

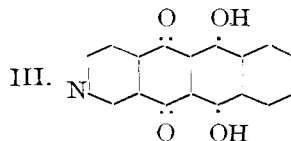
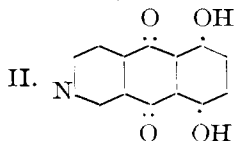
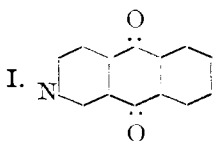
139. H. Raudnitz: Über 5.8-Dioxy- $\beta$ -anthrapyridinchinone.

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

(Eingegangen am 23. Februar 1929.)

Bernthsen und Mettegang<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß die mit Chinolinsäure-anhydrid und Benzol durchgeführte Friedel-Craftsche Reaktion zur  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure führt. Philips<sup>2)</sup> hat diese Reaktion mit gleich günstigem Erfolge auf Cinchomeronsäure-anhydrid übertragen und durch Erhitzen des entstandenen Ketonensäure-Gemisches<sup>3)</sup> von  $\gamma$ -Benzoyl-nicotinsäure und  $\beta$ -Benzoyl-isonicotinsäure mit konz. Schwefelsäure auf 175° das  $\beta$ -Anthrapyridinchinon (I) erhalten. In Verfolg meiner spektroskopischen Untersuchungen über den Einfluß des Pyridin-Ringes im Anthrachinon-Komplex habe ich die dem Chinizarin und 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon analogen  $\beta$ -Anthrapyridinchinone dargestellt und die Beobachtung gemacht, daß das  $\beta$ -ständige Stickstoffatom stärker farbvertiefend wirkt als das  $\alpha$ -ständige. Aus der Gegenüberstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen in der Tabelle auf S. 939 ist die Verschiebung der Maxima der Absorptionsstreifen der  $\beta$ -Verbindungen gegen das rote Ende des Spektrums ersichtlich.

In der Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze zeigt das Cinchomeronsäure-anhydrid ein analoges Verhalten wie Chinolinsäure-anhydrid<sup>4)</sup>, indem es sich mit 1.4-kernhydroxylierten aromatischen Verbindungen in glatter Reaktion zu 5.8-Dioxy- $\beta$ -anthrapyridinchinonen kondensieren läßt. Man erhält durch Kondensation von Cinchomeronsäure-anhydrid mit Hydrochinon 5.8-Dioxy- $\beta$ -anthrapyridinchinon oder  $\beta$ -Pyrchinizarin<sup>5)</sup> (II), mit 1.4-Dioxy-naphthalin 5.8-Dioxy-6.7-benz- $\beta$ -anthrapyridinchinon oder 6.7-Benz- $\beta$ -pyrchinizarin (III).

**Beschreibung der Versuche.**

(Mitbearbeitet von Grete Laube).

 $\beta$ -Pyrchinizarin.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Cinchomeronsäure-anhydrid (7.5 g) und Hydrochinon (5.5 g) wird in eine auf 180° erwärmte Schmelze von Natrium-Aluminiumchlorid (12.5 g; 62.5 g) unter kräftigem Rühren allmählich eingetragen und die Schmelztemperatur langsam auf 200° gesteigert. Nach dem Erkalten wird das dunkelrote Schmelzgut mit

1) B. 20, 1208 [1887].

2) B. 27, 1925 [1894].

3) Kirpal, Monatsh. Chem. 30, 357 [1909].

4) Raudnitz, B. 62, 509 [1929].

5) Niementovski, Frühling, J oszt, Roczniki Chemji 7, 218—219 [1927].

Substanz gelöst	in Kalilauge		in Schwefelsäure		in Schwefelsäure-Borsäure	
	Farbe	Absorption	Farbe	Absorption	Farbe	Absorption
$\alpha$ -Pyrchinizarin . . . . .	violett	600.7, 561.5	carmin-rot	574, 532.2	rosa-rot	547.5, 506.5, 473.5
$\beta$ -Pyrchinizarin . . . . .	biau	618, 573	violett	undeutliche Streifen im Gelb-Grün	rot	559, 518.5, 483
6.7-Benz- $\alpha$ -pyrchinizarin .	rot- violett	586.5, 544	gelb-rot	einseitige Absorption von 590	orange	541.5, 503, 467
6.7-Benz- $\beta$ -pyrchinizarin .	bau- violett	600.5, 555.5	wein-rot	undeutlich	orange	552, 513, 576

Wasser versetzt, wobei das  $\beta$ -Pyrchinizarin als Aluminat in Lösung geht. Das Filtrat dieser Lösung wird mit überschüssiger 20-proz. Natronlauge versetzt, wodurch sich das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd löst und das  $\beta$ -Pyrchinizarin als schwer lösliches Natriumsalz abscheidet. Filtriert und getrocknet, ist es ein blauschwarzes Pulver (Ausbeute 7.5 g, entspr. 49% d.Th.). Das Natriumsalz wird in wenig heißem Wasser aufgenommen und vorsichtig mit verd. Salzsäure versetzt. Das  $\beta$ -Pyrchinizarin scheidet sich dann als braunroter Niederschlag ab, der abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das  $\beta$ -Pyrchinizarin bildet in reinem Zustand bronzefarbene Blättchen, die im Vakuum in leuchtend roten Schuppen sublimieren und bei 211° (unkorr.) schmelzen.

10.786 mg Sbst.: 0.562 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{13}H_9O_4N$ . Ber. N 5.80. Gef. N 5.92.

#### 6.7-Benz- $\beta$ -pyrchinizarin.

Verschmilzt man in gleicher Weise 8 g 1.4-Dioxy-naphthalin und 7.5 g Cinchomeronsäure-anhydrid, so erhält man nach der Zersetzung der Schmelze eine dunkelrote Lösung, die das 6.7-Benz- $\beta$ -pyrchinizarin als Aluminat enthält. Durch überschüssige Natronlauge wird das 6.7-Benz- $\beta$ -pyrchinizarin als schwer lösliches Natriumsalz zur Abscheidung gebracht. Die Zerlegung des dunkelgefärbten Salzes geschieht in analoger Weise wie im vorhergehenden Versuch. Das aus Toluol umkrystallisierte 6.7-Benz- $\beta$ -pyrchinizarin bildet rotbraune Nadeln. Es ist im Vakuum in braunroten Nadeln sublimierbar und schmilzt bei 343° (unkorr.).

19.586 mg Sbst.: 0.812 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{17}H_9O_4N$ . Ber. N 4.81. Gef. N 4.72.