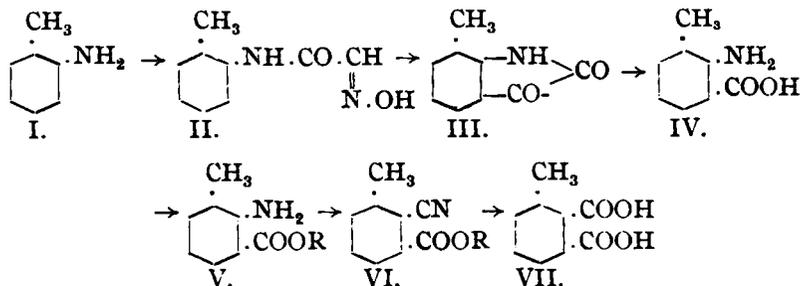


### 314. Fritz Mayer und Otto Stark: Studien in der Reihe des 1-Methyl-anthrachinons.

(Eingegangen am 30. Juni 1931.)

Bei der Konstitutions-Ermittlung einer Reihe von Naturstoffen, welche dem Anthrachinon nahestehen (Insekten-Farbstoffe u. a.), hat sich gezeigt, daß solche vielfach eine Methylgruppe in 1-Stellung tragen. Synthetisch sind bisher verhältnismäßig wenig 1-methyl-substituierte Anthrachinon-Derivate dargestellt worden, auch technisch wertvolle Produkte sind kaum bekannt geworden. Wir haben uns daher bemüht, die Wege für den Aufbau solcher Derivate etwas zu ebnen; Vorbedingung hierzu war der Besitz größerer Mengen 3-Methyl-phthalsäure, für welche in der Literatur nicht ganz zureichende Darstellungsmethoden angegeben sind. Young<sup>1)</sup> gewann sie durch Oxydation von  $\alpha$ -Methyl-hydrindon, Jürgens<sup>2)</sup> ausgehend von *m*-Toluylsäure, M. Mayers<sup>3)</sup> Versuche mit 1-Methyl-2-amino-3-nitro-benzol hielten der Nachprüfung von Gabriel und Thieme<sup>4)</sup> und Rosenbach<sup>5)</sup> nicht stand. Weißgerber und Kruber<sup>6)</sup> oxydieren 1,6-Dimethyl-naphthalin, auch Günther<sup>7)</sup> hat auf Anregung des einen von uns die Oxydation von 1-Methyl-naphthalin mit Ozon ergebnislos versucht.

Der von uns eingeschlagene Weg baut sich auf den Versuchen von Jürgens auf und ist durch folgende Formelbilder gekennzeichnet<sup>8)</sup>:



Rechnerisch stellt der Weg sich wie folgt: Von I nach II 63 %, von II nach III 95 %, von III nach IV 97 %, von IV nach V 88 %, von V nach VI 60 %, von VI nach VII 97 %, das bedeutet vom *o*-Toluidin zur 3-Methyl-phthalsäure 29.8 %. Die Stufe von V nach VI läßt sich durch Arbeiten in alkohol. Lösung<sup>9)</sup> auf 74 % erhöhen, womit die Ausbeute auf 36.7 % steigerbar ist, aber die Kosten erheblich wachsen.

3-Methyl-phthalsäure-anhydrid kondensiert sich mit Benzol, wobei ein Gemisch der möglichen isomeren Benzoyl-toluylsäuren entsteht, welches sich leicht in 1-Methyl-anthrachinon überführen läßt. Die Eigenschaften entsprechen den in der Literatur beschriebenen, aus Phthalsäure-anhydrid und *p*-Chlor-toluol hergestellten Präparaten. Bei der Kondensation mit Toluol entstand ebenfalls ein Gemisch isomerer Säuren, welches

<sup>1)</sup> B. 25, 2106 [1892].

<sup>2)</sup> B. 40, 4413 [1907].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 92, 139, 169 [1915].

<sup>4)</sup> B. 52, 1079 [1919].

<sup>5)</sup> Dissertat., Frankfurt a. M. 1926.

<sup>6)</sup> B. 52, 346 [1919].

<sup>7)</sup> Dissertat., Frankfurt a. M. 1929.

<sup>8)</sup> In Rücksicht gezogen wurden die Arbeiten von Mayer, Schäfer u. Rosenbach, Arch. Pharmaz. 267, 571 [1929] und Sandmeyer, Helv. chim. Acta 2, 234 [1919]; Dtsch. Reichs-Pat. 375616 u. 418009; Niementowski u. Rozanski, B. 21, 1997 [1888].

<sup>9)</sup> B. 42, 423 [1909].

beim Ringschluß in ein Gemisch von 1.6- und 1.7-Dimethyl-anthrachinon übergang, das im Gegensatz zu dem Gemisch von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthrachinon<sup>10)</sup> sich bis jetzt noch nicht trennen ließ. Mit *p*-Xylol entstand das 1.5.8-Trimethyl-anthrachinon, dessen Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak nur bis zur Anthron-Stufe führte.

Majima und Kuroda<sup>11)</sup> haben beim Abbau des Shikons ein 1-methyl-substituiertes Oxy-anthrachinon vom Schmp. 232° erhalten und es als 1-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinon erkannt. Hayashi<sup>12)</sup> hat auf sehr umständlichem Wege über das 1-Methoxy-4-chlor-benzol das Produkt synthetisiert und gibt den Schmp. zu 233–234°. Einfacher gelingt die Darstellung in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze mit Hydrochinon und 3-Methyl-phthalsäure-anhydrid. Der Schmp. des reinen Produktes liegt bei 238°, der des Diacetylderivates bei 224° (Kuroda: 217°).

Die Bildungsgeschwindigkeit in der 1-Reihe scheint wesentlich geringer zu sein als in der 2-Reihe, die der eine von uns mit Hrn. Günther untersuchte, auch die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig. Die Beanspruchung der Ketogruppe im Anthrachinon-Kern durch die 1-ständige Methylgruppe ist gering, denn es entsteht aus 1-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinon mit Bor-essigsäure-anhydrid der normale Diboressigester.

Mit Ammoniak entsteht aus dem Methyl-chinizarin das 1-Methyl-5.8-diamino-anthrachinon, das durch Benzoylieren einen bordeauxroten Farbstoff liefert. Mit *p*-Toluidin entsteht ein blaugrüner Ditoluido-Abkömmling, ferner wurden aus 3-Methyl-phthalsäure-anhydrid dargestellt: mit Toluhydrochinon das 1.6 (oder 7?) -Dimethyl-5.8-dioxy-anthrachinon, mit Oxyhydrochinon das 1-Methyl-5.6 (oder 7) .8-trioxy-anthrachinon, das auch aus dem Chinizarin-Derivat über das Dichinon und Triacetat entsteht. Mit Resorcin erhält man ein Derivat vom Schmp. 285–286°, Schmp. des Diacetates 165–166°. Da von Schunck und Marchlewski<sup>13)</sup> das 1-Methyl-6.8-dioxy-anthrachinon vom Schmp. 246° (Diacetat: Schmp. 195°) beschrieben ist, so muß von den für unsere Synthese vorhandenen zwei Möglichkeiten unserer Verbindung die Konstitution eines 1-Methyl-5.7-dioxy-anthrachinons zugewiesen werden. Schunck und Marchlewski haben versucht, das letztere Derivat aus *m*-Toluylsäure und *symm.* *m*-Dioxy-benzoessäure darzustellen, konnten aber das entstandene Gemisch von 2-Methyl-6.8-dioxy-anthrachinon und 1-Methyl-5.7-dioxy-anthrachinon nicht trennen. Mit Brenzcatechin und 3-Methyl-phthalsäure sind drei Isomere möglich: 1-Methyl-7.8-dioxy-anthrachinon, 1-Methyl-6.7-dioxy-anthrachinon und 1-Methyl-5.6-dioxy-anthrachinon. Bei der Aufarbeitung der Schmelze konnten aber nur zwei Dioxyderivate aufgefunden werden, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit in Benzol trennen ließen; leider entstanden sie in so geringer Ausbeute, daß an eine Konstitutions-Bestimmung nicht zu denken war.

Bei der Synthese von methyl-substituierten Anthrachinon-Derivaten kann auch die Elbssche Synthese<sup>14)</sup> in Betracht kommen, die sich heute auch nach dem Engl. Pat. 251270 mit Zusatz 253911 der I.-G. Farbenindustrie in technisch zureichendem Maße durchführen läßt. Wir haben

<sup>10)</sup> Mayer u. Günther, B. 63, 1455 [1930].

<sup>11)</sup> C. 1922, III 677.

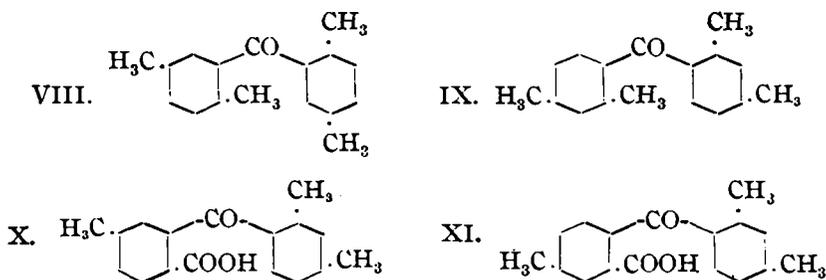
<sup>12)</sup> C. 1928, I 346.

<sup>13)</sup> Journ. chem. Soc. London 69, 70 [1896].

<sup>14)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 41, 140 [1890].

daher auch die Elbssche Methode in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. In Gemeinschaft mit H. Günther<sup>15)</sup> hatte der eine von uns aus 4-Methyl-phthalsäure und *p*-Xylol das 1.4.6-Trimethyl-anthrachinon vom Schmp. 143° erhalten, während Elbs aus *p*-Dixylylketon (VIII) das entsprechende Anthracen erhalten hat, diese Verbindung oxydierte und merkwürdigerweise für das so entstehende 1.4.6-Trimethyl-anthrachinon den Schmp. 184° angibt. Es besteht nun sowohl bei Elbs, wie bei unserer Synthese die Möglichkeit der Wanderung von Methylgruppen, welcher der eine von uns bei seinen Arbeiten schon mehrfach begegnet ist. Wir haben daher 3.6-Dimethyl-phthalsäure dargestellt und diese mit Toluol kondensiert. Der Ringschluß mußte wiederum 1.4.6-Trimethyl-anthrachinon liefern, wir fanden den Schmp. übereinstimmend mit der früheren Angabe bei 143°. Das Produkt war mit dem von Günther erhaltenen identisch. Elbs hat nun *p*-Dixylylketon aus *p*-Xylol durch Einwirkung von Phosgen erhalten, wir haben bei der Nacharbeitung seiner Methode das Chlorid der 1.4-Dimethyl-benzol-2-carbonsäure mit *p*-Xylol kondensiert, das durch Wasser-Abspaltung erhaltene 1.4.6-Trimethyl-anthracen hat den Schmp. 227°, wie Elbs ihn angibt, das durch Oxydation daraus erhaltene Anthrachinon-Derivat schmilzt ebenfalls bei 227°, während Elbs 184° angibt. Bei einer der beschriebenen Reaktionen muß also eine Wanderung von Methylgruppen stattgefunden haben.

Wir haben deshalb einen zweiten derartigen Fall studiert. Elbs hat aus *m*-Dixylylketon (IX) über das Anthracenderivat 1.3.6-Trimethyl-



anthrachinon vom Schmp. 190° erhalten. Es muß nun aus 4-Methyl-phthalsäure und *m*-Xylol ein Gemisch zweier Säuren X und XI entstehen, welches durch Ringschluß in ein Gemisch von 1.3.6- und 1.3.7-Trimethyl-anthrachinon übergehen sollte. Da sich 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthrachinon, wie der eine von uns mit Günther a. a. O. zeigte, trennen lassen, 1.6- und 1.7-Dimethyl-anthrachinon sich aber nicht trennen ließen (vergl. oben), so konnte über die Trennungsmöglichkeiten keine Voraussage gemacht werden. Die Trennung gelang durch Behandeln mit Petroläther und lieferte ein bei 128–129° und ein bei 192° schmelzendes Derivat, letzteres ist wohl mit der Elbsschen Verbindung identisch. Hier ist also nach den beiden Reaktionen das gleiche Derivat entstanden.

Mit der 3.6-Dimethyl-phthalsäure haben wir noch dargestellt: 1.4-Dimethyl-5.8-dioxy-, 1.4.6-Trimethyl-5.8-dioxy-, 1.4-Dimethyl-5.7.8-trioxy- und 1.4-Dimethyl-5.6.7-trioxy-anthrachinon.

<sup>15)</sup> Dissertat., Frankfurt a. M. 1929.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der 3-Methyl-phthalsäure.

Die Darstellung des Isonitroso-acet-*o*-toluids, des 7-Methyl-isatins und der 1-Methyl-2-amino-benzol-3-carbonsäure ist beschrieben bei Mayer, Schäfer und Rosenbach<sup>16)</sup> und in der Dissertation von Otto Stark<sup>17)</sup>. Das Chlorhydrat des Esters der letztgenannten Säure wurde so dargestellt, daß 120 g Säure in 900 ccm absol. Methylalkohol gelöst wurden, und daß in die siedende Lösung ein scharf getrockneter Chlorwasserstoff-Strom eingeleitet wurde, bis beim Erkalten ein fester Krystallkuchen entstand (20–25 Stdn.). Ausbeute 142 g. Der freie Ester wurde durch Verreiben des Chlorhydrats mit 10-proz. kalter Sodalösung hergestellt. Der Ester wurde durch Vakuum-Destillation gereinigt, Sdp.<sub>18</sub> 151°. 152 g Ester-Chlorhydrat wurden mit 800 ccm Wasser angeteigt und langsam mit 115 g konz. Schwefelsäure versetzt, sodann 1300 ccm Wasser zugefügt. Hierzu wurden unter Eiskühlung 52 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser gegeben; die filtrierte Diazolösung ließ man in eine Lösung aus 375 g Kupfersulfat in 1500 ccm Wasser und 517 g Natriumcyanid in 2250 ccm Wasser bei 30–40° einlaufen. Das entstandene Nitril wurde getrocknet und destilliert, Sdp. 284°, Schmp. 68–70°. 70 g destilliertes Nitril wurden mit 430 ccm konz. Salzsäure und 320 ccm Wasser 3–4 Stdn. gekocht, bis keine Öltropfen mehr vorhanden waren. Dann wurde die Flüssigkeit bis zur Hälfte ihres Volums eingedampft, beim Erkalten schied sich dann die 3-Methyl-phthalsäure aus, Schmp. 154° (Literatur: 154°). Das Anhydrid wurde durch Erhitzen im Ölbad auf 165° gewonnen, Schmp. 117–118° (Literatur: 114°), Ausbeute 97%.

#### Versuche mit 3-Methyl-phthalsäure.

6- bzw. 3-Methyl-2-benzoyl-benzoessäure: 4 g 3-Methyl-phthalsäure-anhydrid wurden mit einem Überschuß von thiophen-freiem Benzol und 6.6 g Aluminiumchlorid 2 Tage gerührt und 6 Stdn. auf 50° erhitzt. Die Aufarbeitung liefert ein Säure-Gemisch, das bei 105° erweicht und bei 145° geschmolzen ist. Ausbeute 70%, schwach gelbe Nadeln aus Benzol.

1-Methyl-anthrachinon: 2 g des Gemisches wurden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und aufgearbeitet. Man erhält 30% an 1-Methyl-anthrachinon vom Schmp. 171° (Literatur: 171°).

6- bzw. 3-Methyl-2-[4'-methyl-benzoyl]-benzoessäure: 15 g 3-Methyl-phthalsäure-anhydrid wurden mit einem Überschuß an Toluol und 24.75 g Aluminiumchlorid umgesetzt. Farblose Nadeln aus Benzol vom Schmp. 155° unter Erweichen bei 120°. Eine Trennung konnte durch Umkrystallisieren nicht erreicht werden.

1.6- bzw. 1.7-Dimethyl-anthrachinon: Das Gemisch der Säuren wurde über die Säurechlorid-Methode in das Gemisch der Anthrachinone übergeführt. Selbst durch 16-maliges Umkrystallisieren aus Äthylalkohol konnte nur eine Erhöhung des Schmelzpunktes von 110–120° auf 143°, aber keine Trennung bewirkt werden.

<sup>16)</sup> Arch. Pharmaz. 267, 571 [1929].

<sup>17)</sup> Frankfurt a. M. 1930; dort auch viele, hier nicht gebrachte Angaben und die Analysen.

3- bzw. 6-Methyl-2-[2'.5'-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure: Man erhält das Gemisch der Säuren aus der 3-Methyl-phthalsäure, durch Ausfrieren gereinigtem *p*-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung. Farblose Nadeln aus Benzol, Schmp. 194°, Ausbeute 77%. Merkwürdigerweise gibt das Säure-Gemisch keine scharf stimmenden Analysen, dagegen das Ester-Gemisch vom Sdp. 248—250° (25 mm).

1.5.8-Trimethyl-anthrachinon: Die Darstellung erfolgte über die Säurechlorid-Methode. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 146—147°, Ausbeute 50%.

4.530 mg Sbst.: 13.520 mg CO<sub>2</sub>, 2.280 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (250.11). Ber. C 81.57, H 5.64. Gef. C 81.40, H 5.63.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak führt nur zum Anthron, Schmp. 125°, weich bei 80°, farblose Nadeln aus Eisessig.

3.970 mg Sbst.: 12.575 mg CO<sub>2</sub>, 2.460 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O (236.13). Ber. C 86.40, H 6.83. Gef. C 86.42, H 7.15.

1-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinon: In eine Schmelze von 5 g Kochsalz und 25 g Aluminiumchlorid wurde unter Rühren bei 160° ein Gemisch von 5 g 3-Methyl-phthalsäure-anhydrid und 5 g Hydrochinon eingetragen. Die Temperatur wurde dann auf 190° während 15 Min. gesteigert und etwa 45 Min. so gehalten. Sodann wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt, die mitentstandenen Benzoyl-säuren mit Soda entfernt und mit Chlor-benzol ausgezogen. Rote Nadeln aus Eisessig. Schmp. 238—238.5°. Ausbeute 55%. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist etwas rotstichiger als beim Chinizarin, was sich besonders bei Zusatz von etwas Borsäure zeigt. Der Absorptions-Streifen im Rot ist stärker nach der linken Seite des Spektrums gerückt.

2.590 mg Sbst.: 6.760 mg CO<sub>2</sub>, 1.025 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (254.08). Ber. C 70.87, H 3.93. Gef. C 71.20, H 4.39.

Das Diacetat (mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure gewonnen) schmilzt bei 224°, gelbe Nadeln aus Essigsäure-anhydrid.

Erhitzt man die Schmelze nur 20 Min. auf 180°, so erhält man 3- bzw. 6-Methyl-2-[2'.5'-dioxy-benzoyl]-benzoesäure, die sich von dem Anthrachinon-Derivat durch die Löslichkeit in warmer Sodalösung bei einiger Vorsicht trennen läßt. Schmp. 230—231°, gelbe Krystalle aus Eisessig.

Bringt man 1 g Bor-essigsäure-anhydrid, 0.75 g 1-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinon mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid in Lösung, so fällt beim Erkalten der Di-bor-essigester in rubinroten Krystallen, der nach der Methode von Dimroth und Faust analysiert werden kann.

1-Methyl-5.8-diamino-anthrachinon: 1 g Dioxyderivat wurde mit 1 g Natriumhydrosulfit und 6 ccm Ammoniak 8 Stdn. auf 135—140° erhitzt. Ausgangsmaterial wird mit 40° warmer 2-n. Natronlauge entfernt. Reinigung durch Ausziehen mit Aceton und Sublimation des aceton-löslichen Anteiles. Schmp. 205°, violette Nadeln.

2.640 mg Sbst.: 0.252 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (252.11). Ber. N 11.11. Gef. N 10.93.

Die Dibenzoylverbindung bildet rote Nadeln (aus Nitro-benzol) vom Schmp. 243°.

Die Ditoluidoverbindung wird erhalten, wenn man die Dioxyverbindung mit einem Überschuß von *p*-Toluidin, etwas Salzsäure, Zink-

staub und Borsäure auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Blaugrüne Nadeln vom Schmp.  $219-220^{\circ}$  aus Nitro benzol.

1.7- bzw. 1.6-Dimethyl-5.8-dioxy-anthrachinon entsteht aus 3-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Toluhydrochinon in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze bei  $160-190^{\circ}$ . Ziegelrote Nadeln aus Eisessig vom Schmp.  $171-172^{\circ}$ . Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blautichig rot, das Diacetat schmilzt bei  $234^{\circ}$  (gelbe Nadeln aus Eisessig). Das 1-Methyl-5.6.8- bzw. -5.7.8-trioxy-anthrachinon erhält man mit Oxy-hydrochinon aus die gleiche Art; rote Nadeln aus Chlor-benzol vom Schmp.  $272-274^{\circ}$ , Ausbeute 30%, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blautichiges Rot mit gelber Fluoreszenz. Das Triacetat schmilzt bei  $182-184^{\circ}$  (gelbe Nadeln aus Eisessig). Die Trioxyverbindung wird auch erhalten, wenn man 3.5 g 1-Methyl-5.8-dioxy anthrachinon mit 7 g Bleitetraacetat in 10 ccm Eisessig gelöst verreibt und das entstandene Dichinon mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure in das Triacetat überführt. Mit Resorcin entsteht in der Schmelze unter den üblichen Bedingungen das 1-Methyl-5.7-dioxy-anthrachinon, Reinigung durch Ausziehen mit Benzol, Umkrystallisation aus Nitro-benzol und endlich aus Chlor-benzol, gelbbraune Nadeln vom Schmp.  $285-286^{\circ}$ ; das Diacetat, gelbe Nadeln aus Eisessig, schmilzt bei  $165-166^{\circ}$ . Mit Brenzcatechin erhält man 1-Methyl-5.6-dioxy- bzw. 1-Methyl-7.8-dioxy-anthrachinon. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das schwarze Reaktionsprodukt im „Soxhlet“ mit Chlor-benzol ausgezogen. Nach dem teilweisen Abdestillieren des Lösungsmittels schieden sich braune Flocken aus, die nur zum Teil in Benzol löslich waren. Aus dem benzol-unlöslichen Teil konnten durch Vakuum-Sublimation (70 mm) bei  $250-300^{\circ}$  citronengelbe Nadeln vom Schmp. über  $310^{\circ}$  erhalten werden, die sich in konz. Schwefelsäure weingelb lösen.

2.535 mg Sbst.: 6.605 mg  $\text{CO}_2$ , 0.940 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (254.08). Ber. C 70.87, H 3.93. Gef. C 71.08, H 4.14.

Der benzol-lösliche Teil krystallisiert in roten Nadeln vom Schmp.  $206-207^{\circ}$  und löst sich in konz. Schwefelsäure blautichig rot.

2.590 mg Sbst.: 6.755 mg  $\text{CO}_2$ , 1.002 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (254.08). Ber. C 70.87, H 3.93. Gef. C 71.13, H 4.33.

#### 1.4.6-Trimethyl-anthrachinon<sup>18)</sup> aus 4-Methyl-phthalsäure und *p*-Xylol.

Die Kondensation des Anhydrids der genannten Säure mit *p*-Xylol wurde auf die übliche Weise vorgenommen. Die 4- bzw. 5-Methyl-2-[2'.5'-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure schmilzt bei  $151^{\circ}$  (farblose Nadeln aus Ligroin) und geht bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in das Anthrachinon-Derivat über, das mit Toluol ausgezogen wird. Der toluol-lösliche Teil wurde aus Eisessig umkrystallisiert und schmilzt bei  $143^{\circ}$ . Die Krystalle sind völlig einheitlich (gelbe Nadeln).

2.590 mg Sbst.: 7.750 mg  $\text{CO}_2$ , 1.370 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (250.11). Ber. C 81.56, H 5.64. Gef. C 81.63, H 5.92.

<sup>18)</sup> Diesen Versuch hat Hr. Günther ausgeführt (Dissertat., Frankfurt a. M., 1930.

Von den drei Möglichkeiten für die Gewinnung der 3.6-Dimethyl-phthalsäure<sup>19)</sup> haben wir die Methode mittels Diäthyl-malonsäure und *p*-Xylol benutzt. Wir haben dabei versucht, die Oxydation von 2.5-Dimethyl-6-diäthylacetyl-benzol-1-carbonsäure mit Hypochlorit (1.24 g Spaltsäure und 70 ccm einer Hypocalorit-Lösung, die in 100 ccm 1.24 g nutzbaren Sauerstoff enthielt) bei Wasserbad-Temperatur durchzuführen, erhielten aber ein chlor-haltiges Produkt vom Schmp. 215<sup>0</sup> (Blättchen aus Eisessig), das auf C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (224.92) stimmende Zahlen gab:

Ber. C 48.98, H 2.46, Cl 28.95. Gef. C 48.73, H 2.71, Cl 29.53.

Es sind demnach bei der Oxydation zur Dimethyl-phthalsäure gleichzeitig zwei Chloratome eingetreten, und zwar in den Benzolkern, weil die Oxydation der Verbindung mit Salpetersäure (*d* = 1.42, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser) im Rohr eine chlor-haltige Dicarbonsäure, die 4.5-Dichlor-3.6-dimethyl-benzol-1.2-dicarbonsäure ergab. Schmp. 207<sup>0</sup> (farblose Nadeln aus Salpetersäure, *d* = 1.42).

0.1490 g Sbst.: 0.2050 g CO<sub>2</sub>, 0.0205 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 37.16, H 1.24. Gef. C 37.52, H 1.54.

Die Kondensation dieser Säure mit Hydrochinon ergab das 5.8-Dimethyl-6.7-dichlor-1.4-dioxy-anthrachinon vom Schmp. 209—210<sup>0</sup> (rote Nadeln aus Benzol), das Diacetat schmilzt bei 221—222<sup>0</sup> (gelbe Nadeln aus Eisessig).

#### 1.4.6-Trimethyl-anthrachinon aus 3.6-Dimethyl-phthalsäure und Toluol.

Die Kondensation lieferte die 2.5-Dimethyl-6-[4'-methyl-benzoyl]-benzoesäure, die bei 180<sup>0</sup> schmilzt (aus Benzol oder Ligroin).

Die Analyse der Säure stößt auf Schwierigkeiten, nach 10-maligem Umkrystallisieren wurden folgende Werte erhalten:

4.120 mg Sbst.: 11.475 mg CO<sub>2</sub>, 2.290 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (267.12). Ber. C 76.38, H 5.66. Gef. C 75.99, H 6.21.

Erwärmt man die Säure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so erhält man das Anthrachinon-Derivat, welches auf die gleiche Weise, wie oben beschrieben, gereinigt wurde. Es sind gelbe Nadeln vom Schmp. 143<sup>0</sup>, die mit dem auf die andere Weise dargestellten keine Erniedrigung im Schmelzpunkt zeigen.

#### 1.4.6-Trimethyl-anthracen (?) nach Elbs.

Zur Herstellung des *p*-Dixylketons bedurften wir der 1.4-Dimethyl-benzol-2-carbonsäure. Ein Teil wurde aus der 1.4-Dimethyl-2-amino-benzol-3-carbonsäure<sup>20)</sup> durch Entamidieren gewonnen. Die auf diese Weise gewonnene Säure zeigt eine schwache Phenol-Reaktion. Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck in einem Schwertkolben konnte sie völlig gereinigt werden, sie ging bei 268<sup>0</sup> über und hatte den Schmp. 132<sup>0</sup> (Literatur: 132<sup>0</sup>). Ein anderer Teil wurde aus *p*-Xylidin über das 2.5-Dimethyl-benzonitril<sup>21)</sup> durch Verseifen erhalten. Beide Methoden sind

<sup>19)</sup> Gucci u. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. Ital. **22**, II 46 [1892]; Diels u. Alder, B. **62**, 555 [1929]; Freund u. Fleischer, A. **411**, 16 [1916].

<sup>20)</sup> Mayer, Schäfer u. Rosenbach, Arch. Pharmaz. **267**, 571 [1929].

<sup>21)</sup> Schmid u. Decker, B. **39**, 938 [1906].

etwa gleichwertig. 26 g dieser Säure wurden mittels Thionylchlorids in das Säurechlorid übergeführt und in einem Überschuß von reinem *p*-Xylol 2 Tage bei Zimmer-Temperatur mit 48 g Aluminiumchlorid gerührt und  $\frac{1}{2}$  Tag auf 50–60° erhitzt. Die Hauptfraktion ging konstant bei 197° unter 19 mm über (Elbs: 325–327°, gewöhnlicher Druck). Ausbeute 12 g. Die Hauptfraktion wurde am Luftkühler 12 Stdn. zum Sieden erhitzt und das im Kühler sich abscheidende Wasser von Zeit zu Zeit entfernt. Die zähflüssige, mit Krystallen durchsetzte Masse wurde auf Ton abgestrichen und mit Aceton betupft. Ausbeute 0.7 g. Schmp. 227° (Elbs: 227°), grünstichige Blättchen aus Eisessig. Die Oxydation mittels der berechneten Menge Chromsäureanhydrid ergab ein Produkt, das zunächst von etwa mitentstandenen Carbonsäuren durch Auskochen mit 2-n. Natronlauge befreit wurde. Zur Entfernung von noch vorhandenem Anthracen wurde mehrfach umgeküpt. Schmp. 227°. Misch-Schmelzpunkt mit dem Anthracen 170–190°, farblose Nadeln.

3.990 mg Sbst.: 11.925 mg CO<sub>2</sub>, 1.970 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (250.11). Ber. C 81.57, H 5.64. Gef. C 81.54, H 5.52.

#### 1.3.6- und 1.3.7-Trimethyl-anthrachinon.

3- und 5-Methyl-2-[2'.4'-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure wurden erhalten, wenn 4-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit *m*-Xylol in Schwefelkohlenstoff-Lösung unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid kondensiert wurden. Erst nach 6-tägigem Stehen bei 0° wurden die Säuren fest, sie wurden aus Benzol umkrystallisiert. Die Trennung schien schwierig, Ausbeute 61%. Die Überführung in das Gemisch der Anthrachinone geschah durch Ringschluß mittels der Säurechlorid-Methode. Ausbeute 53%. Die Trennung wurde so vorgenommen, daß man einmal mit Petroläther vom Sdp. 40–60° auszieht und das Anthrachinon vom Schmp. 128–129° erhält, welches aus hellgelben, monoklinen Nadeln besteht und aus Eisessig umgelöst werden kann. Weiteres 10-maliges Ausziehen mit Petroläther im „Soxhlet“ ergibt eine Mittelfraktion, welche mit Rücksicht auf die unbedeutende Menge verworfen werden kann. Der Rückstand ist das Anthrachinon vom Schmp. 192° (aus Eisessig), hellgelbe Nadeln. (Elbs: 190°.)

1.3.7-Trimethyl-anthrachinon vom Schmp. 128–129°. 4.375 mg Sbst.: 13.040 mg CO<sub>2</sub>, 2.190 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (250.11). Ber. C 81.56, H 5.64. Gef. C 81.29, H 5.60.

1.3.6-Trimethyl-anthrachinon vom Schmp. 192°. 3.960 mg Sbst.: 11.790 mg CO<sub>2</sub>, 1.990 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 81.20, H 5.62.

Mit 3,6-Dimethyl-phthalsäure-anhydrid wurden noch dargestellt: das 1.4-Dimethyl-5,8-dioxy-anthrachinon mittels Hydrochinons in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze bei 190°, Schmp. 252–253° (rote Nadeln aus Benzol, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot mit gelbroter Fluorescenz), das Diacetat — gelbe Nadeln aus Eisessig — schmilzt bei 181–182°; das 1.4.7-Trimethyl-5,8-dioxy-anthrachinon mit Toluhydrochinon bei 185°, Schmp. 218°, rote Nadeln aus Benzol, gleiche Lösungsfarbe wie oben, Schmp. des Diacetats 196–198° (citronengelbe Nadeln); das 1.4-Dimethyl-5,7,8-trioxy-anthrachinon bei 180° mittels Oxy-hydrochinons, Schmp. 227–228°, rote Nadeln, zuerst Auszug mit Benzol im „Soxhlet“, dann Krystallisation aus Eisessig, Schmp. des Diacetats 192° (gelbe Nadeln aus Eisessig); das 1.4-Dimethyl-5,6,7-trioxy-anthrachinon bei 175° mittels Pyrogallols. Schmp. 243°, braune Nadeln, zuerst im „Soxhlet“ mit Benzol, dann aus Eisessig, Lösungsfarbe in Schwefelsäure rot, Schmp. des Diacetats 203° (gelbe Nadeln aus Eisessig).

Frankfurt a. M., Juni 1931.