

# Über eine neue Bildungsweise des Flavanthrens

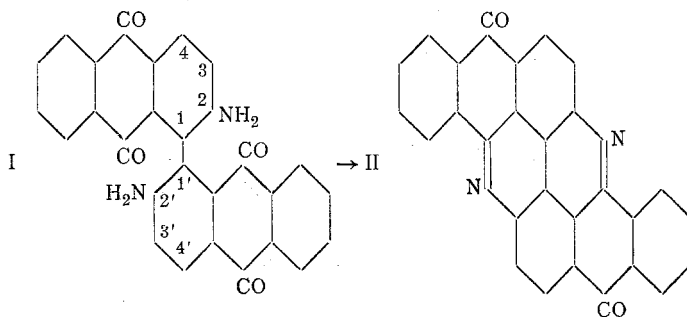
von

Erwin Benesch.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1911.)

Bekanntlich hat R. Bohn, dem man die Entdeckung der Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe verdankt, beim Verschmelzen von 2-Aminoanthrachinon mit Ätzkali unter anderem auch das durch besonders merkwürdige Eigenschaften ausgezeichnete Flavanthren aufgefunden. Durch die Untersuchungen von Scholl und seinen Mitarbeitern ist dann die Konstitution des Farbstoffes aufgeklärt und zugleich gezeigt worden, daß das 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (I), welches bei der Synthese des Farbstoffes sowohl aus 2-Methyl-1-aminoanthrachinon<sup>1</sup> als auch aus 1,1'-Dianthrachinonyl<sup>2</sup> zuletzt durchlaufen werden muß, so leicht unter Wasserverlust in Flavanthren (II) übergeht, daß es nicht als solches gefaßt werden konnte.

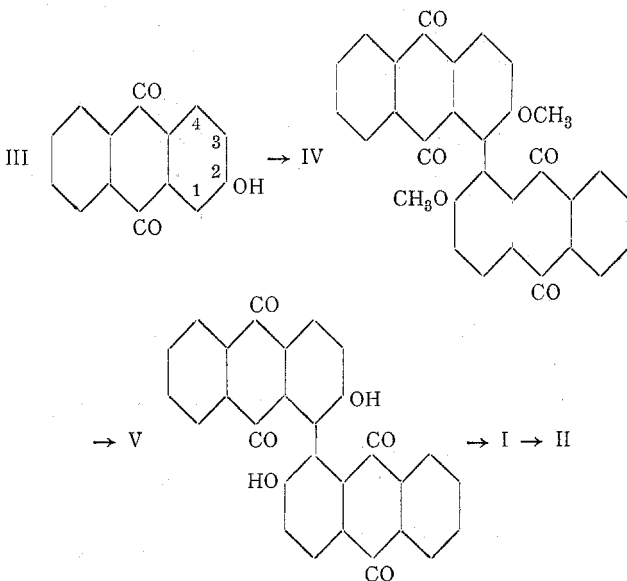


<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 40, 1691 (1907).

<sup>2</sup> Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 43, 1738 (1910).

Der so leicht erfolgende Übergang dieses Vorläufers in Flavanthren ließ es nun möglich erscheinen, daß sich das noch unbekannte, aber wahrscheinlich leicht zugängliche 2,2'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyl (V) mit Vorteil für die Synthese des Farbstoffes verwenden lassen, obwohl der Ersatz von Hydroxyl durch  $\text{NH}_2$  in der Anthrachinonreihe, zumal in  $\beta$ -Stellung, im allgemeinen nichts weniger als ein glatt verlaufender Vorgang ist.

Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Scholl Versuche unternommen, den Farbstoff, ausgehend vom 2-Oxyanthrachinon (III) zu synthetisieren. Diese Verbindung sollte in Form ihres schon bekannten Methyläthers über das 1-Nitro- und 1-Amidoderivat in 1-Jod-2-methoxyanthrachinon, dieses durch Erhitzen mit Kupferpulver in 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dianthrachinonyl (IV) und letzteres nach der Verseifung zu 2,2'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyl (V) mittels Ammoniaks in das spontan in Flavanthren (II) übergehende 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (I) verwandelt werden, wie durch folgende abgekürzte Formulierungen veranschaulicht wird.

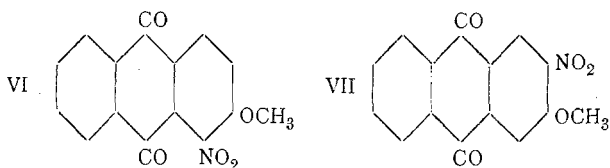


Diese Reaktionsfolge hat sich in der Tat verwirklichen lassen. Durch Nitrierung des 2-Methoxyanthrachinons erhält

man zwei isomere Mononitroderivate von den Schmelzpunkten 271 und 225° und das aus dem höher schmelzenden entstehende Dimethoxydianthrachinonyl läßt sich sowohl als solches als auch in Form seiner durch Verseifung erhältlichen Hydroxylform durch Ammoniak in Flavanthren umwandeln. Die Ausbeute an Farbstoff ist freilich minimal, so daß hinreichend Material für eine Analyse nicht gesammelt und die Identität mit Flavanthren nur auf Grund der sehr charakteristischen Eigenschaften desselben, aber so über allen Zweifel festgestellt werden konnte.

Aus dem isomeren Nitroderivate vom Schmelzpunkt 225° ließ sich Flavanthren auch nicht in Spuren gewinnen.

Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß dem Nitromethoxyanthrachinon vom Schmelzpunkt 271° die Formel VI, dem vom Schmelzpunkt 225° vielleicht die Formel VII zukommt.



### Nitrierung des 2-Methoxyanthrachinons.

Das 2-Methoxyanthrachinon habe ich im wesentlichen nach der Vorschrift von Graebe und Bernhard<sup>1</sup> dargestellt, wobei ich fand, daß die Ausbeute beträchtlich verbessert werden kann, wenn man von dem zur Methylierung verwendeten Dimethylsulfat ebensoviel in Kubikzentimetern nimmt als von 2-Oxyanthrachinon in Grammen und die Menge der Natronlauge entsprechend vermehrt.

Die Nitrierung wurde in folgender Weise durchgeführt:

20 g des aus Benzol umkrystallisierten Methoxyanthrachinons wurden mit 400 *cm*<sup>3</sup> Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.37 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit in Wasser eingetragen, vom

<sup>1</sup> Annalen, 349, 222 (1906).

Niederschlag abfiltriert und dieser gewaschen und getrocknet. Er stellt eine Mischung zweier Isomeren dar, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eisessig getrennt werden können. Man kocht zu dem Zwecke das Rohprodukt mehrmals mit wenig Eisessig aus, bis dieser nur noch schwach gefärbt wird. Der ungelöste, beziehungsweise schwer lösliche Rückstand ist das

### 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon

und wird durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 271°; Ausbeute gegen 60% vom Rohprodukt.

0·2415 g Substanz gaben 11·4 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 24° und 705 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N
N .....	5·03	4·95

Der in Eisessig leicht lösliche Anteil, wahrscheinlich das

### 3-Nitro-2-methoxyanthrachinon

krystallisiert beim Erkalten des eventuell konzentrierten Filtrates und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Eisessig gereinigt. Es ist etwas dunkler als das schwer lösliche Isomere und schmilzt bei 225°

0·1973 g Substanz gaben 9·0 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° und 736 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N
N .....	5·13	4·95

Die Reduktion der beiden Nitrokörper zu den entsprechenden Amidverbindungen wurde durch Erhitzen mit wässrigem Natriumsulfid bewerkstelligt. Die Natriumsulfidlösung wurde durch Sättigen von einem Raumteil 20pro-

zentiger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und Versetzen dieser Flüssigkeit mit einem weiteren Raumteil 20prozentiger Natronlauge bereitet; die Nitrokörper wurden für die Reduktion durch Fällen aus konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser in amorphe Form gebracht und gut mit Wasser ausgewaschen.

### 1-Amino-2-methoxyanthrachinon.

1-Nitro-2-methoxyanthrachinon wird unter Beachtung vorstehender Bemerkungen mit Natriumsulfidlösung im Überschuß  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde unter Turbinieren bis nahe zum Sieden erhitzt. Es wird vom ziegelroten Niederschlag abfiltriert, dieser mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt  $224^{\circ}$ .

0·2006 g Substanz gaben  $10\cdot0\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 736 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
N .....	5·61	5·53

### 3-Amino-2-methoxyanthrachinon.

Darstellung analog der des vorigen. Schmelzpunkt 218 bis  $222^{\circ}$

0·2133 g Substanz gaben  $11\cdot1\text{ cm}^3$  trockenen Stickstoff bei  $23^{\circ}$  und 715 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
N .....	5·66	5·53

### 1-Jod-2-methoxyanthrachinon.

12 g 1-Amido-2-methoxyanthrachinon werden in 180 g Vitriolöl gelöst und bei Zimmertemperatur ohne Kühlung mit Nitrose bis zur Endreaktion diazotiert. Die Flüssigkeit wird in 4 l Wasser eingerührt, von dem geringen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 7 g Jodkalium in wenig Wasser

versetzt, über Nacht stehen gelassen und dann 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Rückstand mit wässriger schwefeliger Säure gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet braune glänzende Krystalle und schmilzt bei 265°.

0·2068 g Substanz gaben 0·1339 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_3J$
J .....	34·99	34·89

### 3-Jod-2-methoxyanthrachinon.

Dieses analog der vorhergehenden Verbindung dargestellte und ihr äußerlich ähnliche Isomere schmilzt bei 210 bis 212°.

0·2314 g Substanz gaben 0·1495 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_3J$
J .....	34·91	34·89

### 2,2'-Dimethoxy-1,1'-Dianthrachinonyl (IV).

10 g 1-Jod-2-methoxyanthrachinon werden mit 8 g Kupferpulver innig gemischt, in einem von trockenem Kohlendioxyd durchströmten weiten Reagensrohr im Metallbad auf 360° erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Ein plötzliches Ansteigen der Innentemperatur ist nicht zu beobachten. An den kalten Rohrwandungen bildet sich ein Sublimat von 2-Methoxyanthrachinon. Die erkaltete, fein gepulverte Schmelze wird über Nacht mit 100  $cm^3$  Benzol stehen gelassen, das derselben rückgebildetes 2-Methoxyanthrachinon und färbende Verunreinigungen neben ganz geringen Mengen Dimethoxydianthrachinonyl entzieht. Der Hauptteil des letzteren ist im benzolunlöslichen Rückstand und wird diesem durch wiederholtes mehrstündiges Auskochen mit je  $\frac{1}{2}$  l Xylol entzogen.

Die heißen Auszüge werden mit Tierkohle behandelt, filtriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Das sich ausscheidende Produkt läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren; es löst sich darin sehr schwer und kommt, einmal in Lösung, nur langsam als gelbliches Pulver wieder heraus. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 20%. Die Verbindung schmilzt bei 346°.

0·1200 g Substanz gaben 0·3350 g CO<sub>2</sub> und 0·0398 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
C .....	76·13	75·95
H .....	3·68	3·79

Der Versuch, diese Verbindung aus dem festen 2-Methoxyanthrachinon-1-diazoniumsulfat durch Essiganhydrid und Kupferpulver zu gewinnen, mißlang; es entstand in diesem Falle fast ausschließlich 2-Methoxyanthrachinon.

Auch das 3-Jod-2-methoxyanthrachinon wurde behufs Gewinnung des 2,2'-Dimethoxy-3,3'-Dianthrachinonyls auf die oben angegebene Art mit Kupferpulver behandelt. Die Ausbeute war hierbei außerordentlich gering und betrug nur etwa 2% der Theorie. Die Analyse ergab folgende Werte:

0·1002 g Substanz gaben 0·2793 g CO<sub>2</sub> und 0·0324 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
C .....	76·02	75·95
H .....	3·62	3·79

### 2, 2'-Dioxy-1, 1'-Dianthrachinonyl (V).

Die Verseifung des 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-Dianthrachinonyls zum entsprechenden Phenol habe ich auf verschiedenen Wegen zu bewerkstelligen versucht. Die Methode von Stoermer<sup>1</sup> mittels Eisessig und Bromwasserstoffsäure hatte ein voll-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 41, 321 (1908).

kommen negatives Ergebnis. Dagegen erhielt ich gute Resultate durch Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid nach Hartmann und Gattermann<sup>1</sup> und verfuhr dabei in folgender Weise: 1 g Methoxyverbindung wurde mit 10 g frisch bereitetem, rasch, am besten unter Luftabschluß gepulvertem Aluminiumchlorid innig gemischt in einem weiten Reagenrohr unter Chlorcalciumverschluß in ein auf 145° erhitztes Ölbad eingeführt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gelassen. Man trägt in verdünnte Salzsäure ein, kocht zur Zerstörung komplexer Aluminiumverbindungen  $\frac{1}{2}$  Stunde, filtriert, wäscht mit Wasser neutral und kocht nun das Produkt so lange wiederholt mit verdünntem Ammoniak aus, als noch etwas in Lösung geht. Die roten Filtrate werden mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der braune Niederschlag mit heißem Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa 90% der Theorie. Die Verbindung stellt trocken ein grünes Pulver dar, ist in allen Mitteln sehr wenig löslich und nicht zum Krystallisieren zu bringen. Für die Analyse mußte sie längere Zeit bei 160° getrocknet werden.

0.1234 g Substanz gaben 0.3412 g CO<sub>2</sub> und 0.0348 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
C .....	75.41	75.34
H .....	3.13	3.13

Versuche, dieses Dioxydianthrachinonyl durch Erhitzen von 2-Oxyanthrachinon mit Bleioxyd auf höhere Temperatur zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

#### Umwandlung von 2,2'-Dioxy- und 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dianthrachinonyl in Flavanthren.

Wie schon eingangs erwähnt, sind die bei diesem Übergang von mir erzielten Ausbeuten minimal, so daß der gelbe Farbstoff nicht isoliert, aber vermöge seiner höchst charakteristi-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 3531 (1892).



schen Eigenschaften leicht erkannt werden kann. Es wurde zunächst versucht, das Dioxydianthrachinonyl mittels der schönen Methode von Bucherer<sup>1</sup> in das Diamidderivat, beziehungsweise dessen Anhydroverbindung, das Flavanthren zu verwandeln, aber ohne den gewünschten Erfolg.

Nach zahlreichen weiteren Mißerfolgen erhielt ich unter folgenden Bedingungen das Flavanthren in nachweisbarer Menge sowohl aus dem Dioxydianthrachinonyl als auch direkt aus dem Dimethyläther. 0·1 g des letzteren wurde mit 15 Tropfen konzentriertem Ammoniak im Rohre 24 Stunden auf 270° erhitzt. In dem gewaschenen und getrockneten Reaktionsprodukt läßt sich das Flavanthren leicht auf folgende Weise nachweisen: Man suspendiert etwas davon in siedender doppeltnormaler Natronlauge, entfernt die Flamme und streut nun in das ruhig gehaltene Reagenrohr festes Natriumhydrosulfit ein. Jedes Stäubchen erzeugt eine blaue Sphäre, deren Farbe aber rasch in Braun übergeht. Offenbar geht also zuerst das in kleiner Menge vorhandene Flavanthren in Lösung, dann das Hauptprodukt, dessen Farbe die der Flavanthrenküpe verdeckt. Bringt man in die heiße braune Flüssigkeit ein kleines Stück Baumwollzeug, am besten Satin, so färbt es sich in kurzer Zeit rein blau, da die braune Küpe keine Verwandtschaft zur Pflanzenfaser zeigt. Die blaue Färbung geht nach dem Auswaschen an der Luft in das Goldgelb des Flavanthrens über und kann in heißer doppeltnormaler Natronlauge mit oder ohne Zusatz von Natriumhydrosulfit — im letzten Falle wirkt die Faser selbst als Reduktionsmittel<sup>2</sup> — wieder hervorgerufen werden.

Als an Stelle des Dimethyläthers das Dioxydianthrachinonyl selbst in angegebener Weise mit konzentriertem Ammoniak 24 Stunden auf 270° erhitzt wurde, war der Erfolg insofern ein günstigerer, als das Reaktionsprodukt mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit eine blaue Küpe gab, deren Farbe nicht nachher durch eine andere verdeckt wurde. Die Ausbeute

---

<sup>1</sup> J. p. (2), 69, 49 (1904).

<sup>2</sup> Scholl, Berl. Ber., 44, 1312 (1911).

an Farbstoff war aber auch hier minimal, das Hauptprodukt ein in alkalischem Hydrosulfit unlösliches schwarzes Pulver.

Zum Schlusse wurde auch das oben angeführte isomere 2,2'-Dimethoxy-3,3'-Dianthrachinonyl in angegebener Weise mit konzentriertem Ammoniak 24 Stunden auf 270° erhitzt. Hierbei entstand keine Spur von Flavanthren.

---