

356. W. Scharwin und Kusnezof: Ueber Condensation von Anthrachinon mit Phenolen.

(Eingegangen am 13. Juni 1903.)

Phenolanthrachinon.

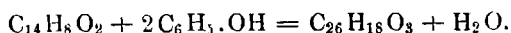
Das Anthrachinon lässt sich unter Wasseraustritt mit gewöhnlichem Phenol condensiren. Diese Reaction haben wir auf folgende Weise durchgeführt. In einem zugeschmolzenen Rohr wurde ein inniges Gemisch von je 20 g fein pulverisirtem Anthrachinon und Phenol mit 25 g Zinntetrachlorid etwa 6—7 Stdn. auf 140° erhitzt. Man kocht dann die braun gefärbte Masse oft mit Wasser aus, behandelt den Rückstand mit verdünntem Alkali und filtrirt die alkalische Flüssigkeit vom unveränderten Anthrachinon ab. Beim Neutralisiren erhält man schliesslich das Condensationsproduct in Gestalt von gelblichgrauen Flocken.

Diese Substanz ist aber noch sehr unrein, und ihre Reinigung ist ziemlich langwierig. Dieselbe gelingt am schnellsten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Die erste alkoholische Lösung besitzt eine dunkelbraune Farbe, und sogar nach der dritten und vierten Krystallisation giebt die anscheinend farblose Substanz noch intensiv gelb gefärbte Lösungen. Um das Phenolanthrachinon ganz rein darzustellen, sind im besten Falle sechs oder sieben Krystallisationen erforderlich.

Das Phenolanthrachinon bildet kleine, farblose Nadeln, die unter dem Mikroskop als sehr gut ausgebildete, lange, flache, beiderseits symmetrisch zugespitzte Prismen erscheinen. Die Substanz schmilzt unter Braunfärbung bei 308—309°, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkalien, in Alkohol, in heissem Eisessig, Phenol und Naphtalin, schwieriger in Aether, sehr wenig in kochendem Benzol und garnicht in Ligroin.

Interessant ist das Verhalten des Phenolanthrachinons zur concentrirten Schwefelsäure. Es löst sich darin mit rein gelber Farbe, die aber beim Erwärmen in ein schönes Rothviolet übergeht. Die Reaction ist äusserst empfindlich und eignet sich zum Nachweis von Phenolanthrachinon, weil schon die geringsten Spuren der Substanz eine sehr intensive Färbung geben.

Die beschriebene Condensation vollzieht sich unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung:



Die Analyse des erhaltenen Productes stimmt mit der Formel $C_{26}H_{18}O_3$ vollkommen überein.

0.15029 g Sbst.: 0.4550 g CO₂, 0.06565 g H₂O.
 C₂₆H₁₈O₃. Ber. C 82.53, H 4.80.
 Gef. » 82.58, » 4.88¹⁾.

Spaltung des Phenolanthrachinons.

Das Phenolanthrachinon lässt sich sehr leicht wieder durch einfaches Erhitzen in Anthrachinon und Phenol spalten. Am zweckmässigsten wird die Spaltung in folgender Weise vorgenommen. Etwa 0.2 g der Substanz bringt man in einem Porzellanschiffchen in ein etwa $\frac{1}{2}$ m langes, einerseits ausgezogenes Verbrennungsrohr, dessen andere Oeffnung mit einem Korkpfropfen verschlossen wird; durch den Kork geht ein Capillarröhrchen, welches wie bei der Vacuumdestillation mit Hilfe eines Kautschukschlauches verschlossen werden kann. Man evacuirt dann das Rohr und stellt den Schraubenquetschhahn so ein, dass der Luftdruck auf etwa 15—18 mm stehen bleibt. Wenn man jetzt etwa 15 cm unter dem Schiffchen eine flache Gasflamme stellt, so fängt die Substanz an, sich nach einiger Zeit zu spalten. Das Anthrachinon sublimirt dabei in der Nähe des Schiffchens in schönen, gelben Nadeln, das Phenol scheidet sich etwas weiter ebenfalls krystallinisch ab.

Die Spaltung vollzieht sich augenscheinlich unter Aufnahme von Wasser, das bei der theilweise tiefer gehenden Zersetzung der Substanz durch die stattfindende trockne Destillation gebildet wird.

Das Phenolanthrachinon enthält zwei Hydroxylgruppen, die sich acetyliren und benzoyliren lassen.

Diacetyl-Phenolanthrachinon

wird nach der allgemeinen Methode von Einhorn dargestellt. Man löst 2 g Phenolanthrachinon in 20 g Pyridin und fügt unter Abkühlen 1.4 g Acetylchlorid hinzu. Nach etwa 2-stündigem Stehen tropft man das Reactionsgemisch in kalte, verdünnte Schwefelsäure, wobei das Acetylierungsproduct in Gestalt eines gelblichen Niederschlages ausfällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper ganz rein. Das Diacetyl-Phenolanthrachinon stellt farblose, seidenglanzende Nadeln dar, die bei 244° schmelzen, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind. In Alkalien löst sich das Product nicht, wird aber beim Erhitzen mit concentrirten Laugen und Säuren verseift, wobei wieder das unveränderte Phenolanthrachinon entsteht.

0.1515 g Sbst.: 0.4313 g CO₂, 0.0685 g H₂O.
 C₃₀H₂₂O₅. Ber. C 77.90, H 4.80.
 Gef. » 77.64, » 5.06.

¹⁾ Diese Analyse hat Hr. Stud. Zurinof ausgeführt.

Dibenzoyl-Phenolanthrachinon

stellt man in derselben Weise wie das Diacetylderivat dar, nur lässt man das Gemisch über Nacht stehen. Das abgeschiedene Reactionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol gereinigt; beim Erkalten der Lösungen scheidet sich das Dibenzoyl-Phenolanthrachinon in Gestalt von farblosen, glänzenden Blättchen ab, die bei 224–225° schmelzen und in heissem Alkohol und Eisessig leicht löslich sind.

Bei der Analyse ergaben:

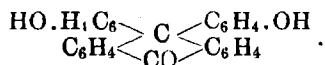
0.2868 g Sbst.: 0.8579 g CO₂, 0.1196 g H₂O. — 0.3012 g Sbst.: 0.9033 g CO₂.

C₄₀H₂₆O₅. Ber. C 81.88, H 4.47.

Gef. » 81.56, 81.81, » 4.67.

Die Substanz löst sich nicht in Alkalien, wird aber beim Kochen mit concentrirten Laugen und Säuren verseift. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich Dibenzoyl- sowie Diacetyl-Derivate mit blassgelber Farbe, die aber beim Erwärmen in Rothviolet übergeht, weil dabei zuerst das freie Phenolanthrachinon gebildet wird.

Die Structur des Phenolanthrachinons ist aller Wahrscheinlichkeit nach wie folgt anzunehmen:



Es ist demnach dem Phenolphtaleïn analog, löst sich aber farblos in Alkalien, weil dabei keine solche Structurveränderung, wie sie gewöhnlich beim Phenolphtaleïn angenommen wird, eintreten kann.

Resorcinanthrachinon¹⁾.

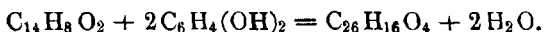
Die Darstellung des Resorcinanthrachinons geschah in folgender Weise. Ein inniges Gemisch von 20 g Anthrachinon mit 22 g Resorcin erhitzt man in einem Thongefäss (Salbenbüchse) im Oelbade auf etwa 180° und trägt dann in die geschmolzene Masse allmählich 7 g pulverisirtes Chlorzink ein. Beim Steigen der Temperatur auf 190° fängt die Masse an zu schäumen; die Hauptreaction vollzieht sich etwa bei 200°. Man fährt mit Erhitzen so lange fort, bis die Masse beinahe fest wird, wozu gewöhnlich 6 Stunden erforderlich sind. Die Temperatur lässt man dabei 210° nicht übersteigen. Das erkaltete, harte Reactionsproduct wurde pulverisirt und zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mehrmals mit Wasser ausgekocht und schliesslich mit verdünnter Natronlauge behandelt. Die alkalische Lösung filtrirt man

¹⁾ Diese Substanz ist vielleicht mit der im D. R.-P. 108836 vom 8. December 1898 von Deichler beschriebenen identisch.

von unverändertem Anthrachinon ab, säuert an und bekommt dabei das Resorcinanthrachinon in Gestalt von dunkelbraunen Flocken. Es gelang uns nicht, die Substanz zur Krystallisation zu bringen, und wir konnten dieselbe nur durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Filtriren der Lösung und Ausfällen mit Wasser reinigen.

Das Resorcinanthrachinon bildet ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, das in Alkalien, in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, schwerer in Aether und Chloroform, äusserst schwierig in Benzol und garnicht in Ligroin löslich ist. In Wasser ist die Substanz auch etwas löslich; durch Gegenwart von Säuren wird die Löslichkeit bedeutend gesteigert. Alle diese Lösungen zeigen eine mehr oder weniger intensive gelbbraune Färbung und eine grünliche Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Resorcinanthrachinon mit olivengrüner Farbe.

Die Condensation findet nach folgender Gleichung statt:



0.2331 g Sbst.: 0.6789 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 79.57, H 4.11.

Gef. » 79.44, » 4.18.

Die Spaltung des Resorcinanthrachinons vollzieht sich unter denselben Bedingungen, die oben beim Phenolanthrachinon angegeben sind. Man bekommt dabei Anthrachinon und Resorcin krystallinisch und getrennt von einander.

An dieser Stelle sei noch Folgendes bemerkt. Das Phenolphthaleïn und Fluoresceïn lassen sich bekanntlich nicht durch einfaches Erhitzen in ihre Componenten spalten. Es hat sich aber herausgestellt, dass bei Anwendung der oben beschriebenen Anordnung diese beiden Substanzen sublimirbar sind. Das Phenolphthaleïn wurde dabei in etwa 8—6 mm langen, spiessigen, vollkommen farblosen und stark glänzenden Nadeln erhalten. Das Fluoresceïn sublimirt in Gestalt von kleinen, rothen, grünlich glänzenden Körnern, die bei schwacher Vergrösserung sich als krystallinische Aggregate erweisen, im durchfallenden Lichte roth sind, auf der Oberfläche aber einen starken, grünlichen Glanz zeigen.

Das Resorcinanthrachinon enthält zwei Hydroxylgruppen, die sich acetyliren lassen.

Diacetyl-Resorcinanthrachinon

wurde nach derselben Methode wie Diacetyl-Phenolanthrachinon, sowie durch zweistündiges Kochen des Resorcinanthrachinons mit der fünf-fachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt. Es ist amorph und konnte deswegen nur durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit

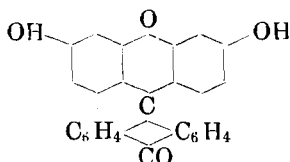
Wasser gereinigt werden. Die Substanz stellt ein bräunliches Pulver dar, das in Alkohol und Eisessig leicht, schwerer in Benzol und Aether, garnicht in Petroleumäther löslich ist. Die essigsauen und alkoholischen Lösungen zeigen eine grünliche Fluorescenz. In Alkalien ist das Acetylderivat nicht löslich, wird aber beim Kochen mit concentrirten Laugen verseift.

0.2264 g Sbst.: 0.6251 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₃₀H₂₀O₆. Ber. C 75.61, H 4.23.

Gef. » 75.31, » 4.36.

Nach der Bildung des Resorcianthrachinons, nach seinem Verhalten und den betreffenden Analogien kann man die Structur der Verbindung durch die folgende Formel ausdrücken:



Das Resorcianthrachinon ist demnach dem Fluorescein analog constituirt und ist demselben auch sonst ähnlich. So sind die alkalischen und anderen Lösungen des Resorcianthrachinons ebenso wie die des Fluoresceins der Farbe nach wenig von einander verschieden; allerdings fluoresciren die Lösungen des Resorcianthrachinons nicht so stark, wie die des Fluoresceins. In äusserst concentrirter, heisser Kalilauge löst sich das Resorcianthrachinon mit violetter Farbe.

Das Resorcianthrachinon wurde auch einer Bromirung unterworfen. Die alkoholische Lösung der Substanz absorbt Brom äusserst begierig. Wenn man annähernd vier Mol. Brom auf ein Mol. Resorcianthrachinon einwirken lässt, so bekommt man ein schweres, amorphes Pulver, das aber keine einheitliche Substanz darstellt und nur theilweise in Alkohol löslich ist. Wir haben den in Alkohol leicht löslichen Theil, so weit es ging, gereinigt und analysirt, dabei aber keine gut stimmende, immer viel weniger Brom als für das Tetrabromderivat erforderliche anzeigende Werthe erhalten. Dieses Bromirungsproduct ist braunrothes Pulver, das in Alkohol mit gelbrother Farbe leicht löslich ist, beim Verdünnen geht die Färbung in ein zartes Rosa über und zeigt dabei eine grünliche Fluorescenz. Die ätherische Lösung ist gelb und fluorescirt nicht.

Die Substanz giebt violette Ammonium- und Natrium-Salze, die in verdünntem Alkohol sehr leicht, schwerer in heissem Wasser (das Natriumsalz leichter als Ammoniumsals) löslich sind. Die wässrigen Lösungen der Salze zeigen eine rosaroth Farbe, besitzen aber keine Fluorescenz. Die concentrirten, alkoholischen Lösungen sind dunkel-

rothviolet, werden aber beim Verdünnen rosaroth und fluoresciren dabei (besonders das Ammoniumsalz) ausserordentlich stark.

Das Resorcinanthrachinon und sein zuletzt beschriebenes Bromirungsproduct besitzen die Eigenschaften eines Farbstoffes. Das Bromproduct giebt auf Wolle und Seide eine matte, rosaroth Färbung und verbindet sich auch mit oxydischen Beizen; das Thonerdelack ist rosaroth, das Chromoxydlack violetroth. Allerdings ist das Färbevermögen der Substanz sehr gering.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Laboratorium der Technischen Hochschule zu Moskau.

357. W. Scharwin und Schorigin: Ueber Oxime der unsymmetrischen Ketone mit zwei gleichnamigen Kernen.

(Eingegangen am 13. Juni 1903.)

Bekanntlich hat Victor Meyer viele symmetrische, aromatische Ketone dargestellt, um zu zeigen, dass ihre Oxime nur in einer Form existiren können. Andererseits hat man bei unsymmetrischen, aromatischen Ketonen stets zwei isomere Oxime gefunden. Alle letzterwähnte Ketone haben aber immer die in der Verbindung mit der Carbonylgruppe stehenden Radicale von ungleichem Radicalgewicht gehabt, mit alleiniger Ausnahme des 2.4'-Dibrombenzophenons, dessen Oxim nur in einer Form (vom Schmp. 140—142°) beschrieben wurde¹⁾. Deswegen schien uns der Versuch berechtigt, die unsymmetrischen Ketone mit gleichnamigen Kernen auf Isomerie ihrer Oxime zu prüfen. Dabei bot sich auch die Gelegenheit, die noch unbekanntenen einfachen Homologa des Benzophenons kennen zu lernen. Wir haben nämlich 2.4'- sowie 3.4'-Dimethylbenzophenone (*o*, *p*- sowie *m*, *p*-Ditolylketone) dargestellt. Bei dem Ersten konnten wir nur ein Oxim isoliren, was seinen Grund lediglich in der ausserordentlichen Labilität der anderen Form zu haben scheint, wie dies auch früher bei einigen orthosubstituirten Benzophenonen gefunden wurde²⁾. Für die Richtigkeit der letzteren Vermuthung spricht wohl auch die Thatsache, dass das andere 3.4'-Dimethylbenzophenon zwei wohlcharakterisirte, isomere Oxime gegeben hat.

2.4'-Dimethylbenzophenon

wurde in der üblichen Weise nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellt. 40 g Toluol und 40 g *o*-Toluylsäurechlorid löst man

¹⁾ A. Heidenreich, diese Berichte **27**, 1453 [1894].

²⁾ A. W. Smith, diese Berichte **24**, 4025 [1891].