

**212. Alfred Schaarschmidt und Johann Herzenberg:  
Synthese eines Phenanthro-anthrachinon-fluorenon.**

[Techn.-chem. Institut der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juli 1920.)

In Fortsetzung der Arbeiten über Anthrachinon-Küpenfarbstoffe<sup>1)</sup> haben wir ein Methyl-phenanthro-anthrachinon-fluorenon (Formel III.) synthetisch dargestellt, welches infolge der Verschmelzung des Anthrachinon-Komplexes mit dem intensiv orangerot gefärbten Phenanthrenchinon zu einem neuen Ringsystem küpenfärberisches und theoretisches Interesse besaß.

3,4-Benzofluorenon<sup>2)</sup> hat, wie der eine von uns zeigen konnte, die Fähigkeit, in zwei Formen aufzutreten, von denen der unbeständigeren, gelben Form benzoide, der orangefarbenen, stabilen Form eine chinoider Formulierung zugeschrieben wurde. Diese Fähigkeit zur Bildung zweier Formen wurde unter gewissen Bedingungen auch beim Methylamid der 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure beobachtet, während die übrigen bisher dargestellten Derivate des Grundkörpers je nach dem Substituenten nur in der einen oder anderen Form erhalten werden konnten.

Wir haben nun in Folgendem ein Dimethylderivat des 2,1-Anthrachinon-fluorenon (Formel II.) dargestellt, welches uns deshalb besonders interessant erschien, weil in ihm die Bildung der chinoiden Form des Anthrachinon-Restes die Bildung der chinoiden Form des Fluorenon-Restes zwangsläufig zur Folge hat und umgekehrt. Da das Anthrachinon in seiner chinoiden Form intensiv rot gefärbt ist, so konnte von dem Zusammentreffen der beiden chinoiden Gruppierungen eine intensive Farbvertiefung erwartet werden, die das neue Kondensationsprodukt für die Küpenchemie interessant machte. Wir erhielten diesen Körper als Zwischen- und Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenanthro-anthrachinon-fluorenon. Er bildet jedoch nur braungelb gefärbte, intensiv grün fluoreszierende Blättchen. Es darf daher angenommen werden, daß hier eine chinoider Gruppierung nicht vorhanden ist.

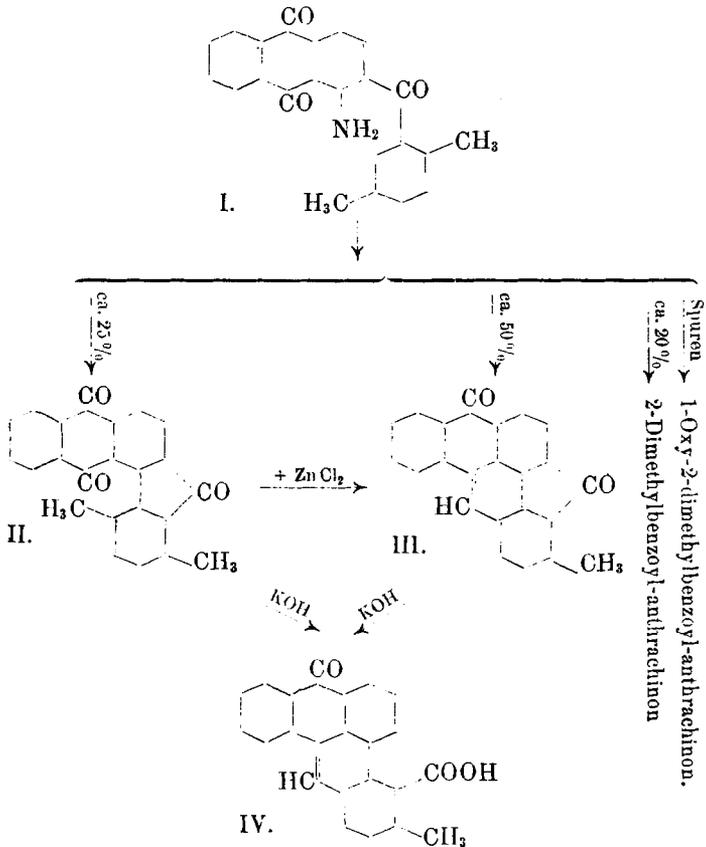
Das Anthrachinon-fluorenon erhielten wir, wie erwähnt, als Nebenprodukt; in der Hauptsache war aus dem 2-Dimethylbenzoyl-1-amino-anthrachinon (Formel I) bereits das Methyl-phenanthro-anthrachinon-fluorenon (III.) entstanden, und zwar in einer Ausbeute von 50%. Chinoider Gruppierung trat auch durch die Bildung dieses Phenanthron-Restes nicht ein, denn der neue Komplex besitzt nur braune Färbung. Mit alkalischer Hydrosulfidlösung bildet sich eine braune, küpenähnliche Lösung, die jedoch keinerlei Affinität zur pflanzlichen Faser besitzt.

<sup>1)</sup> B. 51, 1230 [1918].

<sup>2)</sup> B. 49, 1444 [1916].

Aus dem Dimethyl-anthrachinon-fluorenon (Formel II.) konnte auch durch direkte Wasserabspaltung mittels Chlorzinks das Methyl-phenanthro-anthrachinon-fluorenon erhalten werden, womit seine Konstitution nach Formel III festgelegt erscheint. Wird das Dimethyl-anthrachinon-fluorenon (II.) der Kalischmelze unterworfen, so findet neben der Wasserabspaltung und Bildung des Phenanthren-Ringes gleichzeitig Aufspaltung des Fluorenon-Ringes unter Wasseraufnahme statt, und es gelang uns auf diese Weise, ein Carboxylderivat des Methyl-phenanthro-anthrachinons darzustellen (IV.). Die gleiche Säure konnte durch die Kalischmelze des Methyl-phenanthro-anthrachinon-fluorenons (III.) selbst gewonnen werden. Der Körper wurde in braunen Flocken erhalten. Eine Krystallisation scheiterte an der geringen Löslichkeit auch in hochsiedenden Lösungsmitteln. In Alkali löste sich die Säure gelbrot; diese Lösung wird bei Zusatz von Natriumhydrosulfit intensiv rot.

Die hier durchgeführten Umsetzungen zeigt folgendes Schema:



Das als Ausgangsmaterial benutzte 1-Amino-2-dimethylbenzoyl-anthrachinon wurde erhalten durch Kondensation von 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäurechlorid mit *p*-Xylol nach Friedel-Crafts und Behandlung des Kondensationsproduktes mit Ammoniak. Näheres im Versuchsteil.

An Nebenprodukten konnten 20 % einer in farblosen Nadelchen krystallisierenden Substanz isoliert werden, welche der Analyse und ihrer synthetischen Bildung aus 2-Anthrachinon-carbonsäure zufolge als 2-Dimethylbenzoyl-anthrachinon erkannt wurde: das Auftreten dieser Substanz ist auf sterische Behinderung durch den Xyloylrest zurückzuführen, da Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff sonst bei der Fluoren-Synthese nicht beobachtet wird<sup>1)</sup>. Ferner resultierten Spuren von 1-Oxy-2-dimethylbenzoyl-anthrachinon.

Als bemerkenswert muß noch auf die Tatsache hingewiesen werden, daß sich bei der Bildung des Methyl-phenanthro-anthrachinon-fluorens (III.) mit Leichtigkeit ein Sechsring bildet, trotzdem auf der andern Seite der beiden Benzolringe bereits der Fünfring des Fluorens vorhanden ist.

### Versuche.

#### 1. Darstellung der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (erhalten durch Nitrierung des 2-Methyl-anthrachinons und Reduktion des Nitrokörpers) in konz. Schwefelsäure diazotiert und nach Sandmeyer in das 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon übergeführt. Man erhält an letzterem ca. 90 % der theoretischen Ausbeute. Der Schmelzpunkt des rohen Produktes liegt bei 153—154°. Mehrfaches Krystallisieren liefert das reine 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon vom Schmp. 170—171°<sup>2)</sup>. Bei der Umsetzung nach Sandmeyer ist es in vorliegendem Falle wichtig, die Zersetzung der Diazoniumverbindung durch das Kupferchlorür in der Kälte vorzunehmen, da in der Wärme ausschließlich das Anthrachinon-1.2-indazol<sup>3)</sup> gebildet wird.

Das einmal aus Eisessig umkrystallisierte rohe 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon wurde nun bei ca. 200° ca. 8 Stdn. chloriert, bis eine Gewichtszunahme von 33 % (Theorie für das 1-Chlor-2-dichlor-methyl-anthrachinon = 31 %) eingetreten war. Das erhaltene

<sup>1)</sup> Vergl. Schaarschmidt und Herzenberg, B. 53, 1390 [1920].

<sup>2)</sup> Vergl. Hepp, Uhlenhuth und Römer, B. 46, 709 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. D. R.-P. 269842.

Chlorierungsprodukt wurde mit der 20-fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Borsäure bei ca. 125° innerhalb 3 Stdn. verseift. Der rohe Aldehyd wurde dann mittels Sodalösung von etwas 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure befreit und nach Reinigung über die Bisulfitverbindung mit Chromsäure in Eisessig zur Carbonsäure oxydiert. Auf 7 g Aldehyd brauchten wir 10 g Chromsäure und 70 ccm Eisessig. Die mit verd. Salzsäure ausgefällte Carbonsäure wurde mehrere Male mit Salzsäure ausgekocht. Die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie.

2. 1-Chlor-2-*p*-xyloyl-anthrachinon<sup>1)</sup>,  
 $C_{14}H_6O_2Cl.CO.C_6H_4(CH_3)_2$ .

Die 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure wurde in reinem *p*-Xylol mittels Phosphorpentachlorids in das Chlorid übergeführt und dieses durch Zugabe von Aluminiumchlorid mit dem *p*-Xylol zur Kondensation gebracht. Das erhaltene 1-Chlor-2-*p*-xyloyl-anthrachinon liefert bei einmaliger Krystallisation aus Eisessig hellgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 175—176°.

0.2115 g Sbst.: 0.5705 g CO<sub>2</sub>, 0.0777 g H<sub>2</sub>O.

$C_{23}H_{15}O_3Cl$  (374.58). Ber. C 73.68, H 4.03.

Gef. » 73.57, » 4.11.

Die Ausbeute ist quantitativ und in hohem Grade abhängig von der Reinheit des angewandten *p*-Xylols.

3. 1-Amino-2-*p*-xyloyl-anthrachinon (I.).

Für diese Umsetzung kann, wenn mit reinem *p*-Xylol gearbeitet wurde, das rohe Chlorketon ohne weitere Reinigung verwendet werden: 13 g des trocknen, fein gepulverten 1-Chlor-2-*p*-xyloyl-anthrachinons werden mit 100 ccm, mit Ammoniak kaltgesättigtem, absolutem Alkohol im Autoklaven 6—7 Stdn. auf 180—190° erhitzt.

Das Aminoketon scheidet sich dann in derben, braunen, grünschillernden Krystallen aus. Man erhält 12 g des rohen, braunroten Aminoketons, welches bei 135—140° schmilzt. Es krystallisiert aus Alkohol in kompakten, rotbraunen Nadelchen oder Blättchen mit grünschillerndem Glanz vom Schmp. 146—147°.

<sup>1)</sup> Bei dem von den Verff. (B. 53, 1394 [1920]) angeführten *o*-Bromphenyl-*p*-xylylketon sind infolge einer Analysenverwechslung die Analysendaten für das *o*-Brom-diphenylketon hineingekommen. Die richtigen Analysenzahlen lauten:

0.1826 g Sbst.: 0.4159 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

$C_{15}H_{13}OBr$  (289.0). Ber. C 62.28, H 4.53.

Gef. » 62.12, » 4.62.

0.1647 g Sbst.: 0.4698 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (355.15). Ber. C 77.71, H 4.83.

Gef. » 77.79, » 4.81.

#### 4. Dimethyl-2.1-anthrachinon-fluorenon (3.4-Phthalyl-5.8-dimethyl-fluorenon, II).

In 130 ccm konz. Schwefelsäure werden 16 g 1-Amino-2-xyloyl-anthrachinon eingetragen. Nachdem alles mit dunkelgrüner Farbe in Lösung gegangen ist, wird die Lösung auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 45 ccm konz. Schwefelsäure allmählich versetzt.

Nachdem alle nitrose Säure zugefügt ist, wird die Lösung noch 10—15 Min. gerührt und dann vorsichtig auf Eis gegossen, wobei sich das Diazoniumsulfat in grauen Flocken ausscheidet. Es werden nun 12 g sehr fein verteiltes, durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfersulfat-Lösung dargestelltes, trocknes Kupferpulver zugefügt, und die Reaktionsmasse auf das Wasserbad gebracht, wo nach kurzer Zeit eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung einsetzt. Die Zersetzung der Diazoniumverbindung ist nach einigen Stunden beendet, und es hat sich am Boden der Schale ein braungelbes Pulver abgesetzt, welches abgenutscht und noch in feuchtem Zustande durch mehrmaliges Auskochen mit 3-proz. Salpetersäure vom beigemengten Kupferpulver befreit wird.

Man erhält nach dem Trocknen ca. 14 g eines gelbbraunen Pulvers. Die Ausbeute ist fast quantitativ und wird bei Anwendung von reinem *p*-Xylol nur in verschwindendem Maße durch Sulfierung beeinträchtigt.

5 g des Rohproduktes werden in 20 ccm Pyridin gelöst, mit wenig Tierkohle aufgekocht: es schieden sich aus dem Filtrat 1.2 g gelbbrauner, intensiv grün fluoreszierender Blättchen des Dimethyl-2.1-anthrachinon-fluorenon aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 256° schmelzen.

0.1789 g Sbst.: 0.5349 g CO<sub>2</sub>, 0.0673 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (338.11). Ber. C 81.63, H 4.17.

Gef. » 81.54, » 4.21.

#### 5. 1-Methyl-phenanthro-anthrachinon-fluorenon (III).

14 g des bei der Zersetzung der Diazoniumverbindung mit Kupferpulver erhaltenen Rohproduktes werden zweimal mit je 250 ccm Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Es verbleiben ca. 7 g ungelöst als braunes Pulver, während die andere Hälfte vom Schwefelkohlenstoff mit rotbrauner Farbe aufgenommen wird.

Der erhaltene hellbraune, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand verflüchtigt sich im Bloc Maquenne zwischen 370—400°, ohne vorher zu schmelzen. Beim Kochen mit Pyridin oder Nitro-benzol geht er in Lösung, er scheidet sich aber stets wieder amorph aus. Die Analyse rechtfertigte die Annahme, daß es sich hier um das Produkt der Formel III handelt, obwohl ein um 0.94 % zu niedriger C-Gehalt gefunden wurde, was auf geringe Verunreinigungen der amorphen Substanz zurückzuführen ist.

Zur Analyse wurde das rohe Produkt mehrere Male mit *p*-Xylol ausgekocht, wobei noch geringe Mengen anhaftendes Dimethyl-fluorenon in Lösung gingen, und der Rückstand dreimal aus Nitro-benzol unter Zufügen geringer Mengen Tierkohle umgelöst. Das bei 150° zur Gewichtskonstanz getrocknete amorphe, hellbraune Produkt ergab folgende Werte:

0.1386 g Sbst.: 0.4334 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (320.10). Ber. C 86.22, H 3.78.

Gef. » 85.28, » 4.01.

Mit Natriumhydrosulfit und Alkali liefert das Produkt eine wenig charakteristische, hellbraune Küpe, die sich beim Kochen mit Zinkstaub nicht ändert.

Die für diese Substanz angenommene Konstitution wurde durch Überführung des Dimethyl-fluorenons beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in ein mit diesem identisches Produkt bewiesen.

#### Untersuchung der Schwefelkohlenstoff-Lösung.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft bis auf  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens, und die verbleibende grünlich fluoreszierende Lösung in eine weite Schale gegeben. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen, kleinen, gelbbraunen Kryställchen werden abgenutscht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff schmolz die Substanz bei 255—256° und lieferte mit dem aus Pyridin erhaltenen Produkt (II.) einen unveränderten Mischschmelzpunkt. Die Analyse ergab:

0.1552 g Sbst.: 0.4642 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (338.11). Ber. C 81.63, H 4.17.

Gef. » 81.58, » 4.09.

Das *p*-Dimethyl-anthrachinon-1.2-fluorenon ist in Alkohol, Äther und Ligroin sehr schwer, in heißem Schwefelkohlenstoff und Eisessig gut löslich. Mit Hydrosulfit erhält man bei gelindem Erwärmen eine intensiv weinrote Küpe.

Die nach dieser ersten Krystallisation verbliebene Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge wurde nun ganz zur Trockne verdunsten gelassen und die erhaltenen rotbraunen Krusten, welche wenig über 100°

schmolzen, zunächst mit 10-proz. heißer Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fielen geringe Mengen hellbrauner Flocken aus, die offenbar 1-Oxy-2-*p*-xyloyl-anthrachinon darstellen, jedoch nicht näher untersucht worden sind. Der Rückstand, ca. 3.5 g schmolz nach zweimaliger Krystallisation bei 159°. Der Analyse zufolge handelt es sich um 2-*p*-Xyloyl-anthrachinon:

0.1789 g Sbst.: 0.5317 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (340.13). Ber. C 81.14, H 4.74.  
 Gef. » 81.05, » 4.68.

Das durch Kondensation des Anthrachinon-2-carbonsäurechlorides mit *p*-Xylol und Aluminiumchlorid dargestellte Keton war mit dem hier erhaltenen Produkt identisch. Die Analyse des synthetischen Ketons ergab:

0.1824 g Sbst.: 0.5429 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (340.13). Ber. C 81.14, H 4.74.  
 Gef. » 81.18, » 4.66.

Mit Hydrosulfit wird bei schwachem Erwärmen eine intensiv smaragdgrüne Küpe erhalten.

6. 1-Methyl-phenanthro-anthrachinon-fluorenon (III.) aus *p*-Dimethyl-anthrachinon-2.1-fluorenon (II.) durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln.

Durch Verschmelzen mit 5 Tln. Chlorzink bei ca. 270°, sowie durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erhält man aus dem Fluorenon leicht das Phenanthro-anthrachinon-fluorenon.

Die Schwefelsäure-Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, jedoch stets mit dem Ergebnis, daß mit der Einwirkung der konz. Säure auf das Produkt eine Sulfierung desselben Hand in Hand geht.

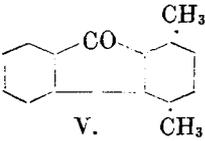
7a. Überführung des *p*-Dimethyl-anthrachinon-2.1-fluorenon (II.) in die Methyl-phenanthro-anthrachinon-carbonsäure der Formel IV durch Kalischmelze.

1.2 g krystallisiertes Fluorenon wurden mit 10 g Ätzkali in der Reibschale verrieben und die Mischung in einem Nickeltiegel im Ölbad ¾ Stdn. auf 180° erhitzt. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgenommen und von geringen Mengen Dimethyl-fluorenon abfiltriert. Aus der orangeroten, intensiv grün fluoreszierenden Lösung werden durch Salzsäure rotbraune Flocken einer Säure ausgefällt, die abfiltriert und neutral gewaschen wurden. Die vorhandenen Mengen der

neuen Säure waren zu gering, um eine Krystallisation derselben zu versuchen. Es wurde daher das erhaltene Produkt mit Alkohol ausgekocht, wobei etwa die Hälfte in Lösung ging, und der unlösliche Rückstand aus ammoniakalischer Lösung in das Silbersalz überführt und dasselbe, nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz, analysiert. Die Analyse ergab Werte, die mit den für das Silbersalz einer 5-Methyl-phenanthro-anthrachinon-carbonsäure (IV.) berechneten übereinstimmen.

0.1467 g Sbst.: 0.3315 g CO<sub>2</sub>, 0.0396 g H<sub>2</sub>O., 0.0356 g Ag.  
 C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Ag (444.98). Ber. C 62.03, H 2.94, Ag 24.24.  
 Gef. » 61.62, » 3.02, » 24.29.

Bei Aufstellung der Formel wurde angenommen, daß die Aufspaltung des Fluorens nur in einer Richtung stattfindet und die neugebildete Carboxylgruppe sich an dem methylsubstituierten Benzolring anlagert — eine Annahme, die nach den Erfahrungen, welche bei der Aufspaltung des 1,4-Dimethyl-fluorens (V.) in der Kalischmelze gemacht wurden, durchaus berechtigt erscheint<sup>1)</sup>.



Bei den in Alkohol löslichen Säuren dürfte es sich um durch einseitige Aufspaltung des Anthrachinon-Ringes gebildete substituierte Diphenyl-carbonsäuren handeln.

#### 7b. Überführung des 1-Methyl-phenanthro-anthra- chinon-fluorens (III.) in Methyl-phenanthro-anthra- chinon-carbonsäure (IV.).

In einem Nickeltiegel werden 16 g Ätzkali auf 230° erhitzt und in die Schmelze allmählich 2 g des fein gepulverten 1-Methyl-phenanthro-anthrachinon-fluorens eingetragen und 10 Min. gerührt. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgenommen, wobei alles bis auf einen geringfügigen Rückstand mit violetter Farbe in Lösung geht. Aus der filtrierten Lösung werden beim Ansäuern mit Salzsäure braune Flocken ausgefällt, welche nach dem Trocknen bei 100° ca. 1.5 g einer braunen, amorphen Säure liefern. Sie zeigt in allen Eigenschaften, soweit sich das bei dem unreinen Rohprodukt beurteilen läßt, Übereinstimmung mit der bei der Kalischmelze des 3,4-Phthalyl-5,8-dimethyl-fluorens (II.) gebildeten 5-Methyl-phenanthro-anthrachinon-carbonsäure.

<sup>1)</sup> Vergl. Schaarschmidt und Herzenberg, B. 53, 1390 [1920].