe.

Für die Analyse wurde zweimal aus Chinolin umkrystallisiert.

### Analyse:

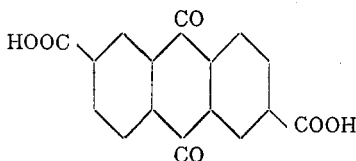
0·1800 g Substanz: 6·6 cm<sup>3</sup> N (24°, 738 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>44</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> = 678
N .....	4·09	4·13

Mit alkalischem Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine dunkelbraune Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwarzbraun anfärbt. An der Luft oxydiert sich die Farbe zu einem rotstichigen Braun. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grüner Farbe.

<sup>1</sup> Vgl. D. R. P. 184905 (Badische Anilin- und Sodafabrik).

**Anthrachinon-2, 6-dicarbonsäure.<sup>1</sup>**

Die Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure kann man erhalten durch Oxydation von 2,6-Dimethylantrachinon mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·1) nach den Vorschriften von Elbs.<sup>2</sup>

Zur Darstellung größerer Mengen der Säure ist es jedoch zweckmäßiger, Chromsäure als Oxydationsmittel anzuwenden. 2 g 2,6-Dimethylantrachinon werden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst. Nach Zusatz von Chromsäure im Überschuß wird die Lösung zirka 60 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Carbonensäure abfiltriert und zur Entfernung von anhaftenden Chromverbindungen mit angesäuertem Wasser ausgekocht. Hierauf wird die Säure in Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die rohe Säure gab folgende Verbrennungswerte:

0·0658 g Substanz: 0·1564 g CO<sub>2</sub>, 0·0164 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> = 296·1
C .....	64·83	64·84
H .....	2·79	2·72

Da die Versuche, die rohe Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure aus organischen Lösungsmitteln umzukristallisieren, erfolglos verliefen, haben wir zur Reinigung das Calciumsalz der Säure dargestellt. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes wird mit einer Calciumchloridlösung versetzt, wobei das Calciumsalz in nadelförmigen mikroskopischen Kryställchen ausfällt.

<sup>1</sup> Die folgenden Körper wurden experimentell von A. Stanka bearbeitet.

<sup>2</sup> J. pr. (2), 48 (1890).

Analyse:

0.486 g Substanz: 0.0810 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O_6Ca = 334$
Ca .....	11.90	11.98

Aus dem Calciumsalz wurde die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt.

Für die Analyse II war das Calciumsalz vorher zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

I. 0.0854 g Substanz: 0.2039 g  $CO_2$ , 0.0236 g  $H_2O$ .

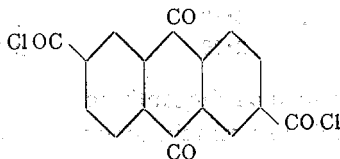
II. 0.0701 g Substanz: 0.1676 g  $CO_2$ , 0.0160 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8O_6 = 296.1$
	I	II	
C .....	65.12	65.20	64.84
H .....	3.09	2.56	2.72

Die Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure ist außerordentlich schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb  $400^\circ$ . Diese Eigenschaften stimmen überein mit den Angaben von Lavaux,<sup>1</sup> der die Säure bereits durch Oxydation seines Dimethylantracens B erhalten hat.

### Anthrachinon-2,6-dicarbonsäurechlorid.



Die Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 100 bis  $110^\circ$  erwärmt. Nachdem sich die Masse verflüssigt hat, wird das gebildete

<sup>1</sup> Ann. Chim. Phys. [8], 139, (1910). Lavaux erhielt aus seiner Dicarbonsäure durch Kalischmelze Iso- und Terephthalsäure. Diese können aus Anthra-

Phosphoroxychlorid abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung der letzten Mengen Pentachlorid und Oxychlorid mit Wasser angerieben. Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das gegen Wasser recht beständige Säurechlorid krystallisiert aus Benzol in schönen schwachgelben Nadeln, welche bei 197 bis 198° schmelzen.

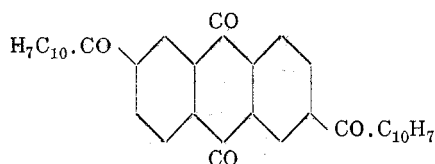
Analyse:

0·0716 g Substanz: 0·0624 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

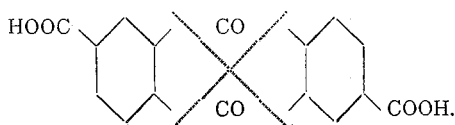
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O_4Cl_2 = 333$
Cl .....	21·54	21·29

### 2, 6-Di-[ $\alpha$ -naphthoyl]-anthrachinon.



1 g Anthrachinon-2,6-dicarbonsäurechlorid und 1 g Naphthalin werden in Nitrobenzol gelöst und zu der Lösung 1·5 g Aluminiumchlorid zugefügt. Hierauf wird das Kölbchen mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und 20 Stunden auf 75 bis 80° erwärmt. Die braune Lösung wird mit Wasser versetzt, worauf das Lösungsmittel sowie etwa unverändertes Naphthalin mit Wasserdampf entfernt wird. Der von der Flüssigkeit getrennte feste Rückstand wird zur Entfernung etwa beigemengter Carbonsäure mit warmem Ammoniak ausgezogen und das Ungelöste mehrmals mit siedendem Alkohol extrahiert. Beim Einengen der Alkohollösungen scheidet sich das Keton in dunkelbraunen mikroskopischen Nadelchen aus. Schmelzpunkt 183 bis 185°.

chionon-2, 6-dicarbonsäure durch Aufspaltung des Moleküls im folgenden Sinne entstanden sein:



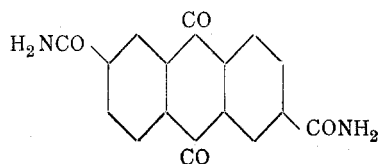
## Analyse:

0·0682 g Substanz: 0·2083 g CO<sub>2</sub>, 0·0225 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>36</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> = 516
C .....	83·30	83·70
H .....	4·03	3·90

## Anthrachinon-2,6-dicarbonsäurediamid.



0·5 g amorphe Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure werden mit 2 g Phosphorpentachlorid zusammengerieben und hierauf in 6 cm<sup>3</sup> Benzol suspendiert. Das Kölbchen wird mit einem Rückflußkühler verbunden, der zum Ausschluß von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist. Nachdem man 10 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt hat, wird die Lösung des Säurechlorides abgekühlt und unter Eiskühlung so lange alkoholische Ammoniaklösung zugegeben, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Der Niederschlag wird abgesaugt und neuerdings in wässriger Ammoniaklösung suspendiert. Nach einstündigem Stehen wird das Säureamid abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Aus Eisessig erhält man kleine, zu Drusen vereinigte mikroskopische Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben liegt oberhalb 370°.

## Analyse:

0·0725 g Substanz: 0·1732 g CO<sub>2</sub>, 0·0239 g H<sub>2</sub>O.

0·085 g Substanz: 7·4 cm<sup>3</sup> N (20°, 732 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> = 294
C .....	65·15	65·28
H .....	3·69	3·43
N .....	9·63	9·52