

An der Auffassung, daß »bei einer Konkurrenz des Stickstoffs und des Sauerstoffs (resp. des Schwefels) um eine Vereinigung mit der Säure der Stickstoff sich als das basisch stärkere Element erweist¹⁾, halte ich nach wie vor bei Berücksichtigung unserer gesamten theoretischen Vorstellungen fest, und kann meinerseits einstweilen nicht einsehen, warum nach Hrn. Kehrman die Formulierung des Rosamins und Thiopyronins als *para*-chinoide Verbindungen:



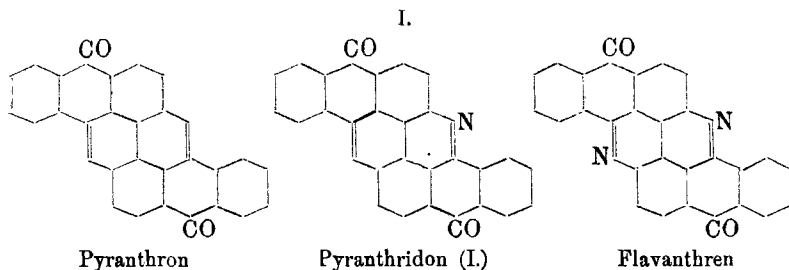
eine Ansicht darstellen soll, die »nicht haltbar« ist. Ihre Unhaltbarkeit müßte doch wohl erst experimentell durch Versuche bewiesen werden, die aber einstweilen noch, wie Hr. Kehrman selbst auf S. 170 und 177 seiner Abhandlung angibt, fehlen.

Breslau, 9. Dezember 1917.

44. Roland Scholl und Otto Dischendorfer: Über Pyranthridon.

(Eingegangen am 18. Dezember 1917.)

Zwischen den beiden hoch- und dichtgegliederten Ringgebilden des Pyranthrons und Flavanthrens steht ein noch nicht bekanntes Verbindungsmitglied (I.), von dessen Kenntnis und Vergleich mit den

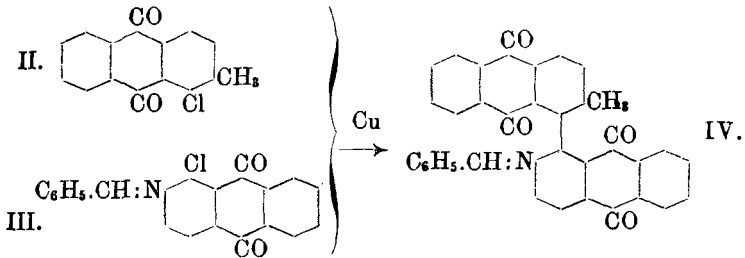


beiden genannten Farbstoffen man beachtenswerte Aufschlüsse erwarten durfte. Die Aussichten, die Synthese des neuen Ringgebildes, das wir als stickstoffhaltigen Abkömmling des Pyranthrons Pyranthridon nennen, nach den bekannten Methoden zur Darstellung der-

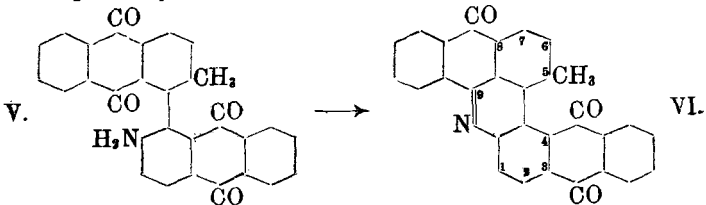
¹⁾ l. c. S. 990.

artiger Verbindungen zu bewerkstelligen, waren nicht allzu groß, und ihr Gelingen ist dem glücklichen Umstande zuzuschreiben, daß ein zum Pyranthridon führendes Zwischenprodukt infolge besonderer Löslichkeitsverhältnisse und großer Krystallisationsfähigkeit aus einem Gemisch mit zahlreichen Nebenprodukten herausgeholt werden konnte.

Die Ausgangsstoffe für die Darstellung des Pyranthridons bildeten 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon (II.) und 1-Chlor-2-benzylidenamino-anthrachinon (III.). Durch Erhitzen der beiden zusammen mit Kupferpulver in Naphthalin entsteht eine Mischung von 2.2'-Dimethyl-1.1'-bianthrachinonyl (aus II.) mit 2.2'-Dibenzylidenamino-1.1'-bianthrachinonyl (aus III.) und 2-Methyl-2'-benzylidenamino-1.1'-bianthrachinonyl (IV. aus II. und III.) neben einer Reihe anderer Produkte:



Aus diesem Gemisch das 2-Methyl-2'-benzylidenamino-1.1'-bianthrachinonyl (IV.) herauszuholen, ist uns nicht gelungen. Aber wir haben einen mittelbaren Abkömmling aus dieser Verbindung in reiner Form gewinnen können, der uns in einfachster Weise zum Pyranthridon gelangen ließ. Durch Behandeln des vorhin erwähnten Gemisches mit Schwefelsäure wird aus 2.2'-Dibenzylidenamino-1.1'-bianthrachinonyl und aus 2-Methyl-2'-benzylidenamino-1.1'-bianthrachinonyl (IV.) Benzaldehyd abgespalten; aus ersterem entsteht dabei 2.2'-Diamino-1.1'-bianthrachinonyl¹⁾ und weiter durch Wasserabspaltung sofort Flavanthren, aus dem zweiten 2-Methyl-2'-amino-1.1'-bianthrachinonyl (V.) und sofort weiter 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO).9-benzoylen-phenanthridin (VI.):



¹⁾ Über dessen Darstellung siehe die folgende Abhandlung.

während 2.2'-Dimethyl-1.1'-bianthrachinonyl und andere Nebenprodukte unverändert bleiben. Der Phenanthridinkörper (VI.) steht nach seiner Löslichkeit zwischen dem äußerst schwer löslichen Flavanthren und dem leichter löslichen 2.2'-Dimethyl-1.1'-bianthrachinonyl und kann durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol leicht in reiner Form herausgearbeitet werden. Durch Erhitzen für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure oder alkoholischem Kali wird er glatt zu Pyranthridon kondensiert.

Was zunächst den Phenanthridinkörper (VI.) betrifft, so ist zu erwähnen sein Verhalten gegen alkalisches Natriumhydrosulfid. Selbst gelb, wird er dadurch schrittweise reduziert und gibt bei gewöhnlicher Temperatur eine fuchsinrote, in der Hitze eine violett-blaue Küpe. In der roten Küpe ist nach Analogien eine Dihydroverbindung, in der blauen Küpe eine Tetrahydroverbindung anzunehmen. Die Wasserstoff-Spannung bezw. das Bestreben, sich zu autoxydieren, sind bei der letzteren außerordentlich, etwa vergleichbar der braunen α -Tetrahydro- und der gelben β -Hexahydro-flavanthren-Küpe¹⁾ oder der gelben Tetrahydro-indanthren-Küpe²⁾, so daß die blaue Küpe bei Entfernung des Reduktionsmittels rasch wieder in die rote Küpe verwandelt wird, während sich diese verhältnismäßig langsam weiter zum Phenanthridinkörper oxydiert. Die freien Küpensäuren haben wir nicht abgeschieden. Aber wir haben ihre (gelben) Brombenzoylderivate durch Behandeln der Küpen unter Wasserstoff-Verschluß mit *p*-Brombenzoylchlorid dargestellt und gefunden, daß in jedem derselben zwei Brombenzoyl-Reste enthalten sind. Daraus lassen sich Schlüsse ziehen auf die Konstitution der in der roten und blauen Küpe enthaltenen Hydroverbindungen.

Da die blaue Dihydro-flavanthren-Küpe nur einen Säurerest aufnimmt unter Bildung eines Mono-brombenzoyl-Derivates³⁾, eine alkalische Anthrahydrochinon-Lösung dagegen zwei Säurereste aufnimmt unter Bildung von Anthrahydrochinon-dibenzoat⁴⁾, ist anzunehmen, daß in der roten Küpe des Phenanthridinkörpers, die zwei Brombenzoyl-Reste aufnimmt, nicht der flavanthrenartig gebundene Chinonimidkern, sondern der Chinonkern reduziert worden ist, der Küpensäure also Formel VII zukommt. Dem entspricht auch, daß der Brombenzoylkörper noch der Salzbildung mit Säuren fähig ist. Mit konzentrierter Salzsäure gibt er sofort ein gegen Wasser ziemlich beständiges Salz.

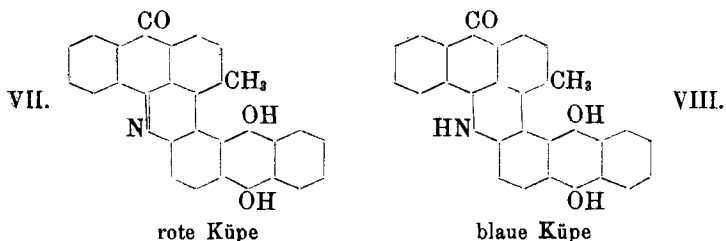
¹⁾ Scholl, B. 41, 2308, 2310 [1908].

²⁾ B. 36, 3416 [1903]; 40, 390 [1907].

³⁾ Potschiwanscheg, B. 43, 1749 [1910].

⁴⁾ K. H. Meyer, A. 379, 62 [1911].

Die Kùpensäure der blauen Kùpe des Phenanthridin-körpers enthält dann eine Tetrahydroverbindung der Formel VIII.



Ob im Dibrombenzoylderivat dieser Tetrahydroverbindung beide Brombenzoylreste im Hydrochinonkern stehen oder sich auf Hydrochinon- und Aminophenolkern verteilen, haben wir nicht untersucht. Es zeigt die Eigenschaften einer Pseudosäure und geht mit alkoholischem Kali sofort in ein rotbraunes Salz über, enthält also wahrscheinlich eine Gruppe vom Typus des Oxanthrone.

Pyranthridon (I.) ist, wie zu erwarten, gleich Pyranthron und Flavanthren eine Verbindung von großer Beständigkeit, sublimierbar und schmilzt noch nicht bei 500°. Die in diesen Farbstoffen enthaltene Ringpackung stellt eine ungewöhnlich beständige Anordnung der Atome dar. Pyranthridon ist als Pulver orangefarben und gibt ebensolche Färbungen. Durch seinen Vergleich mit dem gelbfärbenden Flavanthren wird die u. a. aus dem Vergleiche der gelben Methylenechinone mit dem farblosen Chinonmonimin ableitbare und schon früher durch den Vergleich des rotgelben Pyranthrons mit dem gelben Flavanthren bestätigte¹⁾ Tatsache von neuem bestätigt, daß die Gruppe C:C bisweilen ein stärkeres Chromophor ist, als die Gruppe C:N²⁾. Das ist auch die Ursache, warum der Farbton des Pyranthridons zwischen dem des gelben Flavanthrens und dem des orangeroten Pyranthrons und zwar viel mehr nach des letzteren Seite liegt.

Wie hinsichtlich seiner Eigenfarbe steht Pyranthron auch hinsichtlich seiner halochromen Eigenschaften zwischen Pyranthron und Flavanthren. Flavanthren löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangegelb³⁾, Pyranthridon fuchsinrot, Pyranthron blau⁴⁾. Die Halochromie verstärkt sich also von Flavanthren über Pyranthridon zu Pyranthron.

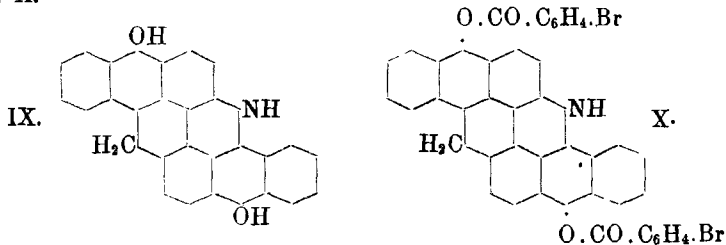
¹⁾ Scholl, B. 43, 347 [1910].

²⁾ Denselben Schluß haben zuerst Willstätter und Pfannstiel aus dem Farbverhältnis des Chinonimins mit den allerdings nicht so unmittelbar damit vergleichbaren Fulvenen abgeleitet. B. 37, 4606 [1905]. Vgl. Ley, Farbe und Konstitution bei organ. Verbindungen [1911], S. 37.

³⁾ Scholl, B. 40, 1695 [1907]. ⁴⁾ Scholl, B. 43, 350 [1910].

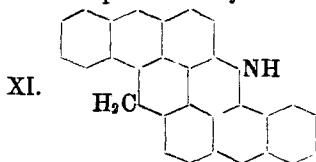
Das Verhalten des Pyranthridons bei der Reduktion bedarf noch einer genaueren Untersuchung. Bisher haben wir drei Reduktionsprodukte dargestellt bzw. nachgewiesen, ein Tetrahydro-pyranthridon, $C_{29}H_{17}O_2N$, die sauerstofffreie Muttersubstanz Pyranthridin, $C_{29}H_{17}N$ und Dihydro-pyranthridin, $C_{29}H_{19}N$.

Mit alkalischem Natriumhydrosulfit gibt Pyranthridon eine violettblaue Küpe von großer Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser, aus der mit *p*-Brombenzoylchlorid ein schön krystallisierendes, rotgelbes Di-brombenzoyl-Derivat erhalten werden kann. Da der dihydrierte Chinomethankern des Pyranthridons nur eine acylierbare Gruppe enthält und der dihydrierte Chinonimidkern, wie das schon erwähnte Beispiel der blauen Flavanthren-Küpe zeigt, nur einen Brombenzoylrest aufnimmt, müssen die Acyle auf die beiden Kerne verteilt, also beide Kerne reduziert sein. Mit anderen Worten, es muß dem Di-brombenzoyl-Derivat eine Tetrahydroverbindung zugrunde liegen. Aus der Fähigkeit des Di-brombenzoyl-Derivates zur Bildung eines (dunkelvioletten) Salzes mit konzentrierter Salzsäure geht weiterhin hervor, daß der Amino-phenol-Kern in der Hydroxylgruppe acyliert worden ist. Die Tetrahydroverbindung und ihr Brom-benzoyl-Derivat entsprechen daher den Formeln IX und X.



Pyranthridon verhält sich somit beim Verküpen mit alkalischem Hydrosulfit wie Pyranthron¹⁾.

Durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 205—210° wird Pyranthridon zum gelblichen, leicht sublimierbaren Dihydro-pyranthridin, $C_{29}H_{19}N$, vom Schmp. 302° reduziert, und dieses beim Sublimieren über erhitztes Kupfer zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Muttersubstanz des Farbstoffes, dem rotbraunen Pyranthridin, $C_{29}H_{17}N$ (XI.) vom Schmp. 370° dehydriert.



¹⁾ Scholl, B. 43, 349 [1910]; 44, 1449 [1911].

Pyranthridin steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung zwischen Pyranthren¹⁾, der Muttersubstanz des Pyranthrons, und Flavanthrin²⁾, der Muttersubstanz des Flavanthrens, und zeigt, wie diese Verbindungen in ausgeprägtem Maße die Erscheinung der Halochromie.

Für die Beantwortung der Frage nach der näheren Konstitution des Dihydro-pyranthridins liegen keine Anhaltspunkte vor:

Versuche, mit 1.3-Dibrom-2-benzylidenamino-anthrachinon anstelle von 1-Chlor-2-benzylidenamino-anthrachinon zu einem Monobrom-pyranthridon zu gelangen, lieferten als Hauptprodukt Pyranthridon selbst, indem das in Stellung 3 befindliche Brom in der Kupferschmelze zum größten Teil durch Wasserstoff ersetzt wurde. Daß Halogen in α -Stellung des Anthrachinonkernes in der Kupferschmelze durch Wasserstoff ersetzt wird, ist eine häufig gemachte Beobachtung³⁾. Daß auch β -ständiges Halogen auf diesem Wege durch Wasserstoff ersetzt werden kann, war aus dem Übergange des 1.3-Dibrom-2-diacetamino-anthrachinons in der Kupferschmelze in 2-Diacetamino-anthrachinon⁴⁾ gleichfalls schon bekannt.

Versuchs-Teil.

I. Pyranthridon und seine Reduktionsprodukte.

1-Chlor-2-benzylidenamino-anthrachinon (Formel III).

15 g 1-Chlor-2-amino-anthrachinon⁵⁾ werden nach Ullmanns Vorschrift für 1.3-Dibrom-2-benzylidenamino-anthrachinon⁶⁾ mit 45 g Benzoesäure-freiem Benzaldehyd 3 Stunden am Steigrohr so zum Sieden erhitzt, daß das abgespaltene Wasser entweicht. Man läßt erkalten, fügt 150 ccm Alkohol zu, filtriert und kristallisiert den Filtrerrückstand aus Benzol. Ausbeute 14.7 g. Hellgelbe Blättchen oder zu Kugelbüscheln vereinigte Nadelchen. Schmp. 184°. Die Verbindung färbt sich an feuchter Luft, besonders im Lichte rot. Durch siedenden Alkohol wird sie langsam zersetzt.

5.063 mg Sbst.: 13.46 mg CO₂, 1.54 mg H₂O.

C₂₁H₁₂O₂NCl (345.57). Ber. C 72.92. H 3.50.

Gef. » 72.51, » 3.40.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

3.4-Phthalyl-5-methyl-8(CO).9-*o*-benzoylen-phenanthridin (Formel VI).

Man erhitzt 23 g 1-Chlor-2-benzylidenamino-anthrachinon mit 17.1 g 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon und 18 g Naturkupfer C in 30 g

¹⁾ Scholl, B. 43, 352 [1910]. ²⁾ Scholl, B. 41, 2327 [1908].

³⁾ z. B. Scholl, B. 40, 1697 [1907].

⁴⁾ Scholl und Stoll, B. 40, 1700 [1907].

⁵⁾ Ullmann und Junghans, A. 399, 319 [1913].

⁶⁾ A. 399, 343 [1913].

Naphthalin 2 Stunden im Ölbad zum Sieden (225—230°), versetzt die erkaltende Masse mit 400 ccm Benzol, wobei das Naphthalin verflüssigt bleibt, und filtriert heiß. Aus dem Filtrat bläst man Benzol und Naphthalin mit Wasserdampf ab und löst das an der Kolbenwandung haftende Produkt, in dem u. a. das 2-Methyl-2'-benzylidenamino-1.1'-bianthrachinonyl (Formel IV) enthalten ist, in konz. Schwefelsäure, wobei wahrscheinlich zum Teil schon das Phenanthridinderivat (VI.) entsteht. Durch Eintragen der Lösung in Wasser fällt nun ein Pulver von nicht mehr klebriger Beschaffenheit. Man erhitzt zum Sieden und treibt Wasserdampf hindurch, bis kein Benzaldehyd und vorher hartnäckig zurückgehaltene Naphthalin mehr übergehen, filtriert und wäscht mit ammoniakalischem Wasser aus. Der Rückstand besteht in der Hauptsache aus dem Phenanthridinderivat, 2.2'-Dimethyl-1.1'-bianthrachinonyl und Flavanthren, wahrscheinlich auch etwas 2-Methyl-anthrachinon und 2-Amino-anthrachinon. Man kocht ihn nach dem Trocknen mit 400 g Nitrobenzol aus und filtriert heiß. Auf dem Filter bleibt Flavanthren. Das Filtrat scheidet beim Erkalten den Phenanthridinkörper in hellbraunen Krystallen ab, Einengen der Mutterlauge liefert eine weitere Menge. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man ihn in glänzenden, goldgelben, rhombischen Blättchen. Ausbeute 3.8 g. Er schmilzt noch nicht bei 450°.

4.402 mg Sbst.: 13.22 mg CO₂, 1.44 mg H₂O. — 4.550 mg Sbst.: 0.142 ccm N (22°, 730 mm).

C₂₉H₁₅O₃N (425.13). Ber. C 81.86, H 3.56, N 3.30.

Gef. » 81.90, » 3.66, » 3.47.

Die Verbindung ist schwer löslich in heißem Pyridin, leichter in Nitrobenzol — kalt etwa 1 : 1000, beim Sieden etwa 1 : 50 — Anilin und Chinolin. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit orangeroter Farbe. Mit alkalischem Hydrosulfit bildet die amorphe Substanz in der Kälte eine fuchsinrote, beim Erhitzen mit reichlichem Überschuß an Natronlauge eine violettblaue Lösung. Die 2 Anthrachinonkerne werden also schrittweise reduziert, die fuchsinrote Küpe enthält offenbar eine Dihydroverbindung, C₂₉H₁₇O₃N, die violettblaue Küpe eine Tetrahydroverbindung, C₂₉H₁₉O₃N. An der Luft wird die blaue Küpe rasch wieder rot, während die rote sich langsamer weiter oxydiert. Die Verwandtschaft zur Pflanzenfaser ist bei beiden gering, die Ausfärbung gelb.

Di-*p*-brombenzoyl-Derivat aus der roten Küpe (entsprechend Formel VII).

Der Phenanthridinkörper, aus konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser amorph gefällt, wurde in Wasserstoff-Atmosphäre mit Natriumhydrosulfit und

Natronlauge bei 30–40° verküpt und in die rote auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung eine ätherische Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid unter beständigem Schütteln langsam eingetropf, bis die Flüssigkeit bei andauernd alkalischer Reaktion entfärbt war. Der gelbe Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit alkalischem Hydrosulfit, dann mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Durch Lösen in siedendem Chloroform wurde das Produkt von einer geringen unlöslichen Beimengung befreit, dem Verdunstungsrückstande des Chloroforms durch kaltes Aceton eine leicht lösliche Verunreinigung entzogen und die Verbindung schließlich aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert. Sie bildet gelbe, kleine Nadeln und schmilzt bei 318° (unkorr.) unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit.

4.042 mg Sbst. (bei 125° getr.): 9.63 mg CO₂, 1.07 mg H₂O. — 5.630 mg Sbst.: 2.66 mg Ag Br.

C₄₃H₂₃O₅NBr₂ (793.03). Ber. C 65.07, H 2.92, Br 20.16.
Gef. » 64.98, » 2.96, » 20.11.

Der Körper ist also ein Di-*p*-brombenzoyl-Derivat der in der roten Küpe angenommenen Dihydroverbindung von der Zusammensetzung C₂₉H₁₅ON(O.CO.C₆H₄Br)₂. Er wird durch kalte konzentrierte Salzsäure sofort in ein rotes, gegen Wasser ziemlich beständiges Salz verwandelt. Konzentrierte Schwefelsäure bildet den Phenanthridinkörper zurück. Alkoholisches Kali ist in der Kälte ohne Einwirkung.

Di-*p*-brombenzoyl-Derivat aus der blauen Küpe (entsprechend Formel VIII.)

Aus der heiß bereiteten, wieder erkalteten violettblauen Küpe durch Schütteln mit ätherischem *p*-Brombenzoylchlorid wie bei Darstellung des Brombenzoyl-Derivats aus der roten Küpe. Die violettblaue Küpenlösung wird alsbald rot und enthält nun das nicht weiter benzoylierbare Natriumsalz des neuen Brombenzoylkörpers. Mit dem Verbräuche der anfänglich im Überschuß vorhandenen Natronlauge durch das Brombenzoylchlorid entfärbte sich die Flüssigkeit und das Brombenzoyl-Derivat schied sich als gelbes Pulver aus. Es wurde filtriert, der Rückstand mit wenig Äther gewaschen und von verküpbaren Beimengungen durch schwach erwärmtes, verdünntes, alkalisches Natriumhydrosulfit befreit. Die Verbindung wurde aus Schwefelkohlenstoff-Lösung durch Petroläther als gelbes Pulver gefällt. Sie schmolz, jedenfalls nicht ganz rein, nach vorherigem Sintern bei 210°.

5.733 mg Sbst.: 2.70 mg Ag Br.

C₄₂H₂₅O₅NBr₂ (795.05). Ber. Br 20.11. Gef. Br 20.04.

Nach der Analyse liegt auch hier, wie bei dem Derivate aus der roten Küpe, eine Di-*p*-brombenzoyl-Verbindung vor, der als Derivat der in der blauen Küpe angenommenen Tetrahydroverbindung die Formel C₂₈H₁₇ON(O.CO.C₆H₄Br)₂ zukommen muß. In ihren Eigenschaften ist sie von dem Derivat aus der roten Küpe durchaus verschieden. Die Schmelzpunkte liegen um etwa 100° auseinander. Die Löslichkeit des neuen Körpers ist erheblich größer als die des Derivats der Dihydroverbindung. Die gelben Lösungen in Aceton

und Benzol zeigen grüne Fluorescenz. Seine Krystallisationsfähigkeit scheint sehr gering. Aus wäßrigem Pyridin scheiden sich langsam mikroskopische Krystalle aus. Alkoholisches Kali verändert die Verbindung, im Gegensatz zu dem Derivat aus der roten Küpe, schon in der Kälte sofort und führt sie, vielleicht durch Umlagerung einer pseudoaciden Gruppe, in ein rotbraunes Salz über, das im Überschuß in Lösung geht. Bleibt diese Lösung bei Gegenwart von Natriumhydrosulfit stehen, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur die aus dem Phenanthridinkörper nur in der Hitze erhältliche violettblaue Küpe. Es liegt also in der Tat ein Di-*p*-brombenzoyl-Derivat der in der blauen Küpe angenommenen Tetrahydroverbindung vor.

Pyranthridon (Formel I).

Die Umwandlung des Phenanthridinkörpers in Pyranthridon durch Wasserabspaltung läßt sich auf folgenden Wegen bewerkstelligen:

1. Durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 360—380°.
2. Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure während 10 Minuten auf 160—170°. Die Lösungsfarbe schlägt von gelbrot in fuchsinrot um.
3. Durch zweistündiges Kochen mit äthylalkoholischem Kali vom Sdp. 105—110° (3 Tle. Ätzkali auf 4 Tle. Alkohol) am Rückflußkühler.

Die Ausbeute ist in allen Fällen nahezu die berechnete, doch erhält man mit alkoholischem Kali das reinste Produkt. Man versetzt die hierbei erhaltene Schmelze mit Wasser, wobei der Farbstoff als Kaliumsalz einer Reduktionsstufe in Form eines dunkelblauen, metallisch glänzenden Pulvers ungelöst bleibt, das durch Einblasen von Luft in die siedende Flüssigkeit sehr langsam oxydiert wird. Man macht deshalb die alkalische Flüssigkeit neutral, fügt Salpetersäure zu und erhitzt zum Sieden. Nach 15 Minuten ist die Oxydation zum Pyranthridon vollzogen. Der Farbstoff bildet so ein leuchtend rotgelbes Pulver. Aus Chinolin krystallisiert er in braungelben Nadeln und schmilzt noch nicht bei 500°.

4.303 mg Sbst. (bei 260° getrocknet): 13.48 mg CO₂, 1.25 mg H₂O. —
4.144 mg Sbst.: 0.137 ccm N (23°, 730 mm).

C₂₉H₁₃O₂N (407.11). Ber. C 85.48, H 3.22, N 3.44.

Gef. » 85.44, » 3.18, » 3.66.

Pyranthridon läßt sich sublimieren. Es ist unlöslich in den gebräuchlichen tiefer siedenden organischen Mitteln, schwer in siedendem Chinolin (etwa 1 : 600). Schwefelsäure löst fuchsinrot. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine violettblaue Küpe (Formel IX), die ungebeizte Baumwolle leicht violettblau anfärbt. An der Luft schlägt

die Farbe in orangerot um. Der Ton ist etwas gelbstichiger als der des Pyranthrone, liegt diesem aber viel näher als dem des Flavanthrone.

Wird Pyranthridon mit Zinkstaub und Natronlauge erhitzt, so entsteht zuerst die violettblaue Küpe; bei längerem Erhitzen wird die Flüssigkeit farblos unter Bildung eines in Lauge unlöslichen, noch nicht untersuchten Reduktionsproduktes.

Durch Bromieren des Pyranthridons in siedendem Nitrobenzol erhielten wir Mischungen von Mono- und Dibrom-pyranthridon, die leuchtend orangerote Färbungen geben.

Di-*p*-brombenzoyl-tetrahydro-pyranthridon (Formel X).

0.2 g amorphes Pyranthridon wurden mit 2 g Ätznatron und 0.8 g Natriumhydrosulfit in 150 g Wasser bei 70° im Wasserstoff-durchströmten Kolben verk pft und die Hydroverbindung nach dem Erkalten der violett-blauen Lösung durch Eintropfen einer ätherischen Lösung von 2.5 g *p*-Brombenzoylchlorid unter beständigem Schütteln benzoyleiert, bis die Flüssigkeit bei andauernd alkalischer Reaktion farblos geworden war. Der rote Niederschlag hat durch etwas beigemengtes, schwer lösliches K pensalz einen blauen Stich und wird zu dessen Entfernung durch mehrere Tage mit öfter erneuertem, verdünntem alkalischen Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis keine blaue Lösung mehr entsteht. Der Rückstand wurde aus siedendem Nitrobenzol in der Weise umkrystallisiert, daß bei 100° filtriert und das Filtrat, aus dem die Verbindung nur langsam wieder herauskommt, längere Zeit stehen gelassen wurde. Sie krystallisiert in orangegelben, feinen, verfilzten Nädelchen.

5.480 mg Sbst.: 2.655 mg AgBr.

$C_{43}H_{23}O_4NBr_2$ (777.03). Ber. Br 20.57. Gef. Br 20.62.

Die Verbindung zersetzt sich bei etwa 350°, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Pyranthridon. Sie ist schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, ziemlich leicht in siedendem Chinolin mit gelber Farbe, in letzterem mit lebhaft grüner Fluorescenz. Konzentrierte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure geben sofort dunkelviolette bis fast schwarze Salze. Das Sulfat wird durch konzentrierte Schwefelsäure bei etwa 130° rasch in Pyranthridon zurückverwandelt, die Lösung wird fuchsinrot.

Dihydro-pyranthridin.

0.4 g amorphes Pyranthridon wurden mit 4 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° (spez. Gewicht 1.67) und 0.2 g weißem Phosphor im Volbardschen Petroleumofen 30 Stunden auf 205—210° erhitzt, das mit Wasser und Alkohol gewaschene Reaktionsprodukt durch Aufkochen mit 10-prozentigem methylalkoholischem Kali von rotl slichen Anteilen befreit und durch Umkrystallisieren aus siedendem Xylol mit Tierkohle gereinigt. Dihydro-pyranthridin bildet schwach

hellgelbe, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte breite Nadeln oder Blätter und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 302°.

3.902 mg Sbst. (bei 130° getrocknet): 13.06 mg CO₂, 1.80 mg H₂O. — 4.407 mg Sbst.: 14.73 mg CO₂, 1.94 mg H₂O.

C₂₃H₁₉N (381.16). Ber. C 91.30, H 5.02.

Gef. » 91.28, 91.16, » 5.16, 4.93.

Die Verbindung sublimiert im Vakuum bei 180—200° in hellgelben, rhombischen Blättern vom Schmp. 302°. Sie löst sich leicht in siedendem Nitrobenzol, Anilin und besonders Chinolin. Die Lösungen in Chloroform und Pyridin zeigen schwache bläuliche Fluorescenz. Konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure geben braunrote Salze, das Nitrat geht in konzentrierter Salpetersäure beim Erwärmen in purpurrote Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure löst goldgelb, oberhalb 100° wird die Lösung fuchsinrot unter Rückbildung von Pyranthridon.

Pyranthridin (Formel XI).

Entsteht leicht durch Sublimieren von Dihydro-pyranthridin im Kohlendioxyd-Strome über auf dunkle Rotglut erhitztes elementares Kupfer. Es ist viel schwerer flüchtig als Dihydro-pyranthridin. Das Sublimat bildet rote Nadeln, ist schwerer löslich als die Dihydro-Verbindung und krystallisiert aus Xylol in rotbraunen, dünnen, rhombischen Blättern. Pyranthridin schmilzt bei 370° (unkorr.) und bildet einen roten Dampf.

4.086 mg Sbst.: 13.753 mg CO₂, 1.35 mg H₂O,

C₂₃H₁₇N (379.15). Ber. C 91.78, H 4.52.

Gef. » 91.80, » 3.70.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt ein dunkelblaues Salz.

II. Versuche zur Synthese eines 3-Brom-pyranthridons.

21 g 1.3-Dibrom-2-benzylidenamino-anthrachinon¹⁾ und 15.6 g 1-Jod-2-methylanthrachinon wurden mit 30 g Naphthalin und 18 g Naturkupfer C 2 Stunden zum Sieden (225—230°) erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei dem entsprechenden Versuche im Kap. I. (Erhitzen von 1-Chlor-2-benzylidenamino-anthrachinon mit 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon mit Kupferpulver). Der Filterrückstand (20.5 g) des heißen, schwefelsauren Filtrates nach Abtreiben des Benzaldehyds und der letzten Menge Naphthalins, der u. a. gebromtes Flavanthren enthielt, wurde mit der fünfzigfachen Menge Nitrobenzol ausgekocht, nach dem Filtrieren dieses mit Wasserdampf abgetrieben und der neue Rückstand nach dem Entfernen leichter löslicher Anteile durch 200 ccm siedendes Benzol (es blieben 4.6 g ungelöst) mit 320 g Xylol ausgekocht. Die aus dem Xylolfiltrate beim Erkalten ausgeschiedene braune

¹⁾ Ullmann und Junghans, A. 399, 343 [1913].

Substanz bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rautenförmige, vielfach krummlinig begrenzte und zu Büscheln vereinigte Blättchen, die bei 445° noch nicht schmolzen. Die Substanz enthielt, qualitativ gemessen, nur Spuren von Halogen, löste sich gelbstichig rot in konzentrierter Schwefelsäure, zeigte beim Verküpen mit alkalischem Hydrosulfit dieselben Erscheinungen wie 5-Methyl-3.4-phthalyl-8.9-benzoylen-phenanthridin (Formel VI), und gab bei der Analyse Werte, die auf eine Mischung dieses Körpers mit etwa 10 v. H. seines Monobrom-Derivates hinweisen.

4.490 mg Stbst.: 13.245 mg CO₂, 1.48 mg H₂O. — 4.130 mg Stbst.: 12.20 mg CO₂, 1.35 mg H₂O.

C ₂₉ H ₁₅ O ₃ N (425.1).	Ber. C 81.86,	H 3.56.
C ₂₉ H ₁₄ O ₃ NBr (504.1).	» » 69.03,	» 2.80.
	Gef. » 80.45 ¹⁾ , 80.56 ²⁾ ,	• 3.69 ¹⁾ , 3.66 ²⁾ .

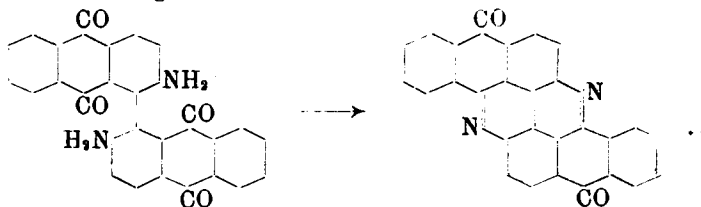
Das β-ständige Brom war also in der Kupferschmelze zum größten Teil durch Wasserstoff ersetzt worden. Beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali erhielten wir einen Farbstoff von den Eigenschaften des Pyranthridons.

Sämtliche Analysen wurden nach den mikrochemischen Methoden Pregls von Hrn. Dr. Hans Lieb in Graz ausgeführt.

45. R. Scholl und O. Dischendorfer: Zur Synthese des Flavanthrens.

(Eingegangen am 18. Dezember 1917.)

Bei keiner der bisherigen Flavanthren-Synthesen¹⁾ konnte der unmittelbare Vorläufer des Farbstoffs, das 2.2'-Diamino-1.1'-bi-anthrachinonyl, gefaßt werden, da es beim Erhitzen sowohl für sich allein als auch mit Alkalien und Säuren — Bedingungen, die bei den Synthesen stets erfüllt waren — leicht unter Wasserabspaltung in Flavanthren übergeht:



¹⁾ Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol.

²⁾ Nach achtmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol.

³⁾ R. Bohn, B. 40, 1694 [1907]; Scholl, B. 40, 1694 [1907]; Scholl und Mansfeld, B. 43, 1738 [1910]; Benesch, M. 32, 447 [1911]; Ullmann und Junghans, A. 399, 344 [1913].