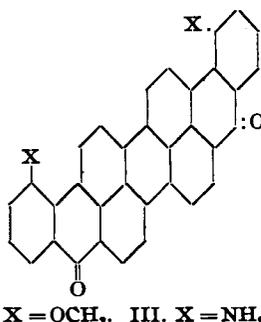
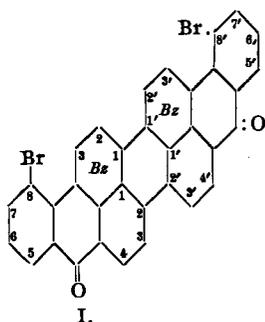


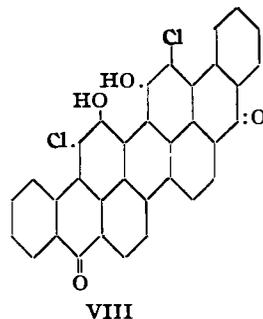
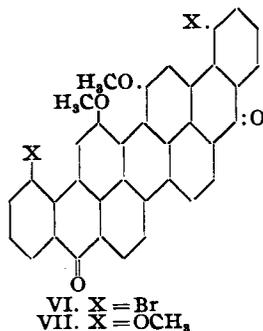
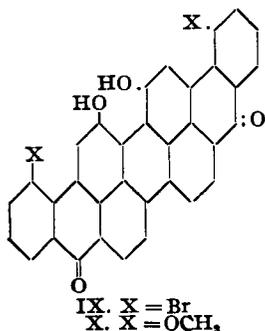
**334. Toshio Maki und Arumi Kikuchi: Über Substitutionsregelmäßigkeiten bei vielkernigen Küpenfarbstoffen, III. Mitteil.: Über 8.8'-Dibrom-violanthron.**

[Aus d. Institut für Angew. Chemie d. Kaiserl. Universität Tokio.]  
(Eingegangen am 27. August 1938.)

In der I. Mitteil.<sup>1)</sup> wurde beschrieben, daß bei der Chlorierung von Violanthron und Iso-violanthron *Bz-3,Bz-3'*-Dichlor-Derivate auftreten. Wir konnten nun feststellen, daß das Hauptprodukt bei der direkten Bromierung des Violanthrons merkwürdigerweise nicht zur *Bz-3,Bz-3'*-Reihe gehört, sondern 8.8'-Dibrom-violanthron (I) darstellt.



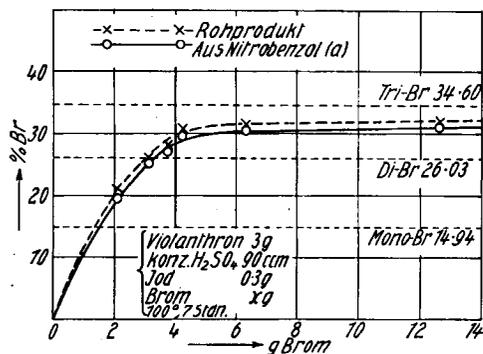
Die Bromierung erfolgte in konz. schwefelsaurer Lösung mit Brom in Gegenwart von Jod. Das unter den günstigsten Bedingungen hergestellte Rohprodukt lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol ein vollkommen einheitliches, dunkel violettblaues Dibrom-violanthron. Die Stellung der Bromatome ergibt sich aus folgenden Feststellungen. 1) Das reine Dibrom-violanthron (I) und die daraus durch Umsetzung der Bromatome erhaltene Dimethoxy- und Diamino-Verbindung (II und III) geben bemerkenswerterweise rotviolette Hydrosulfit-Küpen, während die entspr. *Bz-3,Bz-3'*- sowie *Bz-2,Bz-2'*-Verbindungen stets blaue Küpen liefern. 2) Das aus der Dibrom-Verbindung gewonnene Dimethoxy-violanthron (II) ist ein dunkel blauvioletter Küpenfarbstoff, während die entspr. indigoblaue *Bz-3,Bz-3'*- wie die grüne *Bz-2,Bz-2'*-Dimethoxy-Verbindung beträchtlich



1) T. Maki u. Y. Nagai, B. 70, 1867 [1937].

hellfarbiger sind. 3) Das aus der vorliegenden Dibrom-Verbindung durch Mangandioxyd-Oxydation gewinnbare Dibrom-*Bz-2, Bz-2'*-dioxy-violanthron (IV) läßt sich auf übliche Weise leicht methylieren und liefert entspr. Dibrom-dimethoxy-violanthron (VI), das ein leuchtend grüner Küpenfarbstoff ist. Dementgegen ist das aus der Chlor-Verbindung hergestellte *Bz-2, Bz-2'*-Dioxy-*Bz-3, Bz-3'*-dichlor-violanthron (VIII) infolge sterischer Hinderung durch die Chloratome äußerst schwer zu methylieren. Die Bromatome des vorliegenden Dibrom-violanthrons haften daher nicht an den *Bz*-Kernen.

4) Das Dibrom-violanthron und die daraus gewonnenen Küpenfarbstoffe lösen sich so leicht und vollständig in alkalischem Hydrosulfit, daß die Substitution bestimmt nicht in *o*-Stellung zu den Carbonylgruppen stattgefunden hat. Das 5.5'-Dimethoxy-violanthron ist, wie schon mitgeteilt, ein etwas grünlich blauer Farbstoff, der in alkalischem Hydrosulfit schwer



Beziehung zwischen dem Bromgehalt der Reaktionsprodukte und der angewandten Menge Brom.

löslich ist<sup>2)</sup>. 5) Das 6.6'-Dibrom-violanthron<sup>3)</sup>, das wir aus 6-Brom-benzanthron über 6.6'-Dibenzanthronyl synthetisch erhielten, gibt aus violetterer Hydrosulfit-Küpe (rote Fluoreszenz) eine violettblaue Baumwollfärbung, die viel blauer ist als die des vorliegenden Dibrom-violanthrons. Das ebenfalls von uns durch Kalischmelze (220°, 30 Min.) des 6.6'-Dibrom-violanthrons dargestellte 6.6'-Dioxy-violanthron<sup>3)</sup> färbt Baumwolle graublau, während die aus dem vorliegenden Dibrom-violanthron auf dieselbe Weise gewonnene Dioxy-Verbindung eine violettgraue Baumwollfärbung liefert. 6) Auch ist die direkte Substitution in *p*-Stellung (7.7') zu den Carbonylgruppen bei dem vorliegenden Ringsystem recht unwahrscheinlich. 7) Endlich wurde die Konstitution des 8.8'-Dimethoxy-violanthrons (II) durch Synthese aus 8-Methoxy-benzanthron einwandfrei festgestellt (siehe IV. Mitteil.). Dem entspr. Dibrom- und Diamino-violanthron kommen daher die Formeln I und III zu.

### Beschreibung der Versuche.

Bromierung des Violanthrons in konz. Schwefelsäure.

3 g reines Violanthron werden in 90 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, 0.3 g gepulvertes Jod hinzugefügt, im Wasserbade auf 100° erhitzt und unter Rühren mit verschiedenen Mengen Brom tropfenweise versetzt. Dann rührt man noch 7 Stdn. bei 100°, gießt das Produkt in 1.5 l Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht nacheinander mit Natriumbisulfit, Soda, verd.

<sup>2)</sup> T. Maki, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 38, 634 B [1935] (C. 1936 II, 468).

<sup>3)</sup> Näheres über die Violanthron-Derivate der 6.6'-Reihe wollen wir bald an anderer Stelle mitteilen.

Salzsäure und zuletzt mit Wasser und trocknet ihn bei 110° („Rohprodukt“ in Tafel 1). Das Rohprodukt wird aus der 300-fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei man je nach der angewandten Brommenge Monobrom- oder Dibrom-violanthron erhält (vergl. die Tafel).

(3 g Violanthron, 90 ccm konz. Schwefelsäure, 0.3 g Jod, 100°, 7 Stdn.)

Nr.	Brom		Rohprodukt		a) Aus Nitrobenzol			b) In Nitrobenzol unlösl.	c) In Nitrobenzol leicht lösl.
	g	g	% Br	g	Ausb. in % d. Th.	% Br	g	g	
1	2.11	3.40	20.84	1.85	61.7	19.50	1.26	0.29	
2	3.17	3.82	25.96	1.95	65.0	25.55	1.45	0.42	
3	3.80	4.10	28.00	2.05	68.4	27.11	1.33	0.72	
4	4.22	4.16	30.86	2.10	70.0	29.81	1.48	0.58	
5	6.33	4.00	31.34	2.05	68.4	30.20	1.34	0.61	
6	12.66	3.90	31.98	2.00	66.7	31.69	1.25	0.64	

Bemerkung: 2.11 g Brom sind die theoretische Menge für die Bildung von Dibrom-violanthron.

#### 8.8'-Dibrom-violanthron (I).

Der beim Umkrystallisieren des oben erwähnten Rohproduktes aus Nitrobenzol ausgeschiedene Teil (a in der Tafel) ist das Hauptprodukt, und zwar bekommt man mit etwa 3.2 g Brom (Nr. 2, Theor. 1.5 Mol.) das reinste Dibrom-Derivat. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Nitrobenzol bildet es ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver mit Metallglanz und blauem Strich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe; in Nitrobenzol und Chlorbenzol ist es etwas leichter löslich als Violanthron und gibt rot fluoreszierende, purpurrote Lösungen. Mit alkalischem Hydrosulfit bildet es bei 55–60° eine rotviolette Küpe mit roter Fluorescenz und färbt Baumwolle dunkel violettblau. Die Farbtöne sind etwas tiefer als die des Violanthrons.

0.1014 g Sbst.: 0.0618 g AgBr.

$C_{34}H_{14}O_2Br_2$  (I). Ber. Br 26.03. Gef. Br 25.93.

Partielle Entbromierung durch Verküpen: Das Dibrom-violanthron, das eine geringe Menge Tribrom-Verbindung enthält, löst sich in alkalischem Hydrosulfit zunächst mit blauvioletter bis violettblauer Farbe, die bei 55–60° merkwürdigerweise in Rotviolett umschlägt. Die Analyse des aus der Küpe regenerierten Farbstoffes zeigt, daß dabei partielle Entbromierung (um 2–3% Br) eintritt. Verküpt man z. B. 1 Tl. bromiertes Violanthron (Br. gef. 29.81) in Pastenform mit 150 Tln. 1-proz. Natronlauge und 2 Tln. Hydrosulfit (konz. Pulver) bei 60°, so tritt der Farbumschlag der Küpe in etwa 15 Min. ein. Der durch Einleiten von Luft gefällte Farbstoff weist nun 26.86% Br auf und stellt nahezu reines Dibrom-violanthron dar.

0.0742 g Sbst.: 0.0466 g AgBr.

$C_{34}H_{14}O_2Br_2$  (I). Ber. Br 26.03. Gef. Br 26.86.

Nebenprodukt der Bromierung: Stets tritt ein in Nitrobenzol unlösliches Nebenprodukt (b in der Tafel) in ziemlich beträchtlicher Menge

auf. Es ist ein in organischen Mitteln sehr schwer lösliches violettschwarzes krystallinisches Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit graublauer Farbe löst. Alkalisches Hydrosulfit löst leicht, bei 55—60° entsteht eine violette Küpe ohne Fluoreszenz, die eine dunkel graublau Baumwollfärbung gibt; diese ist gegen Säuren und Alkalien praktisch unempfindlich. Bei der Mangan-dioxyd-Oxydation in konz. schwefelsaurer Lösung liefert es eine graubraune Substanz, während das 8.8'-Dibrom-violanthron (I), wie unten angegeben, unter den gleichen Bedingungen einen gelblich-grünen Farbstoff gibt. Wir halten dieses Nebenprodukt daher für 8.8'-Dibrom-*Bz*-3,*Bz*-3'-dioxy-violanthron.

0.0842 g Sbst.: 0.0470 g AgBr.

$C_{34}H_{14}O_4Br_2$  (Dibrom-dioxy-violanthron). Ber. Br 24.74. Gef. Br 23.75.

Ähnliche Nebenprodukte treten auch beim Chlorieren in der Dibenzanthron-Reihe auf.

#### 8.8'-Dimethoxy-violanthron (II).

1 g 8.8'-Dibrom-violanthron (Br gef. 25.93) wird auf übliche Weise angeteigt, mit Methylalkohol gewaschen und mit 20 g 85-proz. Ätzkali, in 200 g Methylalkohol gelöst, 14 Stdn. im Autoklaven auf 165° (etwa 21 Atm.) erhitzt. Nach dem Erkalten trägt man das Produkt in 1.5 l Wasser ein, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit verd. Salzsäure und Wasser und trocknet bei 110°. Rohprodukt 0.75 g.

Nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol stellt es ein metallisch glänzendes, violettschwarzes krystallinisches Pulver mit dunkelblauem Strich dar. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine rotviolette Lösung; durch Zugabe von Wasser tritt daraus eine violette Fällung auf. In hochsiedenden organischen Mitteln wie Nitrobenzol löst es sich mit blauer Farbe (mit roter Fluoreszenz). Es ist beim Erwärmen in alkalischem Hydrosulfit leicht löslich; bei 55—60° bildet es eine violette Küpe mit roter Fluoreszenz, und die damit erzielte Baumwollfärbung geht an der Luft in echtes dunkles Blauviolett über, das sich durch Säuren und Alkalien nicht verändert. Die Färbung ist etwas tiefer als die des Violanthrons. Die Substanz ist bromfrei, und die Analysen zeigen, daß 8.8'-Dimethoxy-violanthron (II) vorliegt.

0.0918 g Sbst.: 0.2810 g CO<sub>2</sub>, 0.0307 g H<sub>2</sub>O.

$C_{34}H_{16}O_2$  (Violanthron). Ber. C 89.45, H 3.54.

$C_{36}H_{20}O_4$  (II). Ber. „ 83.70, „ 3.91. Gef. C 83.48, H 3.75.

#### 8.8'-Diamino-violanthron (III).

2 g 8.8'-Dibrom-violanthron werden in der üblichen Weise angeteigt und mit 200 g 25-proz. wäbr. Ammoniak und 0.20 g Naturkupfer C 7 Stdn. im Autoklaven auf 200° (etwa 48 Atm.) erhitzt. Beim Erkalten wird der Inhalt mit 1.5 l Wasser versetzt und der Niederschlag abgesaugt. Um das noch ungelöste Kupfer zu beseitigen, löst man die Substanz, nach dem Trocknen, in 100 ccm konz. Schwefelsäure, filtriert durch Asbest, gießt das Filtrat in Wasser und wäscht den Niederschlag wie üblich neutral. Ausb. 1.50 g.

Das Rohprodukt wird etwa 2 Stdn. mit der 600-fachen Menge Nitrobenzol gekocht, wobei das Hauptprodukt ungelöst bleibt. Es stellt ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver von metallischem Glanz und graublauem Strich dar. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelvioletter Farbe

(ohne Fluoreszenz), bei Zugabe von Wasser fällt ein blauer Niederschlag. In den meisten organischen Mitteln ist es schwer löslich, ein wenig in Nitrobenzol und Phthalsäure-dimethylester mit blauer Farbe und roter Fluoreszenz. In Pastenform löst es sich in alkalischem Hydrosulfit bereits bei etwa 30°, bei 55—60° entsteht eine stark rot fluoreszierende rotviolette Küpe, die Baumwolle graublau färbt. Die Färbung verändert sich beim Behandeln mit 0.5-proz. Natriumhypochlorit nicht wesentlich, sie wird nur etwas blauer. Die Substanz enthält kein Brom mehr und stellt 8.8'-Diamino-violanthron (III) dar.

0.1184 g Stbst.: 5.30 ccm N<sub>2</sub> (21°, 759.3 mm).

C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (III). Ber. N 5.76. Gef. N 5.13.

#### 8.8'-Dibrom-*Bz*-2,*Bz*-2'-dioxy-violanthron (IV).

3 g 8.8'-Dibrom-violanthron (Br gef. 29.81) werden, in 150 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, mit 1.50 g Borsäure und bei 25° mit 3 g gefällttem Mangandioxyd versetzt, das in 50 ccm konz. Schwefelsäure aufgeschlämmt ist. Man rührt 1 Stde. bei dieser Temperatur, filtriert durch Asbest, gießt das Filtrat in 2 l Wasser, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn wie üblich neutral. Ausb. 3.00 g Rohprodukt. Man kocht dieses, um die Verunreinigungen zu entfernen, mit der 300-fachen Menge *o*-Dichlorbenzol 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei 1.5 g reines 8.8'-Dibrom-*Bz*-2,*Bz*-2'-dioxy-violanthron unlöslich bleiben. Diese Dibrom-dioxy-Verbindung ist ein violettschwarzes Pulver mit Metallglanz und blaugrünem Strich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich rotviolett, mit Wasser tritt daraus ein blaugrüner Niederschlag auf. Sie ist schwer löslich in organischen Mitteln; in siedendem Nitrobenzol ist sie mit grünblauer Farbe (ohne Fluoreszenz) etwas löslich. Schon bei 30° entsteht eine rein blaue Hydrosulfit-Küpe (ohne Fluoreszenz) und daraus (bei 55—60°) eine gelblich-grüne Baumwollfärbung, die durch Säuren in Blau übergeht.

0.0882 g Stbst.: 0.0522 g AgBr.

C<sub>34</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (IV). Ber. Br 24.74. Gef. Br 25.18.

Methyliert man die Dibrom-dioxy-Verbindung auf übliche Weise, z. B. durch Kochen mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester und Soda in *o*-Dichlorbenzol, so bekommt man 8.8'-Dibrom-*Bz*-2,*Bz*-2'-dimethoxy-violanthron (VI), einen leuchtend grünen Küpenfarbstoff, der Baumwolle in etwas gelberem Ton färbt als das bekannte *Bz*-2,*Bz*-2'-Dimethoxy-violanthron.

#### 8.8'-Dimethoxy-*Bz*-2,*Bz*-2'-dioxy-violanthron (V).

Eine Lösung von 0.50 g 8.8'-Dimethoxy-violanthron (II) in 100 ccm konz. Schwefelsäure versetzt man mit 0.50 g Borsäure und bei 25° unter Rühren mit 0.50 g gefällttem Mangandioxyd, das in 25 ccm konz. Schwefelsäure aufgeschlämmt ist, und rührt 1 Stde. bei dieser Temperatur weiter, wobei die anfangs violette Lösung über Grün in Braun umschlägt. Die schwefelsaure Lösung wird nun durch Asbest filtriert, das Filtrat in 1.5 l Wasser eingetragen, der entstandene Niederschlag abgesaugt und wie üblich neutral gewaschen. Ausb. 0.50 g.

Das Produkt ist ein dunkel blauschwarzes Pulver mit grünschwarzem Strich, so gut wie unlöslich sogar in hoch siedenden organischen Mitteln wie Nitrobenzol und Dimethylphthalat. Konz. Schwefelsäure löst es dunkel-

violett, auf Zugabe von Wasser tritt eine graugrüne Fällung auf. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine blaue Hydrosulfit-Küpe (ohne Fluorescenz), aus der Baumwolle grüngrau gefärbt wird. Die Färbung wird durch Säuren beträchtlich blauer. Zur Analyse kocht man das fein gepulverte Rohprodukt mit der 300-fachen Menge Nitrobenzol aus, um die löslichen Verunreinigungen zu entfernen. Die Substanz enthält aber noch 3.76% Asche; die Analysenzahlen sind auf aschenfreie Substanz umgerechnet.

0.0775 g Sbst.: 0.2218 g CO<sub>2</sub>, 0.0269 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (V). Ber. C 78.81, H 3.68. Gef. C 78.05, H 3.88.

Diese Substanz liefert durch Methylierung, z. B. durch Kochen mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester und Soda in *o*-Dichlor-benzol, das entspr. graugrüne Tetramethoxy-violanthron (VII), das gegen Säuren und Alkalien indifferent ist.

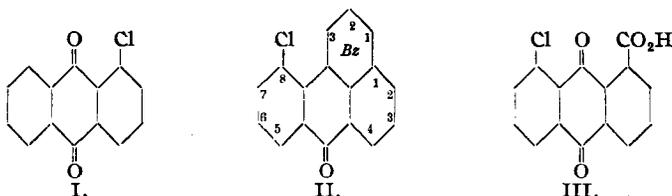
### 335. Toshio Maki und Arumi Kikuchi: Über Substitutionsregelmäßigkeiten bei vielkernigen Küpenfarbstoffen, IV. Mittel.: Synthese des 8.8'-Dimethoxy-violanthrons.

[Aus d. Institut für Angew. Chemie d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 27. August 1938.)

Zur einwandfreien Synthese des 8.8'-Dimethoxy-violanthrons<sup>1)</sup> benötigt man 8-Methoxy-benzanthron (IV), das aber bisher nicht dargestellt worden war. Sogar das entspr. 8-Chlor-benzanthron (II) war in reinem Zustande nicht bekannt und die als 8-Chlor-benzanthron beschriebene Substanz vom Schmp. 174<sup>0</sup> <sup>2)</sup> ist nach unseren Versuchen das isomere, nicht vollkommen reine 5-Chlor-benzanthron<sup>3)</sup>.

Daher stellen wir zunächst 8-Chlor-benzanthron rein dar, ausgehend von 1-Chlor-anthrachinon (I) durch Glycerin-Kondensation in Gegenwart von Anilinsulfat. Dabei traten drei isomere Chlorbenzanthrone auf, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in wäßr. Alkohol voneinander trennen ließen. Das Mengenverhältnis der drei Isomeren war: etwa 54% 8-Chlor-, etwa 16% 5-Chlor- und etwa 30% 4-Chlor-benzanthron. Das vollkommen gereinigte 8-Chlor-benzanthron schmilzt bei 151<sup>0</sup> (korr.). Die Konstitution des 8-Chlor-benzanthrons wurde durch Chromsäure-Oxydation zur 8-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) (III) bestätigt.



8-Chlor-benzanthron ging beim Erhitzen mit methylalkohol. Kali unter Druck glatt in die 8-Methoxy-Verbindung (IV) über, die durch Kalischmelze bei 210<sup>0</sup>, besser in Gegenwart von Phenol, 8.8'-Dimethoxy-violanthron

<sup>1)</sup> vergl. III. Mittel.

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 436533.

<sup>3)</sup> vergl. T. Maki, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 633 B [1935] (C. 1936 II, 468). Reines 5-Chlor-benzanthron schmilzt bei 178.5<sup>0</sup> (unkorr.), 181.5<sup>0</sup> (korr.).