

daß Diäthylketon sich zu ungesättigten cyclischen Ketonen und Kohlenwasserstoffen kondensieren läßt⁴⁾.

Wenn Aceton, Methyl-äthylketon, Diäthylketon, Dipropylketon und Methyl-*n*-butylketon ebenso behandelt werden, wie Diallyloxyd in dem vorstehenden Versuch, so werden wohlriechende Öle erhalten, die tief rot, grün und purpurn gefärbt sind, je nach der Struktur des angewandten Ketons.

79. Harry Raudnitz: Über 5.8-Dioxy- α -anthrapyridinchinone.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 16. Januar 1929.)

Die nahe Beziehung zwischen Phthalsäure und Chinolinsäure legte schon früher den Gedanken nahe, die durch die Konstitution dieser Verbindungen als *o*-Dicarbonsäuren gegebene Analogie experimentell zu verfolgen. Durch Einwirkung von Chinolinsäure-anhydrid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vollzieht sich eine der Bildung der *o*-Benzoyl-benzoessäure aus Benzol und Phthalsäure-anhydrid völlig entsprechende Reaktion, indem die β -Benzoyl-picolinsäure¹⁾ entsteht. Da diese Benzoyl-pyridin-carbonsäure beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung Phenyl-pyridylketon bildet und dieses durch Oxydation in Nicotinsäure übergeführt werden kann, kommt dieser Säure, die auch von A. Kirpal²⁾ bestätigte Struktur der β -Benzoyl-picolinsäure zu, es tritt somit der aromatische Rest an das β -ständige Carbonyl. Die Hoffnung, aus dieser Benzoyl-picolinsäure zu einem stickstoffhaltigen Analogon des Anthrachinons zu gelangen, konnte von Bernthsen und Mettegang nicht verwirklicht werden. Philips³⁾ wies einige Jahre später die Bildung eines stickstoffhaltigen Anthrachinon-Analogons aus β -Benzoyl-picolinsäure mit Sicherheit nach und nannte dieses im Sinne der von Graebe für das Anthrachinon gewählten Nomenklatur α -Anthrapyridinchinon (I).

Er fand, daß man die β -Benzoyl-picolinsäure mit Schwefelsäure bis auf 270° erhitzen muß, um das Chinon in wahrnehmbarer Menge zu erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch in der Substanz vom Schmp. 269°, die Bernthsen und Mettegang in Händen hatten, das gesuchte α -Anthrapyridinchinon (Schmp. 280°) vorlag. Ferner hat Just⁴⁾ das unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid entstehende Kondensationsprodukt aus Chinolinsäure-anhydrid und Toluol untersucht und in Analogie zur β -Benzoyl-picolinsäure als β -*p*-Toluyl-picolinsäure bezeichnet. C. M. Jephcott⁵⁾ hat noch eine zweite β -Toluyl-picolinsäure dargestellt. Derselbe Autor⁶⁾ hat durch Kondensation von Chinolinsäure-anhydrid mit Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol-Lösung α - und β -Naphthoyl-picolinsäure, in gleicher Weise mit Acenaphthen 4-Acenaphthoyl-picolinsäure ge-

⁴⁾ Petrow, B. **60**, 2548 [1927].

¹⁾ Bernthsen und Mettegang, B. **20**, 1209 [1887].

²⁾ Monatsh. Chem. **27**, 371—378 [1906], **31**, 298 [1910].

³⁾ B. **27**, 1925 [1894].

⁴⁾ Monatsh. Chem. **18**, 452 [1897].

⁵⁾ C. **1925**, I 1408.

⁶⁾ C. **1926**, II 30.

Substanz gelöst	in Kalilauge		in Schwefelsäure		in Schwefelsäure-Borsäure	
	Farbe	Absorption	Farbe	Absorption	Farbe	Absorption
Chinizarin ⁷⁾	violett	596.1, 553.7, 517.7	rot	548.3, 509.6, 476.4	rot	547.5, 508.8, 475.5
α -Pyrychinizarin	violett	600.7, 561.5	carmoi- sinrot	574, 532.2	rosa- rot	547.5, 506.5, 473.5
1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon ...	violett	584, 539, 505	orange	540, 500, 469	gelb	534, 496.5, 463
6.7-Benz- α -pyrychinizarin	rot- violett	586.5, 544	gelb- rot	einseitige Absorption, im Gelben beginnend	orange	541.5, 503, 467

wonnen. Von der Ausführung eines Ring-
schlusses wird keine Erwähnung getan.

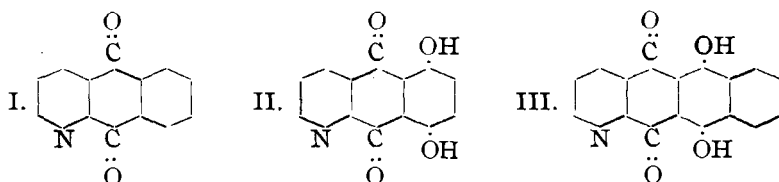
Bemerkenswert wären noch die mit Chi-
nolinsäure-anhydrid und Phenolen aus-
geführten Chinolinein-Kondensationen⁷⁾, da
das Ring-Stickstoffatom im Vergleich zu den
entsprechenden Phthaleinen eine Aufhellung
der Farbe und Abnahme der Fluorescenz
bewirkt. Auch beim α -Anthrapyridinchinon
zeigt sich der Einfluß des Kern-Stickstoffs
auf die Farbe seiner Leukoverbindung. Mit
Natronlauge und Zinkstaub erhitzt, bildet es
eine dunkelblaue Lösung, die beim Schütteln
mit Luft unter Rückbildung des ursprünglichen
Produktes entfärbt wird. Die Gegenwart des
Pyridin-Ringes im Anthrachinon-Komplex
scheint gegenüber dem Anthrachinon eine
Farbvertiefung hervorzurufen. Aus diesem
Grunde schien es für die Theorie der Farbstoffe
von Interesse, vorerst die dem Chinizarin und
dem 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon analogen
 α -Anthrapyridinchinone darzustellen und zu
beobachten, in welcher Richtung sich der
Einfluß des Pyridin-Ringes in spektro-
skopischer Hinsicht geltend macht. Wie
aus nebenstehender Tabelle ersichtlich ist, tritt
eine deutliche Verschiebung der Maxima der
Absorptionsstreifen gegen das rote Ende des
Spektrums ein.

Während die Einwirkung von Chinolin-
säure-anhydrid auf aromatische Verbindungen
in Gegenwart von Aluminiumchlorid nur zu
Produkten vom Charakter der Keto-picolin-
säuren führt, kann man mittels einer Natrium-
Aluminiumchlorid-Schmelze (1:5) von Chi-
nolinsäure-anhydrid mit solchen kern-
hydroxylierten aromatischen Verbindungen,
deren Hydroxylgruppen sich, wie vorerst fest-
gestellt wurde, in 1.4-Stellung befinden,
in einem Arbeitsgang zu den ent-
sprechenden 5.8-Dioxy- α -anthrapyridin-
chinonen gelangen. Hingegen gelingt es

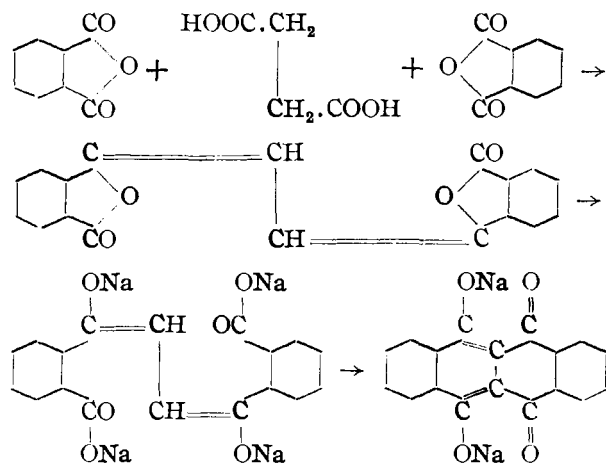
⁷⁾ Noetting und Collin, B. **17**, 258 [1884];
Liebermann und Wölbling, B. **35**, 1786 [1902];
Chandra Ghosh, Journ. chem. Soc. London **115**, 1102
[1919]; Dox, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1948—49
[1904].

⁸⁾ Formánek, Untersuchung und Nachweis
organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege,
I. S. 226 [1908].

nicht, Chinolinsäure-anhydrid mit Brenzcatechin zu einem 6.7-Dioxy- α -anthrapyridinchinon zu kondensieren, wiewohl sich Phthalsäure-anhydrid mit Brenzcatechin entsprechend den Angaben des Deutsch. Reichs-Pat. 298345, Beisp. 1⁹⁾ in glatter Reaktion zu Hystazarin kondensieren läßt. Man gelangt somit durch Kondensation von Chinolinsäure-anhydrid mit Hydrochinon zu 5.8-Dioxy- α -anthrapyridinchinon oder α -Pyrchinizarin¹⁰⁾ (II), mit 1.4-Dioxy-naphthalin zu 5.8-Dioxy-6.7-benz- α -anthrapyridinchinon oder 6.7-Benz- α -pyrchinizarin (III).



Vorerst wurde noch die Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf Hydrochinon und 1.4-Dioxy-naphthalin in den Rahmen der Untersuchung gezogen. In ersterem Falle wurde Chinizarin¹¹⁾, in letzterem 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon in vorzüglicher Reinheit gewonnen. Das 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon war bisher nur auf indirekten Wegen



⁹⁾ Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 13, 390.

¹⁰⁾ Niementowski, Frühling, Joszt, Roczniki Chemji 7, 218—219 [1927].

¹¹⁾ Ich glaube, die Darstellung des Chinizarins deswegen erwähnen zu müssen, da in jüngster Zeit Zahn und Ochwat, A. 462, 88 [1928], den Versuch unternahmen, aus Maleinsäure-anhydrid und 1.4-Dioxy-naphthalin das 9.10-Dioxy-1.4-anthrachinon darzustellen, wobei sie jedoch 1.4-Dioxy-9.10-anthrachinon erhielten. Was die Aufarbeitung ihrer Schmelze anlangt, haben sie nach deren Zersetzung ein dunkel gefärbtes Kondensationsprodukt erhalten, das, mit Chloroform extrahiert, Chinizarin liefert, eine Beobachtung, die ich trotz mehrmaliger Wiederholung des Versuches nicht bestätigen kann. Vielmehr befindet sich die Hauptmenge des Chinizarins als Aluminat in Lösung, was den Gedanken nahelegt, daß das Aluminiumchlorid unter Salzbildung enolisierend wirkt.

zugänglich. Das durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid und Bernsteinsäure mittels Alkaliacetaten¹²⁾ gewonnene Äthin-diphthalid lagert sich durch Behandeln mit Kaliummethylat einerseits zu Bis-diketo-hydrinden, andererseits zu Isoäthin-diphthalid um, das mit 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon identisch ist¹³⁾ (vergl. das Reaktions-Schema auf S. 511).

Ein anderer Weg zur Darstellung von 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon wurde von Deichler und Weizmann¹⁴⁾ beschrieben. Sie kondensierten Phthalsäure-anhydrid und α -Naphthol mittels reiner Borsäure oder eines Schwefelsäure-Borsäure-Gemisches zu *o*-[Oxy-naphthoyl]-benzoesäure resp. zum 1-Oxy-2.3-benzanthrachinon. Dieses 1-Oxy-2.3-benzanthrachinon kann sowohl durch oxydative Kalischmelze als durch Erhitzen mit Schwefelsäure-Borsäure oder Nitrosyl-schwefelsäure zu 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon hydroxyliert werden.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Grete Laube.)

Synthese des Chinizarins.

Äquimol. Mengen von Phthalsäure-anhydrid (7.5 g) und Hydrochinon (5.5 g) werden in eine auf 200° erwärmte Schmelze von Natrium-Aluminiumchlorid (12.5 g: 62.5 g) eingetragen und so lange gerührt, bis die Schmelze eine gleichmäßig rote Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird das Schmelzgut mit Wasser zersetzt, wobei es bis auf einen unbedeutenden Rückstand in Lösung geht. Das in Lösung befindliche Chinizarin-aluminat wird mit überschüssiger Kalilauge bis zum Verschwinden des ausgefallenen Aluminiumhydroxyds zersetzt und vorsichtig in der Kälte mit verd. Salzsäure angesäuert, worauf sich das Chinizarin in rotbraunen Flocken abscheidet. Nach längerem Stehen befindet es sich in leicht filtrierbarer Form. Abfiltriert und getrocknet, schmilzt das Produkt bei 198° und zeigt alle für das Chinizarin in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Synthese des 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinons.

In eine Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze (47 g: 235 g) werden bei 200° 30 g 1.4-Dioxy-naphthalin¹⁵⁾ und 28 g Phthalsäure-anhydrid eingerührt. Die Schmelztemperatur wird im Verlaufe einer Stunde auf 230—240° gesteigert. Nach dem Erkalten wird das Schmelzgut zersetzt und einige Male mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand besteht aus dem basischen Aluminiumsalz des 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinons. Es ist nach dem Trocknen ein schwarzes, grün glänzendes Produkt, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch mehrmaliges Behandeln mit heißer Kalilauge wird das 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon in Lösung gebracht und durch Ausfällen mit verd. Salzsäure in rotbraunen Flocken erhalten. Das getrocknete Produkt läßt sich aus Nitro-benzol, besser aus Chlor-benzol umkrystallisieren, aus dem es sich in braunroten Krystallen mit grünem Flächen-

¹²⁾ Gabriel und Michael, B. **10**, 1559, 2207 [1877], **11**, 1682 [1878].

¹³⁾ Roser, B. **17**, 2774 [1884]; Nathanson, B. **26**, 2582 [1893]; Gabriel und Leupold, B. **31**, 1159 [1898]; Kaufmann, B. **30**, 382 [1897].

¹⁴⁾ B. **36**, 547 [1903], Deutsch. Reichs-Pat. 134985, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **6**, 426; Deutsch. Reichs-Pat. 138324, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **7**, 240; Deutsch. Reichs-Pat. 138325, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **7**, 241; Deutsch. Reichs-Pat. 298345, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **13**, 390.

¹⁵⁾ Russig, Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 32 [1900].

glanz abscheidet. Die Substanz ist im Vakuum leicht sublimierbar (lange, dunkelrote Nadeln) und schmilzt bei 349⁰ (unkorr.).

0.1054 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.0361 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₄. Ber. C 74.5, H 3.4. Gef. C 74.3, H 3.3.

Synthese des α -Pyrchinizarins (II).

5.5 g Hydrochinon und 7.5 g Chinolinsäure-anhydrid werden in eine Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze (12.5 g: 62.5 g) bei 180⁰ unter kräftigem Rühren allmählich eingetragen. Während des Eintragens wird die Temperatur der Schmelze auf 200⁰ gesteigert. Nachdem die Schmelze nach ca. 10 Min. ein einheitlich dunkelrotes Aussehen angenommen hat, wird erkalten gelassen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser zersetzt. Das α -Pyrchinizarin geht unter Bildung des Aluminiumsalzes (Aluminiumdoppelsalzes) mit roter Farbe in Lösung. Das Filtrat wird so lange mit 20-proz. Natronlauge versetzt, bis das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd in Lösung geht und das α -Pyrchinizarin sich als schwer lösliches Natriumsalz abscheidet. Filtriert und getrocknet, bildet es ein dunkelblauviolett Pulver (6.2 g, entspr. 44% d. Th.). Das Natriumsalz wird in wenig heißem Wasser aufgenommen und vorsichtig mit verd. Salzsäure versetzt. Das in Flocken abgeschiedene α -Pyrchinizarin wird filtriert, getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert, aus dem es sich in dunkelroten Nadeln abscheidet. Die Substanz ist im Vakuum sublimierbar und zeigt den Schmp. 237⁰ (unkorr.).

8.865 mg Sbst.: 0.449 ccm N (16⁰, 755 mm). — C₁₃H₉O₄N. Ber. N 5.80. Gef. N 5.94.

Synthese des 5.8-Dioxy-6.7-benz- α -anthrapyridinchinons oder 6.7-Benz- α -pyrchinizarins (III).

Verschmilzt man in gleicher Weise 8 g 1.4-Dioxy-naphthalin und 7.5 g Chinolinsäure-anhydrid, so erhält man nach der Zersetzung der Schmelze eine braunrote Lösung, die das 6.7-Benz- α -pyrchinizarin als Aluminiumdoppelsalz enthält. Durch überschüssige Natronlauge wird das Aluminiumhydroxyd in Lösung gebracht, während sich das 6.7-Benz- α -pyrchinizarin als schwer lösliches Natriumsalz abscheidet, das, filtriert und getrocknet, ein dunkelviolett Pulver ist. Die Zerlegung des Natriumsalzes geschieht in analoger Weise wie im vorgehenden Versuche. Das aus Toluol umkrystallisierte 6.7-Benz- α -pyrchinizarin bildet braunrote Nadeln, die im Vakuum unter teilweiser Zersetzung sublimierbar sind. Es ist in Alkohol sehr schwer, gut in Benzol und Toluol, leicht in Nitrobenzol und Cumol löslich. Schmp. 363⁰ (unkorr.).

10.289 mg Sbst.: 0.4421 ccm N (17⁰, 740 mm). — C₁₇H₉O₄N. Ber. N 4.81. Gef. N 4.92.