

violett, auf Zugabe von Wasser tritt eine graugrüne Fällung auf. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine blaue Hydrosulfit-Küpe (ohne Fluoreszenz), 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 CO₂, 0.0269 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₆ (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.

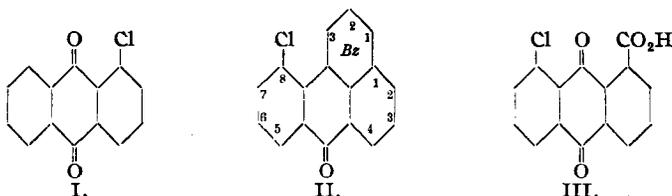
335. Toshio Maki und Arumi Kikuchi: Über Substitutionsregelmäßigkeiten bei vielkernigen Küpenfarbstoffen, IV. Mittel.: Synthese des 8.8'-Dimethoxy-violanthrons.

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

(Eingegangen am 27. August 1938.)

Zur einwandfreien Synthese des 8.8'-Dimethoxy-violanthrons¹⁾ 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. 174⁰ ²⁾ ist nach unseren Versuchen das isomere, nicht vollkommen reine 5-Chlor-benzanthron³⁾.

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 151⁰ (korr.). Die Konstitution des 8-Chlor-benzanthrons wurde durch Chromsäure-Oxydation zur 8-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) (III) bestätigt.



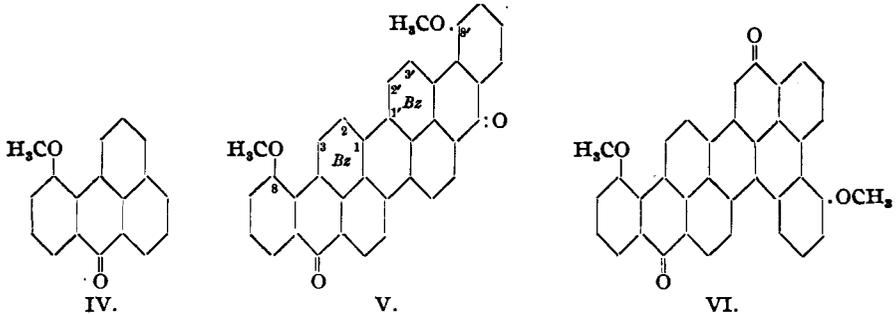
8-Chlor-benzanthron ging beim Erhitzen mit methylalkohol. Kali unter Druck glatt in die 8-Methoxy-Verbindung (IV) über, die durch Kalischmelze bei 210⁰, besser in Gegenwart von Phenol, 8.8'-Dimethoxy-violanthron

¹⁾ vergl. III. Mittel.

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 436533.

³⁾ vergl. T. Maki, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 633 B [1935] (C. 1936 II, 468). Reines 5-Chlor-benzanthron schmilzt bei 178.5⁰ (unkorr.), 181.5⁰ (korr.).

(V) lieferte. Dieses färbt Baumwolle dunkel blauviolett aus violetterer Hydrosulfit-Küpe, gibt bei der Mangandioxyd-Oxydation das grügraue 8.8'-Dimethoxy-Bz-2, Bz-2'-dioxy-violanthron usw. und ist in jeder Beziehung identisch mit der in der III. Mitteil. beschriebenen Substanz.



Bei der Kalischmelze des 8-Methoxy-benzanthrons trat, wie dies bei anderen Dibenzanthron- und Isodibenzanthron-Kondensationen immer der Fall ist, ein violettgraues Nebenprodukt auf, das wir B-Farbstoff nennen. Das Ringsystem dieses B-Farbstoffes ist noch nicht sicher aufgeklärt; nach der Ansicht des einen von uns ist die Formel VI am wahrscheinlichsten.

Beschreibung der Versuche.

Glycerin-Kondensation des 1-Chlor-anthrachinons.

40.4 g ($\frac{1}{6}$ Mol) reines 1-Chlor-anthrachinon, Schmp. 162⁰ (korr.), werden in 800 g 82-proz. Schwefelsäure gelöst, mit 71.1 g ($\frac{3}{6}$ Mol) Anilinsulfat versetzt, im Ölbad auf 110⁰ erhitzt und unter Rühren innerhalb von 1 Stde. 72.2 g ($\frac{4}{6}$ Mol) 85-proz. Glycerin, gelöst in 200 g 82-proz. Schwefelsäure, hinzugegeben. Dann wird 4 Stdn. bei 120⁰ weitergerührt. Man gießt das Produkt in 4 l Wasser, kocht den abgesaugten Niederschlag 30 Min. mit 600 ccm 1-proz. Natronlauge, saugt das Unlösliche ab, säuert an, wäscht mit Wasser aus und trocknet es im Vak. über konz. Schwefelsäure. Erhalten 40.8 g (Th. 44.09 g) dunkelgrünes Rohprodukt.

Das gesamte Rohprodukt wird fein gepulvert, mit 408 g Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert, wobei 4.95 g Verunreinigungen ungelöst bleiben. Aus dem Eisessig-Filtrat erhält man beim Einengen des Lösungsmittels und Verdünnen mit Wasser 32.5 g Chlorbenzanthron.

Isolierung des reinen 8-Chlor-benzanthrons (II).

1) In 94-proz. Alkohol unlösl. Teil: Die oben erwähnten 32.5 g Chlorbenzanthron werden mit der 50-fachen Menge 94-proz. Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und heiß abfiltriert. Der dabei ungelöste Teil (5.3 g) stellt nahezu reines 5-Chlor-benzanthron dar. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig bildet es grünlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 178.5⁰ (unkorr.), 181.5⁰

⁴⁾ T. Maki, a. a. O.

(korr.)⁴⁾, die sich in konz. Schwefelsäure rotorange mit orangegelber Fluoreszenz lösen.

2) In 94-proz. Alkohol löslicher und in 50-proz. Alkohol unlöslicher Teil (8-Chlor-benzanthron): Die 94-proz. alkohol. Lösung wird etwa zur Hälfte eingengt und mit so viel Wasser versetzt, daß der Alkohol etwa 50-proz. wird. Man kocht die Lösung 1 Stde. unter Rückfluß und filtriert heiß ab. Der dabei unlösliche Teil (17.4 g) ist rohes 8-Chlor-benzanthron, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol in reinen, orangegelben Nadeln von konstantem Schmp. 149.5⁰ (unkorr.), 151⁰ (korr.) krystallisiert, die in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe und orangegelber Fluoreszenz löslich sind.

0.0701 g Sbst.: 0.0381 g AgCl.

C₁₇H₉OCl (II). Ber. Cl 13.40. Gef. Cl 13.45.

Kocht man 1 g 8-Chlor-benzanthron, 30 ccm Eisessig und 4 g CrO₃, gelöst in 5 ccm Wasser und 25 ccm Eisessig, 3 Stdn. unter Rückfluß und fügt dann 60 ccm Wasser hinzu, so werden beim Stehenlassen 0.30 g 8-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1)⁵⁾ erhalten. Nach Umkrystallisieren aus Chlorbenzol stellt diese hellgelbe Nadeln vom Schmp. 244⁰ (unkorr.), 250⁰ (korr.) dar. Der entspr. Chlorcarbonsäure-methylester bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 125⁰ (unkorr.), 126.5⁰ (korr.).

3) In 50-proz. Alkohol löslicher Teil: Aus der obigen 50-proz. alkohol. Lösung scheiden sich beim Stehenlassen 8.30 g orangegelbe Krystallschuppen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 121—121.5⁰ (unkorr.), die sich in konz. Schwefelsäure orangerot mit orangegelber Fluoreszenz lösen. Merkwürdigerweise kondensiert sich diese Substanz bei der Kalischmelze überhaupt nicht zu Dibenzanthron-Farbstoffen und liefert nur das entspr. Oxy-benzanthron⁶⁾. Dadurch erweist sie sich identisch mit dem von dem einen von uns früher beschriebenen 4-Chlor-benzanthron⁷⁾.

8-Methoxy-benzanthron (IV).

4 g 8-Chlor-benzanthron (II) werden angeteigt, mit Methylalkohol gewaschen und mit 20 g 85-proz. Ätzkali, in 200 g Methylalkohol gelöst, 7 Stdn. auf 150⁰ (etwa 13 Atm.) erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man das Produkt in 1.5 l Wasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit verd. Salzsäure und Wasser und trocknet bei 110⁰. Erhalten 3.0 g dunkel grünbraunes, alkali-unlösliches Pulver. Das alkalische Filtrat enthält etwas 8-Oxy-benzanthron.

Krystallisiert man das alkali-unlösliche Rohprodukt wiederholt aus 80-proz. Essigsäure um, so erhält man es rein in gelbroten Nadeln von konstantem Schmp. 157⁰ (unkorr.), 158.5⁰ (korr.). Die Substanz gibt mit konz. Schwefelsäure orangefarbene Färbung mit orangegelber Fluoreszenz, auf Zugabe von Wasser tritt ein orangegelber Niederschlag auf. In den gebräuchlichen

⁵⁾ T. Maki u. Y. Nagai, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 492 B [1935] (C. **1936** I, 4904).

⁶⁾ vergl. T. Maki, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **37**, 222 B [1934] (C. **1934** II, 1301).

⁷⁾ T. Maki, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 633 B [1935] (C. **1936** II, 468).

organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol und Eisessig, ist sie ziemlich leicht löslich und gibt orangegelbe Lösungen mit grüngelber Fluorescenz. Die Verbindung ist vollkommen chlorfrei; auf Grund der Analyse liegt 8-Methoxy-benzanthron (IV) vor.

0.0756 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0308 g H₂O.

C₁₇H₁₀O (Benzanthron). Ber. C 88.70, H 4.38.

C₁₉H₁₂O₂ (IV). Ber. C 83.05, H 4.65. Gef. C 83.04, H 4.56.

8.8'-Dimethoxy-violanthron (V).

Man schmilzt 20 g 81-proz. Ätzkali und 6.2 g Phenol im Nickeltiegel bei 190°, trägt 1.50 g gepulvertes 8-Methoxy-benzanthron ein und rührt noch 30 Min. bei 210°. Die dabei auftretende grauschwarze, homogene Schmelze wird dann rasch in 1 l Wasser gelöst, der entstandene schwarzviolette Niederschlag nach dem Aufkochen abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Ausb. an rohem Farbstoff 1.35 g. Der Rohfarbstoff wird ferner auf übliche Weise angeteigt und mit 300 ccm 1-proz. Natronlauge und 3 g Hydrosulfit (konz. Pulver) 15 Min. im Wasserbade auf 55° erwärmt, wobei 0.38 g B-Farbstoff (Nebenprodukt) unlöslich bleiben. Aus dem Küpenfiltrat gewinnt man durch Einleiten von Luft 0.73 g A-Farbstoff (Hauptprodukt).

Der A-Farbstoff stellt nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol ein metallisch glänzendes, violettschwarzes, krystallinisches Pulver mit dunkelblauem Strich dar. Die konz. schwefelsaure Lösung ist rotviolett und gibt beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag. Der Farbstoff löst sich beim Kochen mit Nitrobenzol blau mit roter Fluorescenz. In alkalischem Hydrosulfit ist er leicht löslich; bei 55—60° bildet er eine violettrote Küpe mit roter Fluorescenz und gibt daraus eine echte, dunkel blauviolette Baumwollfärbung. Bei der Mangan-Oxydation in konz. Schwefelsäure liefert er das grügraue 8.8'-Dimethoxy-Bz-2, Bz-2'-dioxy-violanthron. So erweist sich die vorliegende Substanz als in jeder Beziehung identisch mit dem in der III. Mitteil. beschriebenen 8.8'-Dimethoxy-violanthron.

0.0602 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0215 g H₂O.

C₂₄H₁₆O₄ (Violanthron). Ber. C 89.45, H 3.54.

C₂₆H₂₀O₄ (V). Ber. C 83.70, H 3.91. Gef. C 83.36, H 4.00.

Der bei der Kalischmelze als Nebenprodukt auftretende B-Farbstoff (vorläufige Formel VI) ist in organischen Mitteln leichter löslich als der A-Farbstoff. Beim Kochen mit Chlorbenzol löst er sich mit violetter Farbe ohne Fluorescenz und scheidet sich daraus beim Stehenlassen als violettschwarzes, krystallinisches Pulver von violettschwarzem Strich aus. Merkwürdigerweise gibt er mit konz. Schwefelsäure grünblaue Färbung, während sich der A-Farbstoff (8.8'-Dimethoxy-violanthron) darin mit rotvioletter Farbe löst. Erst bei etwa 70—75° bildet der B-Farbstoff eine rotviolette Hydrosulfit-Küpe von schlechter Löslichkeit und färbt Baumwolle violettgrau.