

# Über neue Derivate des Anthrachinons

(Erste Mitteilung über Zweikernchinone)

von

**Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1908.)

Die große Wichtigkeit, welche die Derivate des Anthrachinons für die Farbstoffindustrie und für die Pharmazie besitzen, hat zu einer umfassenden Bearbeitung dieses Gebietes geführt.

Es muß daher von Interesse erscheinen, daß trotzdem die Reihe der aus dem Anthrachinon durch einfache Operationen erhältlichen Derivate durchaus noch nicht erschöpft ist, und daß speziell auf dem Gebiete der Reduktionsprodukte noch reiche Funde gemacht werden können.

Die nachfolgende Mitteilung<sup>1</sup> berichtet über Produkte der

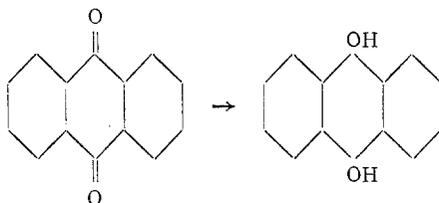
## **Einwirkung von Alkalien und Zinkstaub auf Anthrachinon bei Anwendung von Druck und höherer Temperatur.**

Wird Anthrachinon mit Zinkstaub und Lauge mäßig erwärmt, so geht es bekanntlich<sup>2</sup> in Oxyanthranol (Anthrahydrochinon) über:

---

<sup>1</sup> Die beschriebene Reaktion ist von der Firma Kinzlberger & Co. in Prag aufgefunden und in Patentanmeldungen geschützt worden. Die pharmakologische Prüfung der neuen Produkte hat sich Herr Prof. Pohl in Prag vorbehalten.

<sup>2</sup> Graebe und Liebermann, *Annalen*, 160, 126 (1883).



Erfolgt hingegen die Operation unter Druck bei einer den Siedepunkt des Wassers wesentlich überschreitenden Temperatur, so ist der Reaktionsverlauf ein völlig anderer.

Die Reaktion kann auf verschiedene Weise und mit verschiedenen Reduktionsmitteln vorgenommen werden, am bequemsten folgendermaßen:

Reines Anthrachinon wird mit der halben Gewichtsmenge 10 prozentiger Natronlauge und überschüssigem Zinkpulver sechs Stunden lang im Autoklaven auf 160° erhitzt. Dabei macht sich kein übermäßiger Druck bemerkbar.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Kesselinhalt in eine Flasche abgedrückt, die von der Flüssigkeit nicht ganz erfüllt wird.

Die dunkelrote Lösung wird kurze Zeit unter wiederholtem Lüften des Stopfens geschüttelt, wodurch geringe Mengen von Anthrahydrochinon oxydiert werden. Das entstehende Anthrachinon setzt sich in Form gelber Häutchen ab.

Man filtriert die nunmehr dunkelrotgelbe Flüssigkeit unter Luftabschluß in ausgekochte verdünnte Schwefelsäure oder noch besser in siedenden Eisessig, läßt den abgeschiedenen voluminösen eigelben Niederschlag sich zusammenballen, saugt ab und wäscht gut aus.

Dann wird, ohne daß man das völlige Trockenwerden der Masse abwartet, mit Methylalkohol ausgekocht, der geringe Mengen von Verunreinigungen ungelöst zurückläßt.

Die Lösung läßt im Verlauf von etwa 24 Stunden die Hauptmenge einer Substanz *A* in glänzenden gelblichen Kristallen ausfallen.

Man kann *A* noch aus Aceton, Alkohol oder Eisessig umkristallisieren, die Substanz ist aber schon nach einmaligem Lösen nahezu rein. Schmelzpunkt zirka 230°.

Gelegentlich wird er, ohne daß sich vorläufig die näheren Bedingungen hierfür angeben ließen, in dunkleren, fast schwarzen Krystallen, die oftmals sehr schön ausgebildet sind, erhalten. Diese dunkle Modifikation ist chemisch mit der gelblichen identisch und geht auch durch Umkrystallisieren wieder in letztere über.

Die Substanz *A*, welche in so glatter Weise aus Anthrachinon entsteht, war zwar aller Wahrscheinlichkeit nach noch als Derivat dieses Kernsystems anzusprechen, aber im Hinblick darauf, daß Anthrachinon beim Erhitzen mit Kali auf 250° ziemlich glatt zu Benzoesäure aufgespalten wird, mußte auch mit der Möglichkeit einer Ringsprengung gerechnet werden, zumal die Eigenschaften von *A* mit denen der bekannten Reduktionsprodukte des Anthrachinons nicht übereinstimmen.

#### Nachweis des Anthracenkernes in *A*.

Die Zugehörigkeit von *A* zur Anthracenreihe wurde in doppelter Weise, durch Reduktion und durch Oxydation, erwiesen.

Zur Reduktion wurden 5 g der Substanz 3 Stunden lang mit 30 *cm*<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·9, 1 g rotem Phosphor und 30 *cm*<sup>3</sup> Eisessig am Rückflußkühler erhitzt.

Schon während des Kochens schieden sich im Kühlrohre federförmig angeordnete, farblose Krystalle ab, mit denen nach dem Abkühlen der Kolbeninhalt ganz durchsetzt war. Man verdünnt mit Wasser, saugt die Krystalle und den unverbrauchten Phosphor ab, entfernt letzteren durch Auskochen mit Äther und krystallisiert den Ätherrückstand noch aus Alkohol um.

Die so erhaltenen großen tafelförmigen, farblosen Krystalle besitzen einen intensiven eigentümlichen Geruch. Die Substanz schmilzt bei 107°, ist bei 310 bis 312° unzersetzt flüchtig, läßt sich auch mit Wasserdampf übertreiben und bildet blau fluoreszierende Lösungen, während sie in trockenem Zustand nicht merklich fluoresziert.

Diese Eigenschaften lassen das Produkt als Anthracendihydrür erkennen. Ein aus Anthrachinon auf gleiche Weise dargestelltes Präparat von Anthracendihydrür zeigte denn

auch die gleichen Eigenschaften und drückte den Mischungsschmelzpunkt nicht.

Die Oxydation von *A* wurde mittels Chromsäure unter den Bedingungen der Luck'schen Wertbestimmungsmethode für Anthracen, somit folgendermaßen ausgeführt:

0.5 g Substanz wurden in 45 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und eine Lösung von 15 g Chromsäureanhydrid in 20 cm<sup>3</sup> 50prozentiger Essigsäure innerhalb zweier Stunden zutropfen gelassen, während die Flüssigkeit am Steigrohre kochte.

Die klare schwarzgrüne Lösung schied beim mehrstündigen Stehen reichliche Mengen langer Nadeln von reinem Anthrachinon ab, das in üblicher Weise identifiziert wurde. Die Resultate der Reduktion und Oxydation zeigen somit, daß *A* noch den intakten Anthracenkern enthält.

Ihrem chemischen Verhalten nach ist die Substanz ein Phenol: sie löst sich momentan in wässriger Kali- oder Natronlauge auf und läßt sich acetylieren und methylieren. Die alkoholische Lösung wird von alkoholischem Eisenchlorid vorübergehend intensiv grün gefärbt.

#### Acetylierung von *A*.

Kocht man die Substanz mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat kurze Zeit am Rückflußkühler, setzt dann etwas Eisessig und darauf vorsichtig Wasser zu, so erhält man beim Abkühlen gelbliche Nadeln einer bei 273 bis 275° schmelzenden Substanz, die auch nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure, Aceton oder Alkohol ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

Durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol läßt sich das Vorhandensein von Acetyl in dem Produkte qualitativ feststellen, dagegen gelang es vorläufig noch nicht, bei einer quantitativen Acetylbestimmung befriedigende Resultate zu erzielen.

#### Methylierung von *A*.

Zur Alkylierung der Substanz benutzt man zweckmäßig die ursprüngliche Lösung derselben in Lauge, die man unter Luftabschluß in das gleiche Volumen zehnpromzentiger Lauge

hineinfiltriert und nunmehr mit partienweise zugesetztem Dimethylsulfat schüttelt. Die Reaktion der Flüssigkeit muß dabei bis zum Schlusse alkalisch bleiben.

Unter starker Erwärmung, die man nicht zu mäßigen braucht, scheidet sich zuerst ein rötlicher Niederschlag ab, der bei weiterer Einwirkung des Alkylierungsmittels gelb wird, während die alkalische Flüssigkeit nach und nach vollständig entfärbt wird.

Ist dieser Moment erreicht, und gibt eine Probe der Lösung beim Ansäuern keinen Niederschlag mehr, so saugt man ab, wäscht und trocknet vorsichtig. Es läßt sich aber auch beim vorsichtigsten Arbeiten nicht vermeiden, daß sich das Präparat grünlich färbt.

Man krystallisiert nunmehr aus Benzol um, und erhält so ein schönes, gelblichgrünes bis gelbbraunes Präparat, das ein Molekül des Lösungsmittels festhält.

Aus diesem Grunde ist es auch nicht ratsam das Produkt für die Methoxylbestimmung aus Alkohol umzukrystallisieren, denn dieses Derivat ebenso wie *A* und sein Methylderivat geben die letzten Reste des Lösungsmittels oftmals nur schwer ab.

### Reduktion und Oxydation der Derivate von *A*.

Die Reduktion und Oxydation speziell des Methylderivates von *A* war von Wichtigkeit, weil untersucht werden mußte, ob bei der Einwirkung des Alkylierungsmittels Methyl an den Kohlenstoff getreten sei.

Dies ist nun nicht der Fall, denn es wurde auch hier bei der Reduktion Anthracendihydrür und bei der Oxydation Anthrachinon erhalten. Das gleiche gilt von dem Acetylderivat. 0.5 g des Methylproduktes lieferten 0.33 g reines Anthrachinon, das sind 66%.

### Aufstellung der Formel für *A*.

Zur Ermittlung der empirischen Formel von *A*, respektive von dessen Derivaten können die nachfolgenden analytischen Daten dienen.

0·1838 *g* der bei 110° getrockneten Substanz *A* lieferten 0·5846 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0796 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C .....	86·7
H .....	4·8

0·1796 *g* des bei 110° getrockneten Methylderivates gaben 0·3372 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1648 *g* H<sub>2</sub>O.

0·1648 *g* lieferten bei der Methoxybestimmung 0·174 *g* Jodsilber.

0·242 *g* lieferten 0·268 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C .....	86·1	—	—
H .....	5·6	—	—
CH <sub>3</sub> O.....	—	13·9	14·6

0·1832 *g* des bei 160° getrockneten Acetylproductes gaben 0·547 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0766 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C .....	81·4
H .....	4·7

Diesen Analysen sei noch das Resultat der Krystallbenzolbestimmung in dem Methylderivat angefügt. Die in schönen grünlichgelben Krystallen erhaltene Substanz wurde hierzu bei 110° getrocknet, wodurch sie glanzlos und zitronengelb wurde.

2·7296 *g* verloren beim Trocknen 0·4410 *g* an Gewicht.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .....	16·15

Die mitgeteilten Analysenresultate lassen für die Aufstellung der empirischen Formel für *A* die Formel C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> als die entsprechendste erscheinen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	87·0	86·7
H .....	4·7	4·8

Acetylderivat C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>:

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C .....	81·7	81·4
H .....	4·7	4·7

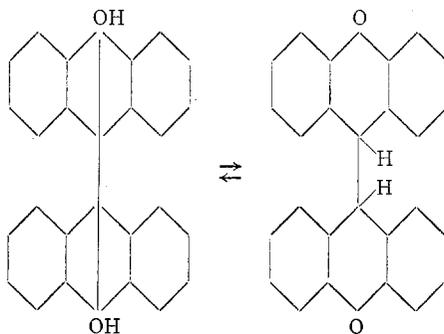
Methylderivat C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C .....	86·0	86·1
H .....	5·3	5·6
CH <sub>3</sub> O .....	14·9	14·3 (Durchschnitt)

Mit dieser Formel harmoniert auch das Resultat der Krystallbenzolbestimmung des Methylderivates, welche für C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> für das Benzol das Molekulargewicht 75 statt des berechneten 78 ergab.

Eine Substanz der Formel C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> ist schon seit längerer Zeit bekannt, nämlich das sogenannte Dianthranol, welchem man, analog wie dem Anthranol, das tautomere Doppelschema:



zuteilt.

Das Dianthranol zeigt nun, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, so durchaus andere Eigenschaften als die Substanz *A*, daß an eine Identität der beiden Substanzen absolut nicht gedacht werden kann.

Substanz <i>A</i> :	Sogenanntes Dianthranol:
Farbe: Gelb oder überhaupt farbig.	Farblos.
Schmelzpunkt: Zirka 230°.	Zirka 245°.
In wässriger Kalilauge: Sofort, auch in der Kälte, mit rotgelber Farbe löslich.	Auch beim Kochen völlig unlöslich.
In konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz einer Spur eines Oxydationsmittels:	
Bordeaurote Färbung.	Rotgelbe Färbung.

Die Substanz *A* ist somit als ein Isomeres des sogenannten Dianthranols anzusprechen, und zwar erscheint die Annahme unabweisbar, daß hier das wahre Dianthranol als stabile Enolform vorliegt, während das bisher meist als Dianthranol bezeichnete Produkt, wie dies auch schon von Dimroth<sup>1</sup> geschehen ist, als die entsprechende Ketoform, also als Dianthron aufzufassen ist.

Es wird dementsprechend im folgenden für die Substanz *A* der ihm zukommende Name des Dianthranols gebraucht werden.

### Wechselseitige Überführung von Dianthranol in Dianthron und vice versa.

Anthrol und ähnliche Verbindungen lassen sich bekanntlich<sup>2</sup> durch Behandlung mit Alkohol und Mineralsäuren alkylieren: Dianthranol gibt nun bei gleicher Behandlung einen kaliumlöslichen Körper, der sich aber als alkylfrei erwies und nach dem Umkrystallisieren aus Xylol unter Zuhilfenahme von Tierkohle vollkommen farblos war. Die Substanz erwies sich als reines Dianthron.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 34, 223 (1901).

<sup>2</sup> Hans Meyer, Analyse und Konst. Ermittl. organ. Verbindungen, 2. Aufl., p. 476 ff.

Man geht zweckmäßig folgendermaßen vor: Das in Alkohol gelöste Dianthranol wird, nachdem man einige Zeitlang, bis zur annähernden Sättigung, Salzsäure eingeleitet hat, am Rückflußkühler gekocht.

Nach einigen Stunden beginnt das Dianthron in schönen, großen, schwach gelblichen Krystallen auszufallen. Wenn sich die Menge der Krystalle nicht mehr vermehrt, läßt man erkalten, pulverisiert, trocknet und krystallisiert so lange unter Tierkohlezusatz aus Xylol um, bis die Krystalle vollkommen farblos sind.

Während bekanntlich im allgemeinen die völlige Entfärbung des Dianthrone große Schwierigkeiten verursacht,<sup>1</sup> gelingt hier die Reinigung der Substanz bemerkenswert leicht. Auch durch konzentrierte Schwefelsäure und durch Thionylchlorid gelingt die Ketisierung, aber der Reaktionsverlauf ist nicht so glatt.

Die umgekehrte Reaktion, die Enolisierung des Dianthrone, ist ebenfalls ohne Schwierigkeiten durchführbar.

Bereits in der zitierten Arbeit von Dimroth ist der Weg angegeben, der vom Dianthron zu Dianthranol führt, nur hat Dimroth seine Versuche nicht genügend weit fortgeführt. Er schreibt: »(Das Dianthron) löst sich besonders beim Erwärmen leicht in alkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe. Hieraus . . . kann man schließen, daß unter Umständen auch die Enolform existenzfähig sein kann.«

2 g Dianthron wurden unter Erwärmen in 10 *cm*<sup>3</sup> normaler Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und filtriert. Es schied sich 0.4 g fast reines Anthrachinon ab. Das klare gelbrote Filtrat wurde in zwei Teile geteilt. In einem Teile wurde mittels Dimethylsulfat, in dem anderen durch Ansäuern und Acetylieren das Vorhandensein von Dianthranol, anscheinend als einzigen Reaktionsproduktes, nachgewiesen.

#### Gemäßigte Oxydation des Dianthranols.

Während das Dianthron gegen Oxydationsmittel außerordentlich beständig ist — es läßt sich z. B. unverändert

---

<sup>1</sup> Orndorff und Bliß, *Am.* 18, 455 (1896).

aus rauchender Salpetersäure umkrystallisieren — wird das Dianthranol, seinem Phenolcharakter entsprechend, leicht verändert: durch intensiv wirkende Reagenzien, wie schon erwähnt, in Anthrachinon übergeführt, bei gelinderer Oxydation in eine neue Substanz von interessanten Eigenschaften verwandelt.

Dieses Oxydationsprodukt, das zunächst als *B* bezeichnet werden soll, kann sowohl durch Eisenchlorid in Eisessiglösung, als auch in alkalischer Lösung durch Permanganat, oder durch Kaliumhyposulfit erhalten werden.

Löst man z. B. Dianthranol in Eisessig und fügt der kochenden Lösung tropfenweise zirka zehnpromzentige Eisenchloridlösung zu, so beginnt sehr bald, schon in der Hitze, ein zitronengelbes krystallinisches Pulver auszufallen. Wenn sich die Menge des Niederschlages nicht mehr wesentlich vermehrt, läßt man erkalten, saugt ab, wäscht und digeriert den Filterrückstand mit Alkohol.

Das so erhaltene Produkt wird zu seiner völligen Reinigung aus sehr viel Eisessig, aus Acetophenon oder Cumol umkrystallisiert, dann nochmals in Tetrachloräther aufgenommen und mit Ligroin gefällt.

Für die Analyse muß zur Entfernung hartnäckig anhaftender Reste von Lösungsmittel bei  $170^{\circ}$  getrocknet werden.

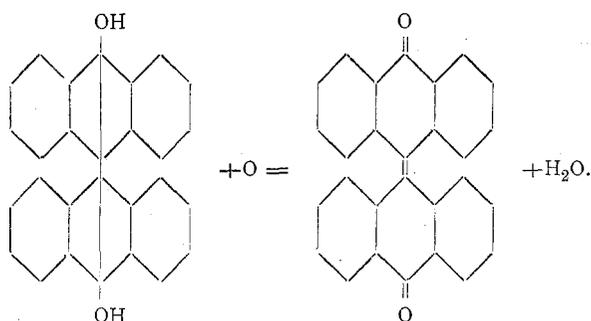
0·1824 g lieferten 0·5800 g Kohlendioxyd und 0·069 g Wasser.

0·148 g lieferten 0·4712 g Kohlendioxyd und 0·0582 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{23}H_{16}O_2$
C .....	86·7	86·8	87·5
H.....	4·2	4·3	4·2

Die neue Substanz *B* ist sonach aus dem Dianthranol durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstanden, offenbar nach der Gleichung:



Die Substanz *B* ist also das dem Phenol *A* entsprechende Chinon, ein Zweikernchinon des Anthrachinons, dem man mit Decker,<sup>1</sup> welcher vor kurzem die Formel für einen derartigen Körper aufgezeichnet hat, den Namen Bianthron erteilen kann.

Das Bianthron ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich; am besten noch in Eisessig, Cumol, Essigsäureanhydrid, Acetophenon und den neuerdings in den Handel gebrachten chlorierten Äthanen »Tetra« und »Penta«. Auch Chlorbenzol ist für die Lösung kleinerer Mengen des Chinons verwendbar.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung, daß die Lösungen der Substanz in der Hitze intensiv grün bis schwarzgrün gefärbt sind, beim Abkühlen aber wieder völlig gelb werden; es erinnert dieses Verhalten an vor kurzem publizierte Beobachtungen von Hantzsch.<sup>2</sup>

Auch durch Druck kann das Bianthron vorübergehend grün gefärbt werden, ebenso durch Erhitzen auf über 170°; nur geht in letzterem Falle die Färbung auch nach längerer Zeit nicht mehr völlig zurück. Krystallisiert man aber das Produkt einmal um oder kocht es bloß einige Zeit mit Alkohol, so erhält man wieder die ursprüngliche zitronengelbe Farbe. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht das Bianthron in Anthracendihydriür, bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in Anthrachinon über:

0·3762 g gaben 0·2956 g Anthrachinon, das sind 78·6%.

<sup>1</sup> Annalen, 362, 323 (1908).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 41, 1183 (1908).

### Rückverwandlung von Bianthron in Dianthranol.

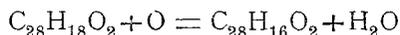
Kocht man eine Lösung von Bianthron in 90prozentiger Essigsäure 4 Stunden lang mit Zinkpulver am Rückflußkühler, so ist es vollständig in Dianthranol zurückverwandelt. Die durch vorsichtigen Wasserzusatz aus der von Zinküberschuß abfiltrierten Lösung ausgefallenen Krystalle, welche etwas grünstichig zu sein pflegen, sind in wässriger Lauge schon in der Kälte vollkommen mit gelber Farbe löslich und geben bei der Behandlung mit Dimethylsulfat das charakteristische Dimethylderivat.

Erhitzt man dagegen eine Lösung von Bianthron in Essigsäureanhydrid mit entwässertem Natriumacetat und Zinkstaub, so färbt sich die gelbe Flüssigkeit rasch grünlich und nach zweistündigem Kochen, Zusatz von etwas Eisessig, Filtrieren und Zersetzen des überschüssigen Anhydrids mit Wasser erhält man das bei 273° schmelzende Diacetyldianthranol sofort nahezu rein.

Die bordeauxrote Färbung, welche, wie schon erwähnt, das Dianthranol und seine Derivate in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von Oxydationsmitteln zeigen, liefert das Bianthron schon ohne diese Zusätze beim Einträgen in die konzentrierte Säure.

Es ist bereits weiter oben angegeben worden, daß man auch durch Oxydation in alkalischer Lösung vom Dianthranol zum Bianthron gelangen kann. Versetzt man die alkalische Lösung des Phenols mit Permanganatlösung oder mit Jod-Jodkaliumlösung, so fällt sofort ein intensiv grüner Niederschlag aus, der nach einiger Zeit beim ruhigen Stehen — rasch beim Erhitzen — in das zitronengelbe Bianthron übergeht.

Es ist nun sehr merkwürdig, daß man zu diesen Oxydationen ziemlich genau die doppelte Menge an Sauerstoff gegenüber der nach der Gleichung:



berechneten verbraucht; wahrscheinlich liegt hier ein ähnlicher Fall von Autoxydation vor, wie die bei Phenolen ver-

schiedentlich, von Manchot<sup>1</sup> namentlich auch beim Anthrahydrochinon beobachtete.

Die angeführte Beobachtung wird noch genauer verfolgt werden.

In den Kreis der Untersuchung sind auch noch andere nach dem Kinzelberger'schen Verfahren erhältliche substituierte Dianthranole und Bianthrone einbezogen werden, auch soll versucht werden, die entsprechenden Derivate des Dinaphthols darzustellen.

---

<sup>1</sup> *Annalen*, 325, 93 (1903).