

Dihydro-sclareol-Dihydrochlorid: Sclareol wurde in Essigester-Lösung unter Verwendung von Platinoxid als Katalysator hydriert. Das Dihydro-sclareol schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 114–115°. Es wurde nach der oben beschriebenen Methode in sein Dihydrochlorid übergeführt. Farblose Nadeln aus Chloroform und Methanol, Schmp. 121 bis 122°. Die Mischprobe mit Dihydro-manoen-Dihydrochlorid ergab keine Depression.

0.1421 g Sbst.: 0.1130 g AgCl.

$C_{20}H_{36}Cl_2$. Ber. Cl 20.4. Gef. Cl 19.7.

11. Roland Scholl, Ed. Johannes Müller und Oskar Böttger: Oxydativer Abbau des Violanthrons und 2,2'-Bibenzanthronyls zu 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure, Synthese dieser Säure aus 1-Cyan-2-brom-anthrachinon und ihr Aufbau zu 1,2,7,8-Diphthaloyl-phenanthridon.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.
(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

Iso-violanthron wird, wie der eine von uns mit Kurt Meyer gezeigt hat¹⁾, durch CrO_3 in Eisessig aufgebrochen und abgebaut zu *trans-bisang*-Diphthaloyl-anthrachinon. Was aus Violanthron (I), dessen Konstitution durch mehrere Synthesen sichergestellt ist²⁾, beim oxydativen Abbau entsteht, war bisher nicht bekannt. Wir haben diese Lücke in der Benzanthron-Chemie auszufüllen versucht und festgestellt, daß es, in verd. Schwefelsäure aufgeschlämmt, durch CrO_3 zu 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure (III) abgebaut wird. Als nicht faßbares Zwischenprodukt entsteht dabei, wie wir vermuten, unter Aufbruch der zwei inneren Kerne das bisher unbekannte 1,2,7,8-Diphthaloyl-phenanthrenchinon. Die Dicarbonsäure ist erwartungsgemäß in organischen Mitteln so gut wie unlöslich, läßt sich aber leicht durch Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol in ihr krystallines Anhydrid verwandeln und kann auf diesem Wege gereinigt werden.

Lüttringhaus und Neresheimer³⁾ haben die interessante und wichtige Beobachtung gemacht, daß Benzanthron mit alkalischen Mitteln unter milderer Bedingungen, als für die Umwandlung in Violanthron erforderlich, zunächst in 2,2'-Bibenzanthronyl (II) übergeht. Die Annahme lag nahe, daß dieser Vorläufer des Violanthrons sich bei der Oxydation wie Benzanthron selbst, aus dem bekanntlich Anthrachinon-1-carbonsäure entsteht, verhalten, somit gleichfalls 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure liefern werde wie Violanthron. Wir haben diese Annahme durch den Versuch bestätigt gefunden.

Um keinen Zweifel an der Natur unserer Dicarbonsäure aufkommen zu lassen, haben wir sie überdies auf einem eindeutigen Wege, ausgehend von

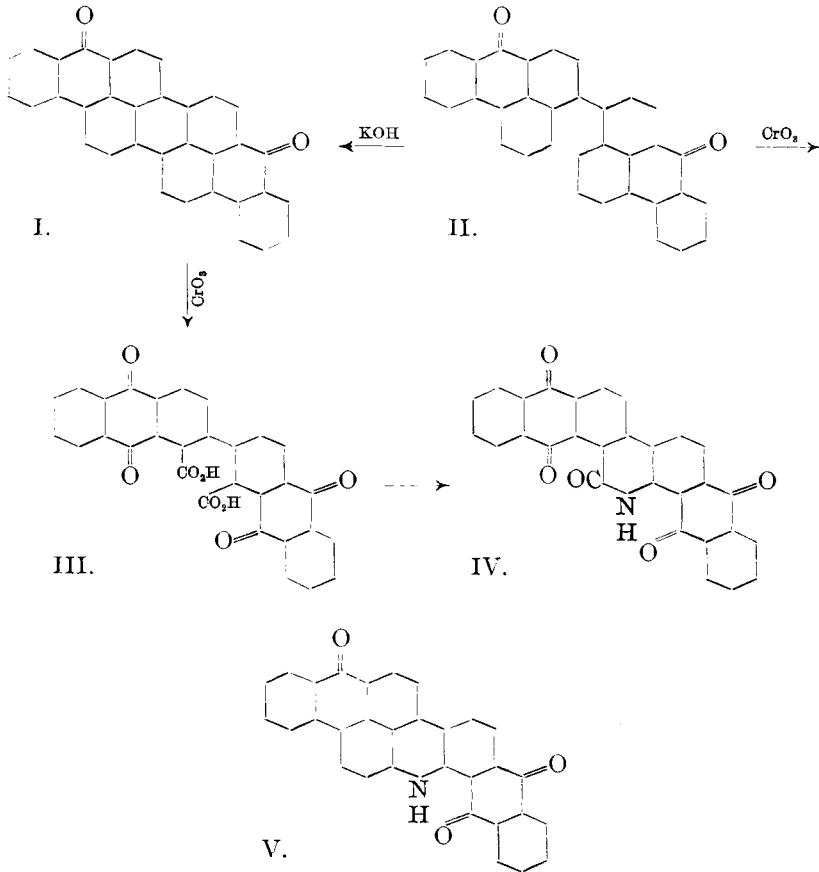
¹⁾ B. **61**, 2550 [1928].

²⁾ s. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (Leipzig, 1929), S. 774ff.

³⁾ A. **473**, 239 [1929].

1-Cyan-2-brom-anthrachinon über 1.1'-Dicyan-2.2'-bianthrachinonyl synthetisiert. Die Abbau-Säuren haben sich mit der synthetischen Säure als identisch erwiesen.

Mit Hilfe unserer Dicarbonsäure haben wir ein weiteres Problem, nämlich das der Synthese des 1.2, 7.8-Diphthaloyl-phenanthridons (IV) einwandfrei gelöst. Die Säure läßt sich in Form ihres Halbamides durch Brom-Lauge in 1'-Amino-2.2'-bianthrachinonyl-1-carbonsäure verwandeln, eine Säure, die äußerst leicht, z. B. durch Erwärmen mit organischen Mitteln, auch schon in siedendem Wasser, sich zum Diphthaloyl-phenanthridon anhydriert.



Nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 499352 der I.-G. Farben-Industrie A.-G. entsteht durch oxydativen Abbau des Benzanthron-Derivates V ein dort für 1.2, 7.8-Diphthaloyl-phenanthridon gehaltenes Produkt. Beim Nacharbeiten der Patent-Vorschrift ist es uns auch bei wiederholtem Wechsel der Versuchs-Bedingungen nicht gelungen, das Phenanthridon in reiner Form, einheitlich krystallisiert und reine Färbungen gebend, zu erhalten. Auch waren die von uns erzielten Ausbeuten sehr gering.

Beschreibung der Versuche.

I) 2.2'-Bianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure (III) aus 1-Cyan-2-brom-anthrachinon (Müller).

1.1'-Dicyan-2.2'-bianthrachinonyl.

Aus 1-Cyan-2-brom-anthrachinon⁴⁾ durch Kochen mit Kupfer-Pulver in Nitro-benzol nach der Vorschrift von Ullmann und Minajeff⁵⁾ für 1.1'-Bianthrachinonyl. Ausbeute 58%. Mikroskopische, rhombische, olivbraune Würfel. Ist bei 500° dunkel, aber nicht geschmolzen. In organischen Mitteln so gut wie unlöslich, so daß eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht möglich ist.

4.535 mg Sbst.: 12.840 mg CO₂, 1.255 mg H₂O. — 3.649 mg Sbst.: 0.198 ccm N (20.5°, 746 mm).

C₂₀H₁₂O₄N₂ (464.1). Ber. C 77.6, H 2.61, N 6.04.
Gef. „ 77.22, „ 3.10, „ 6.18.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb und wird auf Zusatz von Kupfer-Pulver orangefarben. Die mit Na₂S₂O₄ in Natronlauge erhaltene Küpe ist grün, ändert ihre Farbe auch bei längerem Kochen nicht und entfärbt sich beim Schütteln mit Luft über eine blaue Zwischenstufe. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht eine rotbraune, luftempfindliche Lösung.

2.2'-Bianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure (III).

Man gießt eine Lösung von 1 Tl. Dinitril in 15 Tln. konz. Schwefelsäure in eine auf 130° vorgewärmte Mischung von 15 Tln. Schwefelsäure und 7.5 Tln. Wasser und erwärmt 1/2 Stde. auf 160—170°. Nach dem Erkalten, Verdünnen mit Wasser und Filtrieren wird der Rückstand mit 2-proz. heißer Natronlauge ausgezogen und daraus die Dicarbonsäure durch Salzsäure als hellbraunes Pulver gefällt. Ausbeute fast quantitativ. Leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak, rot verkiüpfbar. Die in organischen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche Säure wird in Form des Anhydrids (s. u.) gereinigt.

Die Säure läßt sich mit Thionylchlorid leicht in ihr Chlorid verwandeln, das beim Einengen in seidenglänzenden Nadeln herauskommt (ber. Cl 13.2, gef. Cl 12.5). Dieses Chlorid hat sich nach den üblichen Methoden nicht mit Amino-anthrachinonen umsetzen lassen, vielleicht wegen sterischer Behinderung.

2.2'-Bianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure-anhydrid.

Da Essigsäure-anhydrid nur sehr langsam anhydrierend wirkt, Benzoylchlorid zwar sehr rasch, aber leicht unter Bildung gemischter Anhydride, wurde die Anhydrierung in siedendem Nitro-benzol mit wenig Benzoylchlorid durchgeführt, eine Methode, die vielleicht bei schwer löslichen Dicarbonsäuren allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist.

5 g Rohsäure werden mit 400 ccm trockenem Nitro-benzol und 5 ccm Benzoylchlorid 10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei zunächst alles in Lösung geht. Das oft schon aus der siedenden Lösung zum Teil, in der Kälte in fast quantitativer Ausbeute ausgeschiedene Anhydrid bildet feine, farblose

⁴⁾ Schaarschmidt, A. 405, 115 [1914].

⁵⁾ B. 45, 687 [1912].

Kryställchen und schmilzt unt. Zers. bei etwa 375—380°. Es ist gegen siedendes Ammoniak sehr beständig, wird aber durch siedende Natronlauge bald aufgespalten.

4.521 mg Sbst.: 12.280 mg CO₂, 0.955 mg H₂O.

C₃₀H₁₂O₇ (484.1). Ber. C 74.36, H 2.50. Gef. C 74.08, H 2.36.

II) Oxydativer Abbau von 2.2'-Bibenzanthronyl zu 2.2'-Bianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure (Müller).

Wir oxydierten das 2.2'-Bibenzanthronyl³⁾ (II) in Anlehnung an die von de Barry Barnett, Cook und Grainger⁶⁾ für Benzanthron gegebene Vorschrift durch 3-stdg. Kochen mit CrO₃ in verd. Schwefelsäure. Ausbeute an Rohprodukt, auf umgesetztes Ausgangsmaterial bezogen, etwa 50%. Die Säure ist nicht ganz so rein wie die durch Verseifung des Dinitrils erhaltene (s. o.). Zers.-Pkt. etwa 348°, gegenüber 355°, der Mischung 348°. Im übrigen zeigt das Produkt alle oben beschriebenen Eigenschaften der Dicarbonsäure.

Der alkali-unlösliche Anteil (etwa 40%) läßt sich durch Umküpen in zwei Bestandteile trennen: Der unverküpbare größere Teil ist unumgesetztes Bibenzanthronyl, der verküpbare eine schwarzbraune, nicht weiter untersuchte Substanz, die die pflanzliche Faser unrein braun anfärbt.

III) Oxydation von Violanthron zu 2.2'-Bianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure (Böttger).

Man läßt eine Lösung von 10 g Violanthron (I) in 150 ccm konz. Schwefelsäure in 1100 ccm heißes Wasser einfließen, das 33 g CrO₃ gelöst enthält und durch Einblasen von Luft in lebhafter Bewegung gehalten wird, fügt nach 4-stdg. Sieden nochmals 11 g CrO₃ zu und kocht weitere 2 Stdn. Von dem nach dieser Zeit noch verbliebenen Niederschlag (5.27 g) waren etwa 40% (1.9 g) in verd. Ammoniak löslich geworden, die aus dem ammoniakalischen Filtrate mit Salzsäure als hellgrauer Niederschlag fällbar waren. Da die Säure, wie schon in Kap. I angegeben, bei ihrer fast vollkommenen Unlöslichkeit in organischen Mitteln sich nicht umkrystallisieren läßt, wurde sie (1.9 g Rohsäure) durch 10 Min. langes Kochen mit Nitro-benzol (150 ccm) und Benzoylchlorid (2 ccm) in ihr sofort krystallin anfallendes Anhydrid verwandelt, dieses durch Kochen mit alkoholischem Kali wieder hydrolysiert (Lösung) und die aus dem nach Verdünnen mit Wasser erhaltenen Filtrate durch Salzsäure-machen wieder gefällte Säure (0.9 g) durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit Nitro-benzol (80 ccm) und Benzoylchlorid (1.4 ccm) nochmals anhydriert. 0.73 g hellgelbgraues Anhydrid = 6.9% d. Th., bezogen auf angewandtes Violanthron. Es erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit 2.2'-Bianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure-anhydrid aus reinem 2-Brom-1-cyan-anthrachinon (s. o.), zeigt wie dieses keinen eindeutigen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich in Abhängigkeit von den Bedingungen des Erhitzens unter Schmelzen, Schwärzung und Aufschäumen bei etwa 360°. Der Zers.-Pkt. einer Mischprobe zeigte keine Depression.

⁶⁾ B. 57, 1777 [1924].

IV) 1.2, 7.8-Diphthaloyl-phenanthridon aus 2.2'-Bianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure (Müller).

Halbamid der 2.2'-Bianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure.

Infolge der großen Widerstandsfähigkeit des Anhydrids gegen siedend. Ammoniak wurde der Anhydrid-Ring in der Küpe aufgespalten. Eine Suspension von 4 g Anhydrid in 200 ccm konz. Ammoniak wurde mit filtrierter Hydrosulfit-Lösung versetzt, die über olivgrüne Zwischenfarben gebildete rote Küpenlösung $\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen, dann mit Luft ausgeschüttelt (schwer lösliches Ammoniumsalz des Halbamids), mit 400 g Wasser verdünnt und kurz zum Kochen erhitzt, wobei sich alles löste. Nach dem Abkühlen, wobei das Ammoniumsalz auskristallisiert, wird in gekühlte Salzsäure gegossen. Ausbeute fast quantitativ. Das Na-Salz ist fast unlöslich.

7.342 mg Sbst. (Rohprodukt): 0.158 ccm N (23°, 733 mm).

$C_{30}H_{15}O_7N$ (501.1). Ber. N 2.80. Gef. N 2.39.

1'-Amino-2.2'-bianthrachinonyl-1-carbonsäure.

Das noch feuchte, rohe Halbamid (etwa 4 g Trockengewicht) wurde in Anlehnung an die Vorschrift für Diphenamidsäure⁷⁾ zunächst mit wenig Natronlauge angerührt, dann mit 200 ccm 15-proz. Natronlauge versetzt. Zu dieser feinen Suspension des Na-Salzes gibt man eine Lösung von 1.1 ccm Brom in 75 ccm 2-n.NaOH und erwärmt 15—20 Min. auf 70—80°. Nach Zusatz von Bisulfit-Lauge und Ansäuern in der Kälte wird die hellrote Amino-carbonsäure isoliert (2.7 g). Sie gibt ein schwer lösliches Na-Salz, wurde aber nicht gereinigt, da schon beim Erwärmen mit Lösungsmitteln leicht der Ringschluß zum Phenanthridon eintritt, eine Reaktion, die schon beim Kochen mit Wasser beginnt.

1.2, 7.8-Diphthaloyl-phenanthridon (IV).

2.5 g trockne rohe Amino-carbonsäure wurden mit 200 ccm Eisessig 15 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich das Phenanthridon aus der Suspension feinkristallin ausschied. Es wurde heiß filtriert⁸⁾, der Rückstand mit Ammoniak ausgekocht und das Phenanthridon durch Umkristallisieren aus 400 ccm Nitrobenzol gereinigt (0.9 g). Es bildet braune Nadeln, dunkelt oberhalb 400°, sintert bei etwa 450° und schmilzt unt. Zers. bei etwa 480°. Mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge bildet es eine dunkelbraune Küpe, die Baumwolle gelb anfärbt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

3.629 mg Sbst.: 10.115 mg CO_2 , 0.935 mg H_2O . — 5.075 mg Sbst.: 0.149 ccm N (21.4°, 757 mm).

$C_{29}H_{13}O_5N$ (455.1). Ber. C 76.47, H 2.88, N 3.08.

Gef. „ 76.02, „ 2.88, „ 3.39.

Die Mikroanalysen verdanken wir wiederum der Liebenswürdigkeit des Hrn. Privatdoz. Dr. Max Boëtius.

⁷⁾ Graebe, Wander, A. **276**, 248 [1893].

⁸⁾ Aus dem heißen Eisessig-Filtrat schieden sich 0.2 g rote, schlecht ausgebildete Krystalle aus, identisch mit dem ammoniak-löslichen Teil (0.15 g) des rohen Phenanthridons. Das Produkt wurde nicht näher untersucht.