

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 CO<sub>2</sub>, 1.48 mg H<sub>2</sub>O. — 4.130 mg Stbst.: 12.20 mg CO<sub>2</sub>, 1.35 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>29</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N (425.1).	Ber. C 81.86,	H 3.56.
C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NBr (504.1).	» » 69.03,	» 2.80.
	Gef. » 80.45 <sup>1)</sup> , 80.56 <sup>2)</sup> ,	• 3.69 <sup>1)</sup> , 3.66 <sup>2)</sup> .

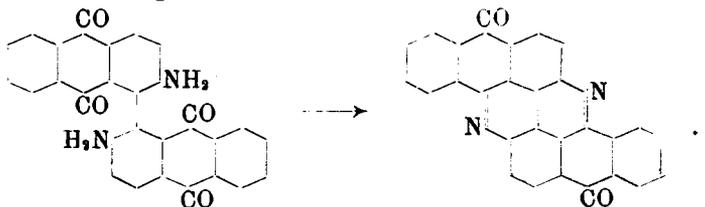
Das β-ständige Brom war also in der Kupferschmelze zum größten Teil durch Wasserstoff ersetzt worden. Beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali erhielten wir einen Farbstoff von den Eigenschaften des Pyranthridons.

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-Synthesen<sup>1)</sup> 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:



<sup>1)</sup> Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol.

<sup>2)</sup> Nach achtmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol.

<sup>3)</sup> 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].

Es ist uns gelungen, den Diamino-Körper in reiner Form zu gewinnen und damit das letzte, noch fehlende Glied in dem Konstitutionsbeweise des Flavanthrens näher kennen zu lernen.

Wenn man das in der voranstehenden Mitteilung beschriebene 1-Chlor-2-benzylidenamino-anthrachinon in Nitrobenzol mit Naturkupfer C kocht, dann wird es zum Teil bis zu Flavanthren umgewandelt. Es entsteht dabei zuerst durch Ersatz des Chlors durch die Diphenylbindung 2,2'-Di-benzylidenamino-1,1'-bianthrachinonyl. Dieses spaltet aber unter den Versuchsbedingungen zwischen der Benzylidenamino-Gruppe und dem benachbarten Carbonyl des anderen Anthrachinonkernes langsam Benzaldehyd ab (wobei das in Nitrobenzol enthaltene Wasser vielleicht eine Rolle spielte):



und bildet Flavanthren.

Zur Darstellung von

#### 2,2'-Diamino-1,1'-bianthrachinonyl

erhitzen wir 5 g 1-Chlor-2-benzylidenamino-anthrachinon mit 2,5 g Naturkupfer C und 5 g Naphthalin  $\frac{3}{4}$  Stunden auf 220—240°, ließen erkalten, versetzten die pulverisierte Schmelze mit Alkohol und turbinierten 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurde klar filtriert, der Rückstand von neuem mit Alkohol behandelt usw., bis die anfänglich stets gelbe alkoholische Flüssigkeit sich beim Stehen nicht mehr rot färbte. Auf diese Weise bringt man das gelbe 2,2'-Di-benzylidenamino-1,1'-bianthrachinonyl ohne andere als die roten Produkte seiner eigenen Zersetzung in alkoholische Lösung. Kocht man diese Lösung oder läßt längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so erfolgt Zersetzung in 2,2'-Diamino-1,1'-bianthrachinonyl und wahrscheinlich Benz-diäthylacetal. Um das Diamino-bianthrachinonyl rein und frei von Flavanthren zu erhalten, läßt man die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, wobei sich das Diamino-bianthrachinonyl als rotes Pulver ausscheidet. Durch Lösen in Chloroform und Eindunsten der Lösung gewinnt man die Verbindung in Gestalt roter mikroskopischer Nadeln.

4.808 mg Sbst.: 13.35 mg CO<sub>2</sub>, 1.56 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (444.15). Ber. C 75.65, H 3.63.

Gef. > 75.73, > 3.63.

Sie ist schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, Essigester und Aceton. Gegen 250° geht sie, ohne zu schmelzen, unter Wasserabspaltung in Flavanthren über. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich in siedendem Nitrobenzol, Pyridin und Eisessig, oder in konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 50° (Farbumschlag von gelb in orange-gelb). Setzt man zur heißen Hydrosulfit-Küpe des 2,2'-Diamino-1,1'-bianthrachinonyls einen Tropfen Pyridin, so erhält man sofort die blaue Küpe des Flavanthrens.