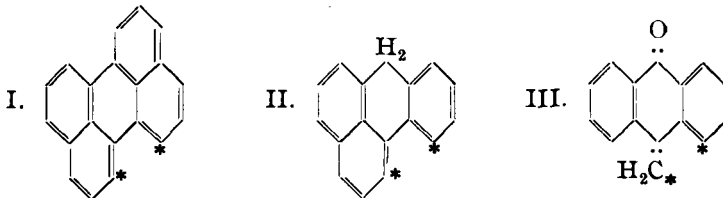


307. E. Clar: Eine neue Synthese zur Darstellung von Benzanthron-Derivaten (IV. Mittel. über Benzanthron-Derivate¹⁾).

[Aus d. Privatlaboratorium, Herrnskretschan a. d. Elbe.]

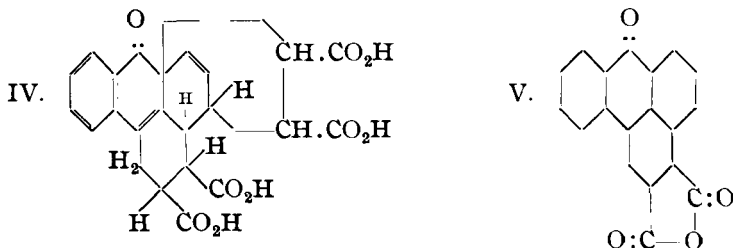
(Eingegangen am 2. Juni 1936.)

In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, daß die Dien-Synthese in besonderen Fällen unter Teilnahme zweier aromatischer Doppelbindungen in der Weise stattfindet, daß ein neuer Ring an das kondensierte System angefügt wird. So beim Perylen²⁾ (I) und beim Benzanthron³⁾ (II) an den mit * gekennzeichneten Stellen.



Es ist bemerkenswert, daß Benzanthron, das einen Ring weniger als Perylen hat, unter milderer Bedingungen als dieses mit Maleinsäureanhydrid reagiert. Schneidet man aus dem Ringsystem noch 2 C-Atome mit einer Doppelbindung heraus und ersetzt H_2 durch O, so erhält man Methylenanthron (III), das wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit vorzüglich zu Dien-Synthesen unter Bildung von Benzanthron-Derivaten geeignet ist, wie dies in demselben Jahre wie die oben erwähnten Arbeiten von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., gefunden und zum Patent angemeldet wurde⁴⁾. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in Fortsetzung meiner früheren, unabhängig von denen der I.-G. Farbenindustrie, durchgeführt und ihre Ergebnisse, so weit sie über den Inhalt der I.-G.-Patente hinausgehen, in einer Patentschrift niedergelegt⁵⁾.

Bei Verwendung von Maleinsäureanhydrid verläuft die Kondensation in Eisessig unter Bildung eines faßbaren Zwischenproduktes, für das Formel IV angenommen sei⁶⁾. Dieses geht sehr leicht in Benzanthron-Bz-1-Bz-2-dicarbonensäureanhydrid V über, insbesondere unter der Einwirkung milder



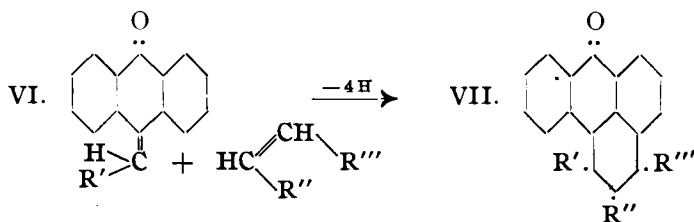
¹⁾ III. Mittel.: E. Clar, B. **68**, 2066 [1935]; vergl. auch K. Brass u. E. Clar, B. **69**, 690 [1936]. ²⁾ E. Clar, B. **65**, 846 [1932].

³⁾ E. Clar, B. **65**, 1425 [1932].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 591496 u. 597325, Erfinder H. Scheyer.

⁵⁾ E. Clar, Dtsch. Reichs-Pat. 619246, übertragen an die I.-G. Farbenindustrie.

⁶⁾ In diesem Zusammenhange ist es wissenswert, daß auch *asymm.* Diphenyläthylen ein Additions-Produkt mit 2 Mol. Maleinsäureanhydrid gibt; vergl. Th. Wagner-Jauregg, A. **491**, 1 [1931].



Oxydationsmittel. Dazu ist siedendes Nitrobenzol, das sich schon beim Perylen²⁾ bewährt hat, das geeignetste Lösungs- und Oxydationsmittel. Die Kondensation gelingt damit auch unter Verwendung anderer Körper mit reaktiver Doppelbindung als Maleinsäure-anhydrid ohne Isolierung eines Zwischenproduktes so glatt und in guten Ausbeuten, daß die Methode das Interesse der Technik erweckt hat. Verwendet man Benzochinone, so kann je nach den Reaktionsbedingungen die Kondensation mit einer oder mit zwei Doppelbindungen durchgeführt werden. Auch in der Methylengruppe einmal substituierte Methylen-anthrone können in Reaktion treten, doch ist z. B. beim Phenyl- oder Anthrachinonyl-Derivat die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auffallend. Da die Kondensation immer so verläuft, daß durch eine reaktive Doppelbindung die *Bz*-1- und *Bz*-2-C-Atome des neu entstehenden Benzanthron-Derivats geliefert werden (Formel VI—VII), kann auf eine Beschreibung der Reaktionen im einzelnen im theor. Tl. verzichtet werden. Zu erwähnen ist noch die Chlorwasserstoff-Abspaltung, die eintritt, wenn solche Körper verwendet werden, deren H-Atome an der reaktiven Doppelbindung durch Chlor ersetzt sind. Die Anwesenheit eines Oxydationsmittels ist dann nicht erforderlich. Dies ist auch der Fall bei Anwendung eines Überschusses eines Chinons; dabei bildet sich ein Hydrochinon. Die Neigung zur Bildung von Benzanthron-Derivaten ist so groß, daß z. B. schon beim Zusammenschmelzen von Methylen-anthron und Maleinsäure-anhydrid sofort Benzanthron-dicarbonensäure-anhydrid in 50-proz. Ausbeute entsteht. Bei Verwendung freier Carbonsäuren, z. B. Zimt- oder Fumarsäure, ist Abspaltung eines Carboxyls zu beobachten. Es ist auffallend, daß jene Benzanthron-Derivate, die in *Bz*-1- und *Bz*-2-Stellung Carbonyle oder Carboxyle tragen, nicht die für Benzanthrone charakteristische Fluorescenz in konz. Schwefelsäure zeigen.

Beschreibung der Versuche.

Methylen-anthron (III).

Die Darstellung des Methylen-anthrone sei hier nochmals beschrieben, da die Methode von E. de Barry-Barnett und Matthews⁷⁾ nur dann gute Ergebnisse liefert, wenn der Formaldehyd schnell zum Reaktionsgemisch hinzugefügt wird. Andernfalls erhält man ein gelbes Harz, das den ganzen Ansatz verdirbt. Folgendes Verfahren liefert sichere Ergebnisse:

20 g Anthron, 200 ccm Alkohol und ein mäßiger Überschuß an Formaldehyd-Lösung werden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dazu fügt man im Verlaufe von 20 Min. tropfenweise möglichst wenig Piperidin, bis das Anthron in Lösung gegangen ist. Das Gemisch muß bis zum Ende der Reaktion

⁷⁾ B. 59, 767 [1926].

farblos bleiben. Die Abscheidung des schon in der Hitze in farblosen Blättern auskrystallisierenden Methylen-anthrone wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser vervollständigt. Ausbeute fast quantitativ.

Kondensationsprodukt: Methylen-anthron + 2 Maleinsäure (IV).

10.3 g Methylen-anthron und 10 g Maleinsäure-anhydrid werden in 30 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Das schon in der Hitze ausfallende Kondensationsprodukt bildet farblose, glänzende Prismen, die, aus Eisessig-Xylol umkrystallisiert, sich bei 190—192°⁸⁾ unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Die farblose Lösung in verd. Natronlauge wird nach Zusatz von Ammoniumpersulfat gelb mit grüner Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper zunächst farblos, bald gelb, beim Erwärmen orangegelb unter Bildung von Benzanthron-dicarbonensäure-anhydrid.

20.72 mg Sbst.: 47.62 mg CO₂, 7.92 mg H₂O.

C₂₃H₁₈O₉ (438.14). Ber. C 62.99, H 4.14. Gef. C 62.68, H 4.28.

Benzanthron-Bz-1-Bz-2-dicarbonensäure-anhydrid (V).

10.3 g Methylen-anthron und 4.9 g Maleinsäure-anhydrid werden in 40 ccm Nitrobenzol $\frac{3}{4}$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten einsetzende Krystallisation wird durch Hinzufügen von Benzol vervollständigt. Die Reinigung kann durch Umlösen aus Nitrobenzol, Xylol oder Essigsäure-anhydrid oder durch Sublimation im Vakuum im CO₂-Strom bei 210° erfolgen. Das reine Anhydrid bildet intensiv gelbe Nadeln, die bei 310° schmelzen, sich in konz. Schwefelsäure orangegelb ohne Fluorescenz und in verd. Natronlauge gelb mit intensiv grüner Fluorescenz lösen.

Dasselbe Benzanthron-Derivat wird erhalten, wenn man 1 g Methylen-anthron und $\frac{1}{2}$ g Maleinsäure-anhydrid im Reagensglas zusam menschmilzt. Die Kondensation verläuft unter Aufschäumen und ist schnell beendet. Die Aufarbeitung liefert 0.75 g. Beim Arbeiten in Essigsäure-anhydrid als Lösungsmittel wird das gleiche Ergebnis erzielt.

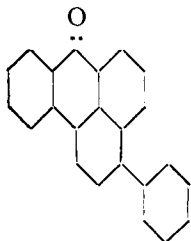
21.24 mg Sbst.: 59.44 mg CO₂, 5.33 mg H₂O.

C₁₉H₈O₄ (300.06). Ber. C 75.98, H 2.69. Gef. C 76.32, H 2.81.

Mit Anilin entsteht ein Anilid in goldgelben Nadeln, die bei 288—292° schmelzen und eine zersetzliche grüne Küpe liefern.

Mit Hydrazin-Hydrat in Eisessig bildet sich ein goldgelbes Azin, das über 360° schmilzt und eine braune Küpe gibt.

Bz-1-Phenyl-benzanthron.



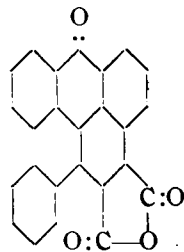
10 g Methylen-anthron, 7.5 g Zimtsäure und 30 ccm Nitrobenzol erhitzt man 1 Stde. zum Sieden. Nach dem Erkalten wird Eisessig zugesetzt und filtriert. Aus Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die bei 183—184° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure rot mit intensiv roter Fluorescenz lösen. Dieses Phenyl-benzanthron ist mit einem auf anderem Wege⁹⁾ erhaltenen identisch, wie durch den direkten Vergleich festgestellt wurde.

⁸⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

⁹⁾ I.-G. Schweiz. Patente, Nr. 127033, 127266, 128112 u. 128121. Für die Überlassung einer Probe bin ich der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Höchst a. M., zu Dank verpflichtet.

Bz-3-Phenyl-benzanthron-*Bz*-1-*Bz*-2-dicarbonsäure-anhydrid.

14 g Benzyliden-anthron¹⁰⁾ und 5 g Maleinsäure-anhydrid werden in 50 ccm Nitrobenzol solange (etwa 4 Stdn.) zum Sieden erhitzt, bis eine entnommene Probe sich nicht mehr mit der rotvioletten Färbung des Benzyliden-anthrone, sondern mit orangeroter in konz. Schwefelsäure löst. Das nach dem Erkalten in Nadeln ausgeschiedene Produkt gibt, aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, schöne, bräunlich-gelbe Nadeln, die bei 280° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangerot ohne Fluorescenz lösen. Die Lösung in verd. Natronlauge zeigt intensive grüne Fluorescenz; auf Zusatz von konz. Natronlauge fällt ein hellgelbes Na-Salz aus.



Zusatz von konz.

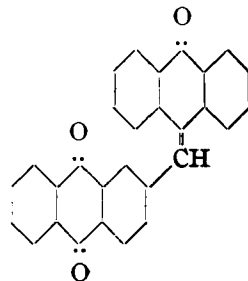
19.59 mg Sbst.: 57.52 mg CO₂, 5.41 mg H₂O.

C₂₈H₁₈O₄ (376.10). Ber. C 79.77, H 3.22. Gef. C 80.08, H 3.09.

Wird an Stelle von Maleinsäure-anhydrid Fumarsäure verwendet, so erhält man eine Monocarbonsäure¹¹⁾.

2'-Anthrachinonyl-methylen-anthron.

Zu einer siedenden Suspension von 30 g ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon und 22 g Anthron in 300 ccm Alkohol fügt man tropfenweise Piperidin, bis der Niederschlag nicht mehr zunimmt. Ausbeute fast quantitativ. Das Reaktionsprodukt besteht nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig-Nitrobenzol aus kleinen, intensiv gelben Prismen, die bei 279—280° schmelzen. Öfteres Umkrystallisieren ist zu vermeiden, da sich die Substanz dabei etwas dunkler färbt. In konz. Schwefelsäure löst sie sich rotviolett, beim Erwärmen hellt sich die Lösung auf. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine braunrote Küpe.

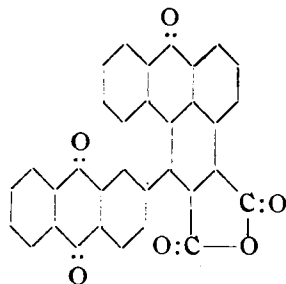


20.93 mg Sbst.: 64. 61 mg CO₂, 7.49 mg H₂O.

C₂₈H₁₈O₈ (412.13). Ber. C 84.44, H 3.91. Gef. C 84.19, H 4.01.

Bz-3-(2'-Anthrachinonyl)-benzanthron-*Bz*-1-*Bz*-2-dicarbonsäure-anhydrid.

8 g 2'-Anthrachinonyl-methylen-anthron und 3 g Maleinsäure-anhydrid werden in 50 ccm Nitrobenzol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das in der Kälte abgeschiedene Kondensationsprodukt wird aus Essigsäure-anhydrid, worin es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Man erhält feine, grünlich-gelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure oder verd. Natronlauge bräunlich-gelb und ohne Fluorescenz lösen. Die Küpe ist braun. Schmp. 316—317°.



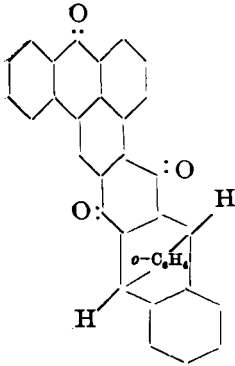
19.95 mg Sbst.: 57.05 mg CO₂, 5.27 mg H₂O.

C₃₈H₁₄O₈ (506.11). Ber. C 78.24, H 2.79. Gef. C 77.99, H 2.96.

¹⁰⁾ Haller u. Padova, Compt. rend. Acad. Sciences 141, 857 [1905].

¹¹⁾ E. Clar, Dtsch. Reichs-Pat. 619246, Beispiel III.

Benzanthrono-*Bz-1-Bz-2:2.3-endo-9.10-(o-phenylen)-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon.*



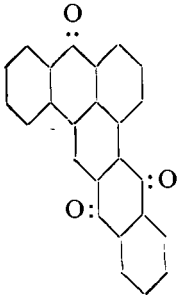
10 g Methylen-anthron, 42 g *endo-9.10-(o-Phenylen) - 9.10 - dihydro - 1.4 - anthrachinon* (hergestellt nach E. Clar¹²⁾) und 200 ccm Xylol werden 1 Stde. im Sieden erhalten. Aus dem abgeschiedenen Kondensationsprodukt entfernt man das entstandene Hydrochinon des angewandten Chinons durch Extraktion mit verd. Natronlauge. Der Rückstand (Ausbeute fast quantitativ) wird aus Eisessig-Nitrobenzol umkrystallisiert und bildet dann rote Nadeln, die über 360° schmelzen, sich in konz. Schwefelsäure braunorange lösen und eine grüne Küpe geben. Es ist bemerkenswert, daß die Verbindung im Gegensatz zu anderen Farbstoffen dieser Gruppe fast keine Affinität zur pflanzlichen Faser zeigt. Die

„sperrige“ endocyclische Konstitution ist anscheinend wenig geeignet, ein Eindringen der Küpensalz-Moleküle zwischen die Faden-Moleküle zu ermöglichen.

21.30 mg Sbst.: 67.64 mg CO₂, 7.38 mg H₂O.

C₃₅H₁₈O₃ (486.14). Ber. C 86.40, H 3.73. Gef. C 86.61, H 3.88.

Benzanthrono-*Bz-1-Bz-2:2.3-naphtho-1.4-chinon.*



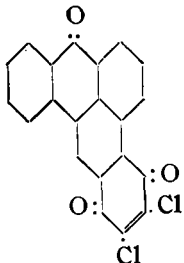
10 g Methylen-anthron und 11 g 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinon werden in 70 ccm Nitrobenzol solange zum Sieden erhitzt, bis keine Chlorwasserstoff-Entwicklung mehr zu bemerken ist. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Produkt wird aus Nitrobenzol-Eisessig umkrystallisiert. Man erhält orangegelbe Nadeln vom Schmp. 286°, die im Vakuum im CO₂-Strom sublimierbar sind und sich in konz. Schwefelsäure bräunlich-orange ohne Fluoreszenz lösen. Aus grüner Küpe färbt das Chinon Baumwolle grün an; bei der Oxydation mit Luft entwickelt sich ein lebhaftes, sehr echtes Goldgelb. Dieselbe Verbindung wird auch mit

1.4-Naphthochinon erhalten. Sie ist anscheinend identisch mit einem aus Benzanthron, Phthalsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid erhaltenen Farbstoff¹³⁾.

21.50 mg Sbst.: 65.45 mg CO₂, 6.35 mg H₂O.

C₃₅H₁₄O₃ (360.10). Ber. C 83.31, H 3.36. Gef. C 83.02, H 3.31.

Benzanthrono-*Bz-1-Bz-2:5.6-(2.3-dichlor-1.4-benzochinon).*



In eine siedende Lösung von 13 g Chloranil in 200 ccm Xylol trägt man allmählich 10 g Methylen-anthron ein. Während sich lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt, verwandelt sich die tiefgrüne Färbung der Mischung in eine braungelbe. An diesem Punkte ist die Kondensation abzubrechen. Nach schnellem Umkrystallisieren (längeres Erhitzen wirkt zersetzend) aus Xylol erhält man braunrote, seidig glänzende Nadeln vom Schmp. 300°, die in konz. Schwefelsäure eine bräunlich-orange, nicht fluorescierende

¹²⁾ B. 64, 1684 [1931].

¹³⁾ I.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 430558.

rende Lösung und mit alkalischem Hydrosulfit eine tiefgrüne Küpe geben.

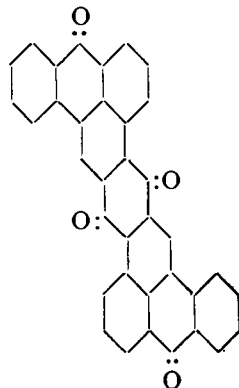
Werden die Reagenzien in umgekehrter Reihenfolge und Methylenanthron im Überschuß angewandt, so entsteht Di-(benzanthrono-*Bz-1-Bz-2*):2.3, 5.6-benzo-1.4-chinon (s. unten).

3.167 mg Sbst.: 0.578 mg Cl¹⁴).

C₂₁H₉O₃Cl₂ (378.98). Ber. Cl 18.71. Gef. Cl 18.25.

Di-(benzanthrono-*Bz-1-Bz-2*):2.3, 5.6-benzo-1.4-chinon.

Einer siedenden Lösung von 10 g Methylenanthron in 200 ccm Nitrobenzol setzt man allmählich 10 g *p*-Benzochinon zu. Es fällt sofort ein in braunen, seidig glänzenden Nadeln kristallisierendes Kondensationsprodukt aus, das schon rein ist. Es ist sehr schwer löslich in Nitrobenzol und kann bei vorsichtigem Arbeiten im Vakuum im CO₂-Strom sublimiert werden. Bei hoher Temperatur verkohlt es ohne zu schmelzen, löst sich in konz. Schwefelsäure braunorange ohne Fluoreszenz und gibt eine grüne Küpe, aus der leicht ein schwer lösliches, grünes Kùpensalz ausfällt. Eine *cis*-bis-angulara Struktur an Stelle der nebenstehenden *trans*-bis-angulara Formulierung kann zunächst nicht ausgeschlossen werden.



19.93 mg Sbst.: 61.60 mg CO₂, 5.67 mg H₂O.

C₃₈H₁₆O₄ (512.13). Ber. C 84.35, H 3.15. Gef. C 84.29, H 3.18.

Verwendet man in obiger Vorschrift statt Benzochinon 6.1 g Chloranil, so erhält man ein Kondensationsprodukt, das trotz geringer Unterschiede mit dem obigen identisch sein dürfte. Es enthält nur Spuren Chlor: 3.158 mg Sbst.: 0.002 mg Cl¹⁴).

Bezüglich Abkömmlingen der hier beschriebenen Verbindungen, die durch Substitution in den Seiten-Kernen entstanden sind und die kein besonderes Interesse beanspruchen können, sei auf die Patentliteratur verwiesen^{4) 5)}.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, bin ich für die kostenlose Überlassung des zu dieser Arbeit nötigen Anthrons zu Dank verpflichtet.

¹⁴⁾ Analysen von Dr.-Ing. A. Schöller, Bln.-Schmargendorf.