

### 329. Alfred Schaarschmidt und K. Kasai: Über das photochemische Verhalten von Methyl-anthrachinonen.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 20. August 1924.)

Der eine von uns (Schaarschmidt) beobachtete, daß das ganz schwach gelbgefärbte 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon beim Stehen am Licht intensiv rotbraune Farbe annimmt. Daraufhin angestellte Belichtungsversuche mit natürlichem und künstlichem Licht zeigten in der Tat, daß das Produkt schon nach kurzer Zeit sich in ein rotbraunes Pulver umwandeln läßt. Da Methyl-anthrachinone und daraus erhältliche Farbstoffe sehr widerstandsfähig sind, hofften wir, diese Lichtsynthese für photochemische Zwecke benutzen zu können, und haben daraufhin eine Reihe von Methyl-anthrachinonen der gleichen Behandlung unterworfen und feststellen können, daß alle Methyl-anthrachinone, auch die in 2-Stellung methylierten Derivate, mehr oder weniger lichtempfindlich sind.

In Folgendem sind die belichteten Produkte, beginnend mit dem empfindlichsten Körper, dem 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon, ungefähr nach dem Grade ihrer Veränderlichkeit am Lichte zusammengestellt. Belichtet wurde mit einer Jaenicke-Quecksilberlampe (4 Amp. und 110 Volt) in 30 cm Entfernung von der Lichtquelle:

	Aussehen	Färbung nach			
		1 Stde.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.
1-Methyl-4-chlor-anthrachinon .	gelblich-weiß	gelb,	braun	braun	braun
2-Methyl-anthrachinon . . .	gelblich-weiß	—	bräunl.	bräunl.	bräunl.
2-Methyl-3-brom-anthrachinon .	gelblich-weiß	—	bräunl.	bräunl.	bräunl.
2-Methyl-1-nitro-anthrachinon .	weiß	—	wenig braun	wenig braun	etwas braun
1-Methyl-anthrachinon . . .	gelb	—	—	—	wenig braun
2-Methyl-3-chlor-anthrachinon .	weiß	—	—	—	wenig verändert, Stich ins bräunliche
2-Methyl-1-chlor-anthrachinon .	gelblich-weiß	—	—	—	wenig verändert, gelblich
2-Dibrommethyl-1-chlor-anthrachinon . . . . .	weiß, Stich ins Graue	—	—	—	gelblich
1.3-Dimethyl-anthrachinon . .	weiß, Stich ins Graue	—	—	—	Stich ins Graue
1.3-Dimethyl-benzophenon . .	Öl, wasserhell	—	—	—	gelblich

Die Körper wurden vor der Belichtung durch Lösen in kalter reiner Schwefelsäure oder Eisessig und Eingießen der Lösung in Wasser in die geeignete feinverteilte Form gebracht.

Das 1-Methyl-anthrachinon wurde aus dem 1-Methyl-4-amino-anthrachinon durch Diazotieren und Verkochen mit Alkohol hergestellt. Das letztere wurde durch Behandeln des 1-Methyl-4-chlor-anthrachinons mit Ammoniak unter Druck gewonnen. Hierzu wurden 5 g 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon mit 7 g 25-proz. Ammoniak, 20 g Alkohol und einer Spur Kupferchlorid im Rohr 6 Stdn. auf 180–190° erhitzt. Es resultierten 5,25 g Reaktionsprodukt, von dem etwa die Hälfte in Eisessig löslich ist und in Form blutroter Krystalle erhalten wird. Der in Eisessig unlösliche schwarze Rückstand ist teilweise in Nitrobenzol löslich. Wir haben seine nähere Untersuchung vorläufig zurückgestellt.

Das rohe 1-Methyl-4-amino-anthrachinon wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, in bekannter Weise mit Natriumnitrit diazotiert und der Diazokörper mit Alkohol verkocht. Das erhaltene 1-Methyl-anthrachinon zeigte nach der Krystallisation aus Alkohol Schmp. 170° und stimmt mit den von Birukoff<sup>1)</sup> und Ullmann<sup>2)</sup> erhaltenen Präparaten überein.

$C_{15}H_{10}O_2$  (222). Ber. C 81,08, H 4,50. Gef. C 80,81, H 4,47.

Das 2-Brom-3-methyl-anthrachinon erhielten wir aus dem Kondensationsprodukt von *p*-Brom-toluol und Phthalsäure-anhydrid und konnten hierbei die Beobachtung von Heller<sup>3)</sup> bestätigen, daß es nicht gelingt, 1-Methyl-4-brom-anthrachinon auf diesem Wege darzustellen. 1-Chlor-2-methyl- und 3-Chlor-2-methyl-anthrachinon wurden auf dem üblichen Wege durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *o*-Chlor-toluol erhalten. Das 1,3-Dimethyl-anthrachinon wurde analog aus Phthalsäure-anhydrid und *m*-Xylol dargestellt.

Die Übersicht zeigt, daß das 1-Methyl-anthrachinon weniger lichtempfindlich ist als sein 4-Chlorderivat. Die Substitution wirkt also hier begünstigend. Im Gegensatz hierzu ist die Empfindlichkeit des 2-Methyl-anthrachinons größer als die seiner Halogenderivate. Beim 1,3-Dimethyl-anthrachinon konnte man erwarten, daß sich die Wirkung der 1- und 2-ständigen Methylgruppen addieren würde; der Versuch zeigt jedoch, daß das Dimethylderivat viel weniger empfindlich ist als die beiden Monomethyl-anthrachinone. Zum Vergleich haben wir auch das 1,3-Dimethyl-benzophenon hergestellt. Auch dieser Körper zeigte keine wesentliche Veränderung im Licht.

Wir haben nun größere Mengen des 1-Methyl-4-chlor-anthrachinons längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt (Probe I). Ferner wurde die Substanz in einer Stickstoff-Atmosphäre (Probe II) und im Hochvakuum nach vorherigem Ausspülen der Luft mit Stickstoff belichtet (Probe III). Alle 3 Proben färbten sich schon nach einigen Tagen tief rotbraun. Probe I wurde 6 Monate, die Proben II und III wurden 2 Monate belichtet. Die Analyse zeigte, daß sich die Zusammensetzung nicht geändert hat. Den letzteren beiden Versuchen zufolge handelt es sich nicht um eine Reaktion unter Sauerstoff-Aufnahme, sondern offenbar um eine Umlagerung unter Bildung einer chinoiden, gefärbten Form. Dafür spricht auch das Verhalten beim Umkrystallisieren aus Alkohol. Nach 20 Min. langem Kochen erhält man eine schwach gelbe Lösung, aus der sich der Ausgangskörper vom Schmp. 164°

<sup>1)</sup> B. 20, 2070 [1887].

<sup>2)</sup> B. 45, 688 [1912]; s. a. Fischer u. Sapper, J. pr. [2] 83, 204 [1911].

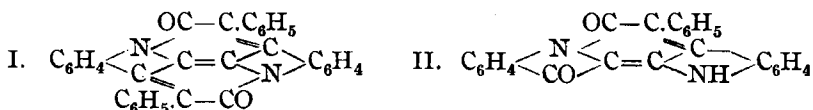
<sup>3)</sup> B. 45, 792 [1912].

wieder ausscheidet. Bei raschem Umlösen aus Alkohol scheiden sich zunächst noch braune, nicht einheitliche Krystalle aus. In Alkali ist das Produkt unlöslich. Oxygruppen sind also nicht gebildet worden. Offenbar handelte es sich um eine Reaktion zwischen den Methyl- und den Ketogruppen. Bei den 1-Methyl-anthrachinonen wird das Methyl mit der benachbarten *o*-ständigen Ketogruppe reagieren, während beim 2-Methyl-anthrachinon und seinen Derivaten die Methylgruppe mit der *p*-ständigen Ketogruppe in Reaktion tritt. Es ist anzunehmen, daß hier ähnliche Beziehungen zwischen den genannten Gruppen existieren, wie sie beim 1- und 2-Amino-anthrachinon maßgebend sind, und daß die Entstehung der Färbung der hier beschriebenen Produkte auf ganz ähnliche Weise zustande kommt wie bei den Aminokörpern. Eine entgültige Entscheidung kann erst nach eingehender Untersuchung auf dem sehr umfangreichen Gebiet gefällt werden.

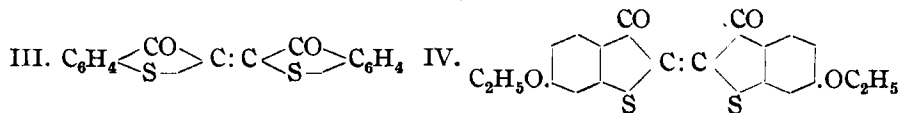
### 330. Theodor Posner und Ernst Wallis: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, V.: Über einige Abkömmlinge des Thioindigos<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 19. August 1924.)

Bei den Arbeiten über die Einwirkung von nitrosen Gasen auf Indigo und Tolyindigo hatte der eine von uns<sup>2)</sup> neben einer Oxydation den Ersatz der Wasserstoffatome beider NH-Gruppen durch Nitrosogruppen angenommen. Bei der weiteren Untersuchung, über die demnächst berichtet werden soll, waren vorübergehend Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht aufgetaucht, weil Nitrosierungsprodukte ähnlicher Art auch bei der Einwirkung nitrosen Gase auch aus dem sog. Lackrot Ciba B (I) erhalten wurden, das keine NH-Gruppen mehr enthält. Es lag



daher nahe, anzunehmen, daß die allen untersuchten Ausgangsmaterialien gemeinsame Äthylen-Bindung der Angriffspunkt für die nitrosen Gase sei, und daß die primär entstehenden Einwirkungsprodukte dem Typus der Pseudonitrosite oder der Dinitrüre bzw. Nitronitrite<sup>3)</sup> entsprechen. War diese Auffassung, für die auch gewisse Beobachtungen über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo zu sprechen schienen, richtig, so erschien es nicht unmöglich, auch vom Thioindigo (III) ähnliche Nitrosierungsprodukte zu erhalten. Es gelang uns aber weder beim Thioindigo,



noch bei einem Kernsubstitutions-Derivat desselben, dem Thioindigo-Orange R von Kalle (6.6'-Diäthoxy-thioindigo [IV]), durch Ein-

<sup>1)</sup> IV. Abhandlung: Posner u. Kemper, B. 57, 1311 [1924].

<sup>2)</sup> Posner u. Aschermann, B. 53, 1925 [1920]; Posner u. Heumann, B. 56, 1621 [1923].

<sup>3)</sup> Wieland, A. 424, 72 [1921].