

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
Prag

Synthese der homonuclearen Oxy-methyl-anthrachinone

Von **Hans Waldmann** und **Paula Sellner**

(Eingegangen am 6. Januar 1938)

Ullmann und Schmidt¹⁾ haben gefunden, daß auch freie Phenole mit Phthalsäureanhydrid unter Verwendung von Aluminiumchlorid zu den entsprechenden (Oxy-benzoyl)-o-benzoesäuren kondensiert werden können, wenn man die Komponenten bei höherer Temperatur (150°) und bei Gegenwart von Acetylentetrachlorid als Verdünnungsmittel aufeinander einwirken läßt. Zu den gleichen Ketosäuren gelangt man einfacher durch Kondensation der Komponenten in der Natrium-Aluminiumchloridschmelze bei etwa 120—130° (Außentemperatur). Bei höheren Reaktionstemperaturen erfolgt Ringschluß zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten.

Auf diese Weise gab Phthalsäureanhydrid mit o-, m- und p-Kresol in Natrium-Aluminiumchlorid die gleichen Ketosäuren, wie sie Ullmann und Schmidt (a. a. O.) nach ihrem Verfahren beschrieben. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur der Schmelze erfolgte Ringschluß der Ketosäuren zu den möglichen Chinonen. Dies ist das schnellste Verfahren zur Darstellung der homonuclearen Oxy-methyl-anthrachinone, die nebeneinander entstehen und sich leicht trennen lassen. o-Kresol gab in der Hauptmenge 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon, ferner 1-Oxy-2-methyl- und 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon. Die beiden ersten Oxy-chinone wurden bereits auf verschiedene Weise dar-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 2098 (1919).

gestellt²⁾. Das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon beschrieben Bentley, Gardner und Weizmann³⁾ als eine Substanz vom Schmelzpunkt „über 300°“, tatsächlich hatten sie aber das 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon in Händen. In letzter Zeit haben Mitter und Sen⁴⁾ durch Erhitzen der 4'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon vom Schmp. 211—212° erhalten. Das Chinon schmilzt aber bei 238°. Es wurde durch seinen Methyläther und seine Acetylverbindung charakterisiert, für die die genannten Autoren den Schmelzpunkt bei 125° angeben, aber bei 184° gefunden wurde.

m-Kresol gab bei seiner Kondensation mit Phthalsäureanhydrid das 1-Methyl-3-oxy- und in der Hauptmenge das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon. Dieses α -Oxy-methyl-anthrachinon ist wiederholt dargestellt worden^{1), 2), 5), 7)}. Das 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon haben Bistrzycki und Issel de Schepper⁶⁾ aus dem 1-Methyl-3-oxy-9-anthron auf dem Wege über das m-Kresyl-phthalid gewonnen. Keimatsu, Hirano und Tanabe⁷⁾ berichteten, das gleiche Chinon durch Ersatz des Chloratoms im 1-Methyl-3-chlor-anthrachinon über $-\text{OCH}_3$ durch $-\text{OH}$ erhalten zu haben. Sie geben den Schmelzpunkt bei 285—286° und den seines Acetylderivates bei 151—152° an. Die Schmelzpunkte wurden bei 295 und 135° gefunden (Bistrzycki, a. a. O.).

Das Verhalten homonuclearer Oxy-methyl-anthrachinone bei der Nitrierung wurde von Eder und Manoukian (a. a. O.) im Falle des 1-Oxy-3-methyl-anthrachinons und von P. C. Mitta⁸⁾ beim 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon untersucht. Nachdem jetzt das 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon leicht zugänglich war, wurde auch dessen Verhalten bei der Nitrierung geprüft. Mit einem und 2 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure resultierte das

²⁾ Eder, Widmer u. Bütler, *Helv. chim. Acta* **7**, 342 (1924); Bistrzycki u. Zen-Ruffinen, *Helv. chim. Acta* **3**, 369 (1920); vgl. Keimatsu u. Hirano, *C.* **1929**, I, 2532 und Anm. 4.

³⁾ *J. chem. Soc., London* **91**, 1626 (1907).

⁴⁾ *C.* **1929**, I, 1105.

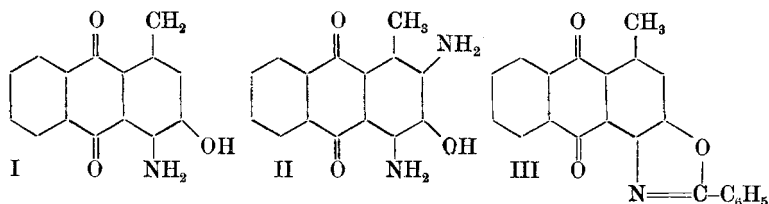
⁵⁾ Eder u. Manoukian, *Helv. chim. Acta* **9**, 54 (1926).

⁶⁾ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **31**, 2795 (1898).

⁷⁾ *C.* **1929**, II, 1536.

⁸⁾ *C.* **1930**, II, 1224.

1-Methyl-3-oxy-4-nitro-anthrachinon und das 1-Methyl-3-oxy-2,4-dinitro-anthrachinon. Die Oxydation des Dinitrokörpers mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung lieferte Phthalsäure und bewies, daß alle vier Substituenten sich im gleichen Kern befanden. Daraus und aus der Tatsache, daß die Nitrogruppe zunächst in eine freie α -Stellung tritt, folgt auch die Konstitution des Mononitroproduktes. Die Reduktion lieferte die entsprechenden Amine I und II. Das Monoaminoderivat gab mit Benzoylchlorid das Oxazol der Formel III. Ein isomeres Oxazol wurde aus dem 1-Amino-2-oxy-3-methyl-anthrachinon gewonnen.



Über die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit p-Kresol, 4-Chlor-o-Kresol und 4-Chlor-m-Kresol sei auf den Versuchsteil hingewiesen.

Beschreibung der Versuche

Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Kresol

In eine Schmelze aus 600 g Aluminiumchlorid und 120 g Kochsalz wurden bei 120—130° (Außentemperatur) 66 g Phthalsäureanhydrid und 44 g o-Kresol eingetragen. Dann erhitzte man unter Rühren 1½ Stunden auf 165°. Nach dem Zersetzen der dunkelroten Schmelze mit Eis und Salzsäure wurde aufgeköcht, filtriert und der dunkelgrüne Rückstand mit 5 Liter Sodalösung einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom 1-Oxy-2-methyl-anthrachinon (2,6 g) abgesaugt. Im Filtrat befanden sich das 1-Methyl-2-oxy-, das 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon und die Ketosäuren. Durch Einleiten von Kohlendioxyd bis zur Sättigung wurden die beiden Chinone abgeschieden und aus dem Filtrat durch Ansäuern die Ketosäuren gefällt (9,6 g). Das Chinongemisch wurde in 480 ccm Nitrobenzol gelöst, woraus nach einigem Stehen das 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon (30,8 g) auskristallisierte. Nach dem Einengen des Nitrobenzolfiltrates

auf ein Drittel seines Volumens schied sich nach längerem Stehen das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon (6,8 g) aus. Die Chitone konnten bis auf das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon durch die in der Literatur angegebenen Konstanten identifiziert werden.

Das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon zeigte zunächst den Schmp. 224—225°, der sich bei der Reinigung über die Acetylverbindung auf 238° erhöhte. Das mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure gewonnene 1-Methyl-2-acetoxy-anthrachinon krystallisierte aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 184° schmolzen [Lit. 125°⁴].

5,239 mg Subst.: 14,025 mg CO₂, 0,2100 mg H₂O.

C₁₇H₁₂O₄ Ber. C 72,9 H 4,3 Gef. C 73,0 H 4,48

Die Acetylverbindung wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und die dunkelrote Lösung in Wasser gegossen. Das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon bildet aus Benzol feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 238° [Lit. 211—212°⁴]. Leicht löslich in Nitrobenzol, etwas schwerer in Benzol. Die Lösung in verd. Alkalien ist rot.

0,0151 g Subst.: 0,0419 g CO₂, 0,0059 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃ Ber. C 75,62 H 4,2 Gef. C 75,57 H 4,3

Das 1-Methyl-2-methoxy-anthrachinon mit p-Toluolsulfosäuremethylester in üblicher Weise bereitet, krystallisiert aus Eisessig in feinen, hellgelben Nadeln. Schmp. 166°.

0,1641 g Subst.: 0,1539 g AgJ.

C₁₆H₁₂O₄ Ber. OCH₃ 12,3 Gef. OCH₃ 12,39

Das 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon⁴) ließ sich außerdem recht glatt durch Erhitzen des Ketosäurengemisches mit konz. Schwefelsäure erhalten, wie es bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Kresol entweder nach dem Verfahren von Ullmann und Schmidt (a. a. O.) oder in der Kochsalz-Aluminiumchloridschmelze bei 120—130° und 1-stündiger Reaktionsdauer gewonnen wird.

20 g Ketosäurengemisch wurde mit der 10-fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 155° erhitzt. Dann gießt man in Wasser, filtriert vom dunkelgrünen Rückstand und erhält 14 g 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon vom Schmelzpunkt 298—299°, der sich nach der Reinigung über das Acetylderivat (180°) auf 302° (aus Nitrobenzol) erhöhte.

Das 2-Methoxy-3-methyl-anthrachinon schmolz bei 197° [Lit. 184° ⁴) und 179 — 180° ²), Keimatsu und Hirano]. Aus Eisessig feine, verfilzte, grünlich-gelbe Nadeln (analysiert).

Beim Nitrieren des 2-Oxy-3-methyl-anthrachinons mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure wurden die Angaben von P. C. Mitta und Pal (a. a. O.) bestätigt. Der Schmelzpunkt des 1-Nitro-2-oxy-3-methyl-anthrachinons wurde bei 276° (aus Nitrobenzol, u. Zers.) gefunden (Lit. 267°).

Das 1-Amino-2-oxy-3-methyl-anthrachinon, durch Reduktion des vorhergehenden Nitroderivates mit Ammonsulfid, bildete aus Xylol rote Nadeln, die bei 224° unter Zersetzung schmolzen (Mitta und Pal geben 215 — 216° an). In verd. Kalilauge blauviolett. Gibt mit Benzaldehyd oder Benzoylchlorid 3-Methyl-anthrachinon-1(N),2-phenyloxazol. Schwer löslich in Eisessig, leichter in Xylol. Gelbe Nadeln vom Schmp. 288° (analysiert).

Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol

Man verschmilzt Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol bei Gegenwart von Natrium-Aluminiumchlorid wie für o-Kresol angegeben und arbeitet ebenso auf. Nach dem Auskochen mit Sodalösung wurde in der Kälte abgesaugt und der Rückstand, das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon aus Benzol umkrystallisiert (28 g). In das Filtrat wurde Kohlendioxyd eingeleitet, wobei sich das 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon ausschied (nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol 16 g). Aus dem letzten Filtrat fielen beim Ansäuern etwa 10 g Ketosäuren. Wie beim o-Kresol entstehen auch bei der Kondensation mit m-Kresol die möglichen Ketosäuren, wenn man bei 120 — 130° verschmilzt. Sollten geringe Mengen der Chinone gebildet werden, so trennt man von diesen durch Digerieren mit Natriumbicarbonatlösung.

Das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon wurde durch die Angaben der Literatur (a. a. O.) identifiziert.

Das 1-Methoxy-3-methyl-anthrachinon, bereitet mit p-Toluolsulfosäuremethylester in Dichlorbenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat, krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 190° [Lit. 142 — 143° ⁷].

0,1605 g Subst.: 0,1507 g AgJ.

$C_{16}H_{12}O_3$ Ber. OCH_3 12,3 Gef. OCH_3 12,4

Das 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon schmolz nach dem Umlösen aus Nitrobenzol bei 292°. Nach Verseifung seiner Acetylverbindung lag der Schmelzpunkt bei 295° [Lit. 299—300°), 285—286°)]. Gut löslich in Alkohol, leicht löslich in Nitrobenzol, daraus gelbe Nadelchen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot, in verd. Alkalien dunkelrot.

0,0361 g Subst.: 0,0999 g CO₂, 0,0136 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃ Ber. C 75,6 H 4,23 Gef. C 75,4 H 4,21

Das 1-Methyl-3-acetoxy-anthrachinon schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Bistrzycki (a. a. O.) bei 135° [Lit. 151—152°)].

1-Methyl-3-methoxy-anthrachinon aus dem Oxy-chinon mit Dimethylsulfat und Kalilauge. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 145° [Lit. 128—129°)]. Gelbe Nadeln.

0,1502 g Subst.: 0,1421 g AgJ.

C₁₆H₁₂O₃ Ber. OCH₃ 12,3 Gef. OCH₃ 12,5

1-Methyl-3-oxy-4-nitro-anthrachinon

2,5 g 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon wurden in 25 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung langsam 1,1 g fein pulverisiertes Kaliumnitrat eingerührt. Allmählich schied sich das bräunliche Nitroprodukt ab. Nach 3-stündigem Rühren läßt man über Nacht stehen. Dann wurde in Wasser gegossen und die gelbbraune Nitroverbindung abfiltriert. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bei 247—248° u. Zers.

0,0183 g Subst.: 8,3 ccm N (11°, 712 mm).

C₁₅H₉O₅N Ber. N 4,95 Gef. N 5,05

1-Methyl-3-oxy-4-amino-anthrachinon (I)

Aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Aus Xylol rote Nadeln, die bei 237 bis 238° u. Zers. schmelzen. Die Lösung in verd. Alkalien ist rot-violett.

0,0187 g Subst.: 9,3 ccm N (24°, 737 mm).

C₁₅H₁₁O₃N Ber. N 5,53 Gef. N 5,54

4-Methyl-anthrachinon-1(N),2-phenyloxazol (III)

0,7 g 1-Methyl-3-oxy-4-amino-anthrachinon wurden mit der 10-fachen Menge Benzoylchlorid $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt, wobei die ursprünglich rotbraune Lösung dunkelbraun wurde. Nach dem Erkalten krystallisierte das Oxazol aus. Gut löslich in Xylol, daraus hellgelbe Nadeln. Schmp. 201—202°.

0,0305 g Subst.: 1,10 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{22}H_{18}O_3N$ Ber. N 4,1 Gef. N 4,1

1-Methyl-2,4-dinitro-3-oxy-anthrachinon (II)

2,5 g 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon wurden in 25 g konz. Schwefelsäure gelöst und langsam, anfangs unter Kühlung, 2,1 g fein pulverisiertes Kaliumnitrat eingerührt. Nach etwa 4 Stunden wurde kurze Zeit am Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die bräunliche Dinitroverbindung, die sich teilweise abgeschieden hatte, wurde mit Wasser vollständig gefällt. Das Rohprodukt schmolz bei 232° u. Zers. Zur Reinigung wurde es in verd., heißer Kalilauge gelöst. Aus der orangegelben Lösung krystallisierte das Kaliumsalz in glänzenden, gelben Krystallen aus. Das Salz wurde in Wasser gelöst und die Dinitroverbindung daraus mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Schmelzpunkt bei 237—238° u. Zers. Aus Eisessig bräunliche Krystalle. Ausbeute 2 g.

0,0228 g Subst.: 1,75 ccm N (21,5°, 741 mm).

$C_{15}H_8O_7N_2$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,2

Oxydation des 1-Methyl-2,4-dinitro-3-oxy-anthrachinons mit Kaliumpermanganat

1 g Dinitroverbindung wurde mit 1,5 g Kaliumpermanganat und 4 g Kaliumhydroxyd in 80 ccm Wasser mehrere Stunden gekocht. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, die rot-violette Lösung angesäuert, abermals filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde i. V. sublimiert und das Sublimat als Phthalsäureanhydrid identifiziert.

1-Methyl-2,4-diamino-3-oxy-anthrachinon (II)

1,2 g 1-Methyl-2,4-dinitro-3-oxy-anthrachinon wurden in 120 ccm Alkohol in der Hitze gelöst und langsam 4 g Natriumhyposulfit in 60 ccm Wasser hinzugefügt und $\frac{1}{2}$ Stunde am

Wasserbad erhitzt. Die zuerst gelbe Lösung ging über Rot in Braun über. Nach längerem Stehen wurde die Diaminverbindung mit Wasser gefällt und aus verd. Alkohol (1 : 1) umkrystallisiert. Rote Krystalle vom Schmp. 236—237° u. Zers. Konz. Salzsäure bildet ein beinahe weißes Chlorhydrat. Die Lösung in verd. Alkalien ist blau-violett.

2,870 mg Subst.: 0,269 ccm N (22,5°, 727 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ Ber. N 10,44 Gef. N 10,33

Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit p-Kresol

Ein Gemisch von 6 g Phthalsäureanhydrid und 4,4 g p-Kresol wurde bei 130° in 72 g Natrium-Aluminiumchlorid eingetragen. Dann wurde noch 1½ Stunden bei 200° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde wiederholt aus Toluol umkrystallisiert. Das 1-Oxy-4-methyl-anthrachinon schmolz nach den Angaben der Literatur¹⁾ bei 170°.

1-Oxy-2-methyl-4-chlor-anthrachinon

Ein Gemisch aus 25 g Phthalsäureanhydrid und 32 g p-Chlor-o-Kresol wurde bei 150° in 300 g Natrium-Aluminiumchlorid eingetragen und noch 2 Stunden bei 200° geführt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure wurde aufgeköcht und der dunkelgrüne Rückstand abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, Eisessig und Xylol schmolz das 1-Oxy-2-methyl-4-chlor-anthrachinon bei 177—179°. Gelbbraune Krystalle, schwer löslich in Alkalien, in konz. Schwefelsäure rot.

0,0245 g Subst.: 0,0592 g CO₂, 0,0078 g H₂O.

$C_{15}H_9O_3Cl$ Ber. C 65,65 H 3,33 Gef. C 65,89 H 3,56

1-Acetoxy-2-methyl-4-chlor-anthrachinon, bereitet mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure, krystallisiert aus Alkohol in haarfeinen, gelben Nadeln, die bei 188° schmolzen (analysiert).

1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon

Dieses Chinon wurde in derselben Weise wie beim 1-Oxy-2-methyl-4-chlor-anthrachinon angegeben, nämlich durch direktes Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid, p-Chlor-m-Kresol und Natrium-Aluminiumchlorid, dargestellt. Ausbeute 23 g. Schmilzt, wie Ullmann und Schmidt (a. a. O.) angeben, bei 174°.