

# Synthetische Versuche in der Pyranthronreihe

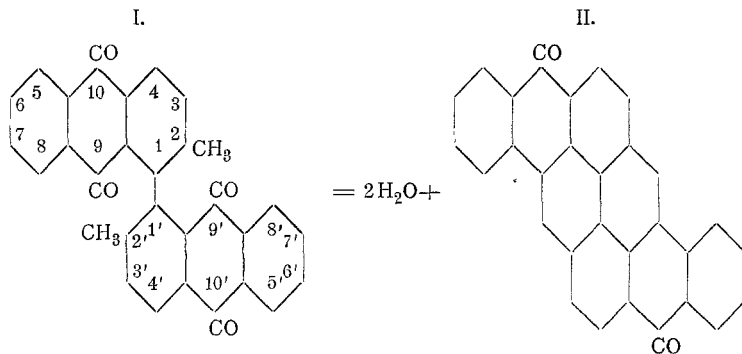
von

**Roland Scholl, Julius Potschiwuscheg und Josef Lenko.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1911.)

Wird 2, 2'-Dimethyl-1, 1'-dianthrachinonyl (I) mit geeigneten Kondensationsmitteln behandelt, z. B. mit alkoholischem Kali auf 140 bis 145° erhitzt, so verwandelt es sich unter Wasseraustritt und Eingliederung zweier neuer Kerne in ein hochkondensiertes Ringgebilde, das Pyranthron (II).<sup>1</sup>



Diese Verbindung, selbst von brauner bis rotbrauner Farbe, gibt mit alkalischen Reduktionsmitteln eine fuchsinrote Küpe (Tetrahydropyranthron),<sup>2</sup> welche auf ungebeizter Baumwolle leuchtende Färbungen erzeugt, die an der Luft in Orangegelb bis Feuerrot von unerreichter Echtheit verwandelt werden.

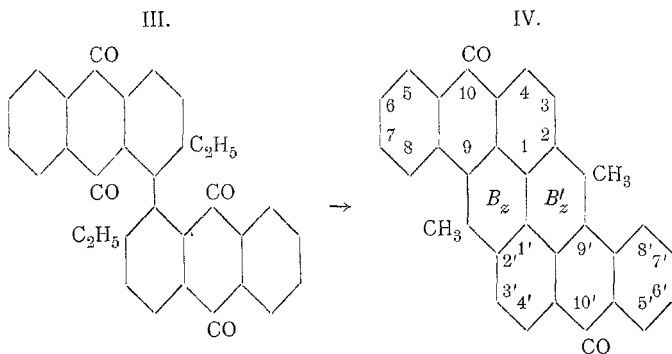
<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 43, 346 (1910).

<sup>2</sup> Siehe auch Scholl, Berl. Ber., 44, 1448 (1911).

Dieselbe Reaktion ist durchführbar mit Kernhomologen des 2, 2'-Dimethyl-1, 1'-dianthrachinonyls, z. B. 2, 4, 2', 4'-Tetramethyl-1, 1'-dianthrachinonyl, die dabei in farbhellere, in den Anthrachinonkernen alkylierte Pyranthrone verwandelt werden.<sup>1</sup>

Es war nun von einem gewissen Interesse, festzustellen, ob nach dieser Reaktion auch solche Pyranthronhomologe zugänglich sein würden, in welchen sich die Alkyle in den zwischen die beiden Anthrachinonkomplexe eingegliederten Benzolkernen befänden und welchen Einfluß solche Substituenten auf die Eigenschaften der Muttersubstanz auszuüben vermöchten.

Als Ausgangsstoffe für solche Synthesen kamen in Betracht die noch unbekanntenen Seitenkettenhomologen des 2, 2'-Dimethyl-1, 1'-dianthrachinonyls. Aus dem nächsten Homologen dieser Art, dem 2, 2'-Diäthyl-1, 1'-dianthrachinonyl (III) durfte man dabei ein Dimethylpyranthron der Formel IV erwarten:



— ein Isomeres des bekannten 4, 4'-Dimethylpyranthrons — das nach einem vor kurzem von Scholl entwickelten Nomenklaturprinzip<sup>2</sup> als  $B_z, B'_z$ -Dimethylpyranthron zu bezeichnen sein würde.

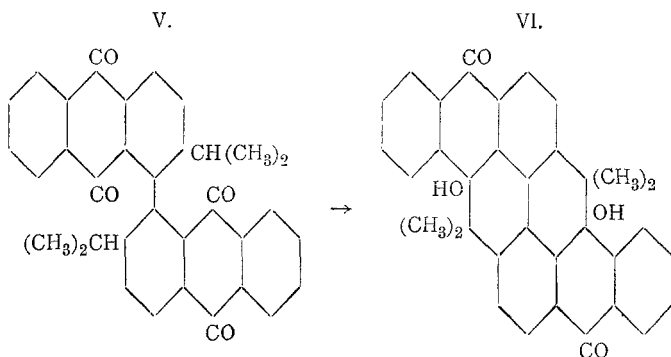
Der Versuch hat diese Annahme bestätigt: 2, 2'-Diäthyl-1, 1'-dianthrachinonyl läßt sich in der Tat, wenn auch erst bei

<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 43, 346 (1910); Scholl, Liese, Michelson und Grunewald, Berl. Ber., 43, 512 (1910).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 44, 1662 (1911).

beträchtlich höherer Temperatur als die Dimethylverbindung, kondensieren unter Bildung des  $B_z, B'_z$ -Dimethylpyranthrons und ganz entsprechend verhält sich 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl. Auch in diesen Homologen wirken, wie früher für das 4, 4'-Dimethylpyranthron (a. a. O.) mitgeteilt worden ist, die Alkyle hypsochrom, was bekanntlich keineswegs die Regel ist.

Die noch offene Frage nach dem Verlauf der Kondensation der in den Stellungen 2, 2'-dialkylierten 1, 1'-Dianthrachinonyle zu Pyranthron und seinen entsprechenden Homologen, ob dieselbe direkt oder über aldolartige Zwischenprodukte erfolge, haben wir durch die Darstellung und Untersuchung des 2, 2'-Diisopropyl-1, 1'-dianthrachinonyls zu entscheiden versucht. Diese Verbindung kann, wenn überhaupt Reaktion erfolgt, nur ein aldolartiges Kondensationsprodukt geben:



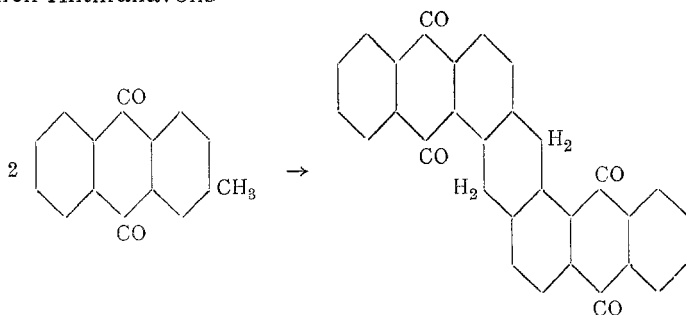
Das Diisopropylderivat hat sich als nicht kondensierbar erwiesen. Diesem Umstande darf man wohl entnehmen, daß die Pyranthronbildung in den anderen Fällen nicht über die Vorstufe eines aldolartigen Produktes, sondern direkt unter Abspaltung zweier Molekeln Wasser verläuft.

Was die Darstellung der für die angeführten Versuche benötigten 2-Alkylanthrachinone anlangt, so wurde in allen Fällen ausgegangen von den entsprechenden Alkylbenzolen. Diese wurden in bekannter Weise mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid zu den alkylierten Benzoylbenzoesäuren (4 - Alkylbenzophenon - 2'-carbonsäuren) kondensiert, diese

Säuren, deren glatte Kondensation mittels Vitriolöls zu den alkylierten Anthrachinonen sich wegen eintretender Sulfierung nicht durchführen ließ, zu den alkylierten Benzylbenzoesäuren (4-Alkyldiphenylmethan-2'-carbonsäuren) reduziert, die Benzylbenzoesäuren zu den alkylierten Anthronen kondensiert und letztere zu den entsprechenden Anthrachinonen oxydiert.

Da bekanntlich die Propylgruppe durch Aluminiumchlorid leicht isomerisiert wird, so bedurfte die Darstellung von *n*-Propyl- und *i*-Propylbenzoylbenzoesäure aus *n*-Propyl- und *i*-Propylbenzol nach der Friedel-Crafts'schen Methode mittels Phtalsäureanhydrids und Aluminiumchlorids zur Bestätigung des normalen Verlaufes der Reaktion einer Nachprüfung durch eine eindeutige Synthese. Zu dem Zwecke haben wir eines dieser Isomeren, und zwar die *n*-Propylbenzoylbenzoesäure auch nach der Grignard'schen Reaktion aus *p*-Jod-*n*-propylbenzol und Phtalsäureanhydrid mittels Magnesiums dargestellt. Die so erhaltene Säure erwies sich mit der nach Friedel-Crafts Methode bereiteten als identisch; eine Isomerisierung der *n*-Propylgruppe tritt also in letzterem Falle unter den von uns gewählten Bedingungen (Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel) nicht ein.

Zum Schlusse mag noch erwähnt werden, daß es uns nicht gelungen ist, das 2-*n*-Propylanthrachinon zu einem Homologen des bekanntlich aus 2-Methylanthrachinon erhältlichen Anthraflavons<sup>1</sup>



zu kondensieren, beziehungsweise zu oxydieren. Dieser Mißerfolg war nicht unerwartet, da zur Kondensation des 2, 2'-Di-*n*-propyl-

<sup>1</sup> BASF., D. R. P. 199756 (M. H. Isler); Friedlaender, IX, 793; R. Bohn, Berl. Ber., 43, 1001 (1910).

1, 1'-dianthrachinonyls zum  $B_z$ ,  $B'_z$ -Diäthylpyranthron, wie erwähnt, eine sehr viel (um etwa 100°) höhere Temperatur benötigt wird, als bei der Darstellung des Pyranthrons, die Propylgruppe im Anthrachinon also sehr viel schwerer reagiert als das Methyl.

## Experimenteller Teil.

### I. Synthese des $B_z$ , $B'_z$ -Dimethylpyranthrons.

#### 4 - Äthylbenzoyl - o - benzoessäure (4 - Äthylbenzophenon-2'-carbonsäure) $\text{CO}_2\text{H}(2')\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{C}_2\text{H}_5$ .

Eine auf dem Wasserbad unter Rückfluß siedende Lösung von 20 g Äthylbenzol in 300  $\text{cm}^3$  Schwefelkohlenstoff wird allmählich mit einer fein gepulverten innigen Mischung von 29 g Phtalsäureanhydrid und 50 g Aluminiumchlorid versetzt und dann noch 8 Stunden im Sieden erhalten. Der Schwefelkohlenstoff wird abgossen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt, flüchtige Anteile werden durch Wasserdampf übergetrieben, der harzige Rückstand zur Entfernung von Phtalsäure mit Wasser ausgekocht, die zurückbleibende Äthylbenzoylbenzoessäure in Natriumcarbonat aufgenommen und aus dem Filtrat durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Xylol erhält man sie in Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 122°.

0·1842 g Substanz: 0·5084 g  $\text{CO}_2$ , 0·0975 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$
C .....	75·28	75·59
H .....	5·92	5·55

4-Äthylbenzoyl-o-benzoessäure löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Beim Erhitzen schlägt diese in Rotbraun um,

indem Kondensation zum Anthrachinonderivate, aber gleichzeitig Sulfierung eintritt. Für die Darstellung des 2-Äthylanthrachinons wurde daher der Umweg über die

**4-Äthobenzyl-*o*-benzoesäure (4-Äthyl-diphenylmethan-2'-carbonsäure)  $\text{CO}_2\text{H}(2')\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{C}_2\text{H}_5$**

eingeschlagen. Zu deren Darstellung wurden 10 g 4-Äthobenzoyl-*o*-benzoesäure mit 350  $\text{cm}^3$   $\frac{2}{1}$ -*n*-Natronlauge, 50  $\text{cm}^3$  ammoniakalischer Kupferlösung — hergestellt durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak zu  $\frac{2}{1}$ -*n*-Kupfersulfat bis zur klaren Lösung — und 20 g Zinkstaub 72 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und alle 12 Stunden 2 g Zinkstaub nebst 5  $\text{cm}^3$  konzentriertem Ammoniak hinzugefügt. Man filtriert, fällt das Filtrat mit Salzsäure, löst den Niederschlag zur Entfernung etwa vorhandenen Laktons der 4-Äthylbenzhydrol-2'-carbonsäure in kaltem verdünntem Natriumcarbonat, fällt wieder mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig. Ausbeute nahezu theoretisch. Die reine Säure bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 86°.

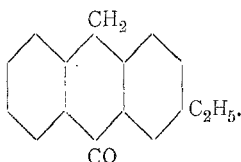
0·1481 g Substanz: 0·4339 g  $\text{CO}_2$ , 0·0921 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$
C .....	79·90	80·00
H .....	6·95	6·71

Die 4-Äthobenzyl-*o*-benzoesäure löst sich verhältnismäßig leicht in den üblichen organischen Mitteln. In Vitriolöl löst sie sich mit schwach gelber Farbe und wird dabei schon bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit zu dem entsprechenden Anthronderivat kondensiert.

<sup>1</sup> Vgl. Scholl und Neovius, Berl. Ber., 44, 1081 (1911).

2-Äthylanthron-9  $\rightleftharpoons$  2-Äthylanthranol-9.

Man löst die 4-Äthylbenzyl-*o*-benzoesäure bei Zimmertemperatur in 20 Teilen Vitriolöl, läßt, nachdem alles in Lösung gegangen, noch 5 bis 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, dann in Eiswasser einfließen, entzieht dem gelben Niederschlag etwa nicht kondensierte Säure durch kalte verdünnte Sodalösung, bringt ihn dann auf porösen Ton und krystallisiert aus verdünntem Alkohol. Man erhält in guter Ausbeute unregelmäßig geformte, mit Nadeln gemischte hellgelbe Krystalle, die bei 67 bis 75° schmelzen. Es liegt also offenbar eine Mischung der zwei desmotropen Formen vor. Daraus die reine Enolform nach dem Verfahren von Kurt H. Meyer<sup>1</sup> zur Darstellung von Anthranol zu gewinnen, haben wir uns nach einigen vergeblichen Vorversuchen nicht weiter bemüht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Desmotopisomeren ist hier anscheinend größer als dort. Die Analyse des Gemisches ergab:

0·1724 g Substanz: 0·5468 g CO<sub>2</sub>, 0·1036 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O
C .....	86·50	86·49
H .....	6·72	6·35

Das Produkt löst sich in heißer verdünnter Natronlauge vollständig zum Äthylanthranol, in Vitriolöl mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot umschlägt. Es ist schwer löslich in Ligroin und Benzol, leichter in Eisessig und Alkohol und zeigt darin eine schwache grüne Fluoreszenz.

<sup>1</sup> Annalen, 379, 37 (1911).

### 2-Äthylanthrachinon.

Die Umwandlung des eben beschriebenen Produktes in 2-Äthylanthrachinon bewerkstelligt man am besten nach der Methode von F. Goldmann<sup>1</sup> über das 10-Dibrom-2-äthylanthron-9 (das man nicht zu isolieren braucht) mittels Brom und Eisessig. Zu dem Zwecke werden 6·5 g des trockenen Rohproduktes in 60 *cm*<sup>3</sup> Eisessig suspendiert, 9 g Brom in 45 g Eisessig hinzugefügt, die Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen, dann eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und das 2-Äthylanthrachinon durch viel Wasser ausgefällt. Dem gelben Niederschlag wird unverändertes Ausgangsmaterial durch siedende Natronlauge entzogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine 2-Äthylanthrachinon bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 108°.

0·2160 g Substanz: 0·6432 g CO<sub>2</sub>, 0·1028 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C .....	81·21	81·35
H .....	5·32	5·12

2-Äthylanthrachinon löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol; in Vitriolöl mit rotgelber Farbe, die in der Hitze in Grüngelb übergeht. Mit alkoholischem Ätzkali bis 350° erhitzt gibt es keinen Anthraflavon-artigen Farbstoff.

### 1-Nitro-2-äthylanthrachinon.

Zur Nitrierung des 2-Äthylanthrachinons benützt man zweckmäßig reine, durch einen Luftstrom bei 80° entfärbte und mit wenig Harnstoff versetzte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52. 1 Teil 2-Äthylanthrachinon wird in 7 Teilen Salpetersäure bei 0° gelöst, die Lösung 15 bis 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, in Eiswasser gegossen und der Niederschlag wiederholt aus Eis-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 2436 (1887).



essig oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die reine Verbindung bildet gelblichbraune Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt  $226^{\circ}$ .

0·1722 g Substanz:  $7\cdot8\text{ cm}^3\text{ N}$  ( $20^{\circ}$ ,  $727\text{ mm}$ ).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$
N .....	5·01	4·99

Die Verbindung löst sich in kaltem Vitriolöl orange-gelb, die Lösung wird beim Erhitzen rot.

Für die Reduktion zum

### 1-Amino-2-äthylanthrachinon

wird der Nitrokörper durch Ausfällen aus seiner Lösung in Eisessig durch Wasser zunächst in amorphe Form gebracht, gut ausgewaschen und dann mit 25 Teilen Wasser, 4 Teilen 25prozentiger Natronlauge und 4 Teilen 25prozentiger mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natronlauge eine halbe Stunde bei  $100^{\circ}$  turbiniert. Die Farbe schlägt über Grün (Hydroxylaminderivat) in Rot um. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Die reine Verbindung bildet rote Nadeln vom Schmelzpunkt  $153$  bis  $154^{\circ}$ . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0·1835 g Substanz:  $9\cdot25\text{ cm}^3\text{ N}$  ( $19^{\circ}$ ,  $728\text{ mm}$ ).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
N .....	5·64	5·59

Die Lösung in Vitriolöl ist bei Zimmertemperatur grünlich-gelb und wird beim Erhitzen dunkelgelb.

### 1-Jod-2-äthylanthrachinon.

Man löst 1 Teil 1-Amino-2-äthylanthrachinon in 20 Teilen Vitriolöl, versetzt an der Turbine bei  $0^{\circ}$  mit der berechneten

Menge fein gepulvertem reinen Natriumnitrit, trägt nach einstündigem weiteren Turbinieren in 250 Teile Eiswasser ein und filtriert nach einer halben Stunde. Das Filtrat, welches das Diazoniumsulfat enthält, wird mit 1 Teil Jodkalium (auf 1 Teil Aminoderivat) in wenig Wasser versetzt, nach zweistündigem Stehen eine Stunde zum Sieden erhitzt, vom ausgeschiedenen Jodkörper abfiltriert, dieser mit angesäuerter Bisulfitlösung gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Gelbbraune, glänzende, kleine Blätter vom Schmelzpunkt 149°. Die Ausbeute ist gut.

0·1056 g Substanz: 0·0681 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{16}H_{11}O_2J$
J .....	34·86	35·07

### 2-2'-Diäthyl-1-1'-dianthrachinonyl (Formel III).

Die Verknüpfung der beiden Anthrachinonkerne wurde durch Erhitzen des Jodkörpers mit Kupferpulver ausgeführt. 2 g 1-Jod-2-äthylanthrachinon wurden zu dem Zwecke mit 8 g Kupferpulver innig zerrieben, in einem weiten, mit Kohlendioxyd gefüllten Reagensrohr 1 Stunde im Metallbad auf 240° (Außentemperatur) erhitzt. Es bildet sich ein geringes Sublimat von 2-Äthylanthrachinon. Man läßt im Kohlendioxyd erkalten und küßt die gepulverte Masse durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit auf 70° aus. Aus dem heißen roten Filtrat scheidet man durch Lufteinleiten das Diäthylidianthrachinonyl nebst dem in der Reaktion gebildeten Äthylanthrachinon aus und reinigt ersteres durch Umkrystallisieren aus Eisessig, worin es sich erheblich schwerer löst als 2-Äthylanthrachinon und woraus es bei genügender Verdünnung bei längerem Stehen in gelbbraunen Prismen herauskommt. Es schmilzt bei 315°. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie.

0·1416 g Substanz: 0·4241 g CO<sub>2</sub>, 0·0635 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
C .....	81·68	81·70
H .....	5·02	4·71

2, 2'-Diäthyl-1, 1'-dianthrachinonyl löst sich schwer in den tiefsiedenden üblichen Mitteln, in Vitriolöl in der Kälte gelb, bei Siedehitze violettrot wie 2, 2'-Dimethyl-1, 1'-dianthrachinonyl unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Mit schmelzendem Kali verwandelt es sich unter Wasserverlust in

*B<sub>2</sub>, B'<sub>2</sub>*-Dimethylpyranthron (Formel IV).

1 g 2, 2'-Diäthyl-1, 1'-dianthrachinonyl wird mit 10 g gepulvertem Kalihydrat und 5 cm<sup>3</sup> Alkohol innig gemischt und nach Zusatz einer Prise wasserfreien Natriumacetats, das die gleichmäßige Verteilung in der Schmelze befördert, in einem offenen Gefäße in einem Bade auf 260° (Außentemperatur) erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Die erkaltete Schmelze wird mit viel Wasser aufgenommen und in die durch die entstandenen Reduktionsprodukte des Dimethylpyranthrons violett gefärbte Flüssigkeit Luft bis zur Entfärbung eingeblasen. Man filtriert von dem braunen flockigen Niederschlag ab und entzieht diesem etwa unangegriffenes Diäthyl-1, 1'-dianthrachinonyl durch längeres Auskochen mit 100 Teilen Eisessig. Den Rückstand kann man nötigenfalls durch Verküpen mit verdünnter Natronlauge und etwas Natriumhydrosulfit bei 70° in Lösung bringen und aus dem Filtrat durch Lufteinblasen wieder fällen. In krystallinischer Form konnten wir die Verbindung nicht erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt weit oberhalb 300°. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie.

0·1216 g Substanz: 0·3940 g CO<sub>2</sub>, 0·0458 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
N .....	38·37	38·46
H .....	4·21	4·18

$B_z, B'_z$ -Dimethylpyranthron ist außerordentlich schwer löslich in den tiefersiedenden Mitteln mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, verhältnismäßig leicht in siedendem Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist violett. Mit verdünnter Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit erwärmt, gibt es eine tiefviolette Küpe, die auf ungebeizte Baumwolle zieht. Nach dem Auswaschen und Verhängen wird die Färbung braungelb, weicht also im Ton etwas ab von dem Goldgelb der Färbungen mit 4, 4'-Dimethylpyranthron.<sup>1</sup> Durch kurzes Behandeln mit heißem Bromwasser erhält sie einen rötlichen Stich.

## II. Synthese des $B_z, B'_z$ -Diäthylpyranthrons.

4-*n*-Propylbenzoyl-*o*-benzoesäure (4-*n*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure)  $\text{CO}_2\text{H}(2')\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{C}_3\text{H}_7n$ .

1. Aus *n*-Propylbenzol, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid.

16 g *n*-Propylbenzol werden in 160  $\text{cm}^3$  Schwefelkohlenstoff unter allmählichem Zusatz von 20 g Phtalsäureanhydrid und 36 g Aluminiumchlorid 9 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, die in üblicher Weise isolierte rohe *n*-Propylbenzophenoncarbonsäure durch siedendes Chloroform von darin unlöslicher Phtalsäure getrennt und der Verdampfungsrückstand des Chloroforms (Ausbeute gegen 90% der Theorie) aus sehr viel (etwa 1:4000) mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert. Die bei ungenügender Verdünnung sich zuerst ölig ausscheidende Verbindung erstarrt allmählich zu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 126°. Für die Analyse wurde sie bei 120° getrocknet.

0.1061 g Substanz: 0.2959 g  $\text{CO}_2$ , 0.0548 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$
C .....	76.06	76.09
H .....	5.78	6.01

<sup>1</sup> Scholl, Berl. Ber., 43, 355 (1910).

Die Säure ist sehr leicht löslich in Eisessig, verhältnismäßig schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Ihr Staub reizt zum Niesen.

## 2. Aus *p*-Jod-*n*-propylbenzol und Phtalsäureanhydrid nach Grignard.

Das *p*-Jod-*n*-propylbenzol<sup>1</sup> haben wir mit durch Jod aktiviertem Magnesium in der Weise leicht zur Reaktion bringen können, daß wir letzteres durch ätherisches Methyljodid anätzten, dieses abgossen und nun das ätherische Jodpropylbenzol hinzufügten. Im übrigen arbeiteten wir nach den Angaben von Pickles und Weizmann<sup>2</sup> zur Darstellung von 1-Naphtoyl-*o*-benzoesäure aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin. Die rohe Säure wurde durch Wasserdampf von flüchtigen Beimengungen, durch Umfällen aus viel verdünnter Natronlauge von unveränderter Phtalsäure, durch Lösen in heißem Äther von darin unlöslichen Anteilen befreit, auf porösem Ton getrocknet und aus angesäuertem Wasser umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 125°, die sich mit den nach Methode 1 erhaltenen als identisch erwiesen. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0·1351 *g* Substanz: 0·3758 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0707 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
C .....	75·86	76·09
H .....	5·85	6·01

<sup>1</sup> Louis, Berl. Ber., 16, 105 (1883); Francksen, Berl. Ber., 17, 1221 (1884); Willgerodt, Annalen, 327, 301 (1903). Das *p*-Amino-*n*-propylbenzol, dessen Bereitung mit den Apparaturen unseres Institutes eine recht umständliche Arbeit gewesen wäre — das Verfahren von Schultz, Berl. Ber., 42, 3614 (1909) war noch nicht veröffentlicht — hat uns die Badische Anilin- und Sodafabrik in liebenswürdigster Weise als Rohprodukt hergestellt, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen. Daß obiges Jodpropylbenzol die Normalpropylgruppe enthält, ergibt sich aus dem Vergleich der aus seinem Vorläufer, dem *p*-Propylanilin, von Francksen dargestellten *p*-Propylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 137° mit der *p*-Isopropylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 115·5° von Constam und Goldschmidt, Berl. Ber., 21, 1158 (1888).

<sup>2</sup> Proc. chem. Soc., 20, 201 (1904).

Dieser Weg zur Synthese der Säure, der nur zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung eingeschlagen wurde, ist als Darstellungsmethode wegen der umständlichen Beschaffung des Ausgangsmaterials nicht zu empfehlen.

**4 - *n* - Propylobenzyl - *o* - benzoessäure (4 - *n* - Propyldiphenylmethan - 2'-carbonsäure)  $\text{CO}_2\text{H}(2')\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{C}_3\text{H}_7\text{-}n$ .**

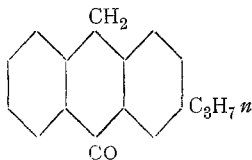
Die Reduktion wurde in derselben Weise bewerkstelligt wie die der entsprechenden Äthylverbindung, nur benutzten wir zum Lösen statt der dort verwendeten  $350 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{2}n$ -Natronlauge  $400 \text{ cm}^3$  konzentriertes Ammoniak, wodurch die Reaktion hier schon nach 24 Stunden zu Ende ging. Aus Wasser kristallisiert die Säure in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $80$  bis  $81^\circ$ . Sie ist schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton.

$0.1144 \text{ g}$  Substanz;  $0.3361 \text{ g}$   $\text{CO}_2$ ,  $0.0758 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$
C .....	80.13	80.27
H .....	7.41	7.14

**2-*n*-Propylanthon-9  $\rightleftharpoons$  2-*n*-Propylanthranol-9.**



Die Kondensation der 4-*n*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure zum 2-*n*-Propylanthon-9 führt man mittels Vitriolöls in derselben Weise durch wie oben für das nächst niedere Homologe beschrieben. Das Rohprodukt kristallisiert man aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle und erhält so feine gelbliche mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt  $60$  bis  $61^\circ$ , nur zum Teil löslich in kalter verdünnter

Natronlauge, also ein Gemisch von Keto- und Enolform darstellend. Sie sind leicht löslich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton.

0·1132 g Substanz: 0·3586 g CO<sub>2</sub>, 0·0696 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O
C .....	86·40	86·44
H .....	6·88	6·78

### 2-*n*-Propylanthrachinon.

Für die Darstellung dieser Verbindung aus der vorangehenden haben wir wie beim 2-Äthylanthrachinon den Weg über das 10-Dibrom-2-*n*-propylanthron-9 beschritten, welches dabei nicht isoliert zu werden braucht. Eine Lösung von 1 Teil rohem 2-*n*-Propylanthron (-anthranol) in 60 Teilen Eisessig wird mit 1·36 Teilen Brom in Eisessig über Nacht stehen gelassen, dann eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt durch Wasser gefällt, mit Natronlauge ausgekocht und aus verdünntem Alkohol mit wenig Tierkohle umkrystallisiert. Es bildet in reinem Zustande gelbliche feine Nadeln vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. Für die Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0·0914 g Substanz: 0·2729 g CO<sub>2</sub>, 0·0445 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C .....	81·43	81·60
H .....	5·45	5·60

2-*n*-Propylanthrachinon löst sich schon in der Kälte leicht in den meisten üblichen organischen Mitteln. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotgelb und schlägt mit konzentrierter Salpetersäure in Grüngelb um. In verdünnter heißer Natronlauge löst

es sich nach Zusatz von wenig Natriumhydrosulfit mit roter Farbe. Durch 10 bis 20stündige Einwirkung von siedender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·37 wird es abgebaut zur Anthrachinon-2-carbonsäure. Es gibt beim Verschmelzen mit Ätzkali mit oder ohne Zusatz von Alkohol bis 350° keinen anthraflavonartigen Farbstoff, bleibt vielmehr im wesentlichen unverändert.

### 1-Nitro-2-*n*-propylanthrachinon.

Zur Einführung einer Nitrogruppe in das 2-*n*-Propylanthrachinon kann man eine Lösung des letzteren in Vitriolöl unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Kaliumnitrat versetzen, 36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen und die Lösung in Eiswasser einrühren. Ein reineres Produkt erhält man aber aus 2-*n*-Propylanthrachinon mit entfärbter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52, wobei man wie beim 2-Äthylanthrachinon verfährt. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in gelblichen Tafeln vom Schmelzpunkt 180°.

0·1627 g Substanz: 7·65 cm<sup>3</sup> N (24°, 729 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N</u>
N .....	5·18	4·75

Die Verbindung ist unlöslich in Äther, recht schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Chloroform. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist grüngelb und schlägt in der Hitze in rotbraun um.

Die Reduktion zum

### 1-Amino-2-*n*-propylanthrachinon

wurde genau so durchgeführt wie bei der entsprechenden Äthylverbindung. Der Amidokörper scheidet sich aus Eisessig in schönen roten, lanzettförmigen, metallisch glänzenden Krystallen aus und schmilzt bei 172 bis 173°. Er ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, Alkohol und



Chloroform, leichter in Eisessig. Für die Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0·2569 g Substanz: 13 cm<sup>3</sup> N (20°, 730 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N
N .....	5·66	5·29

Das

### 1-Jod-2-*n*-propylanthrachinon

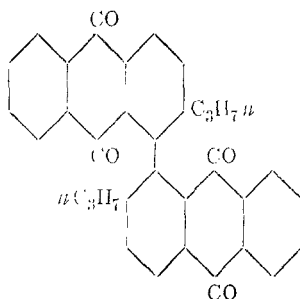
gewinnt man in derselben Weise wie das 1-Jod-2-äthylanthrachinon. Es krystallisiert aus Eisessig in schönen lanzettförmigen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 148 bis 149°. Von Vitriolöl wird es mit rotbrauner Farbe gelöst.

0·0900 g Substanz: 0·0556 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> J
J .....	33·39	33·76

### 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl.



Die Darstellung erfolgte wie üblich durch einstündiges Erhitzen des 1-Jod-2-*n*-propylanthrachinons mit Kupferpulver in Kohlendioxyd auf 200°. Das Produkt wurde durch Umküpen von Kupfer und Kupferjodür und durch Behandeln mit Alkohol

von Zimmertemperatur von beigemengtem 2-*n*-Propylanthrachinon befreit. 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl ist in kaltem Alkohol und Eisessig im Gegensatz zum 2-*n*-Propylanthrachinon sehr wenig löslich. In deutlichen Krystallen konnten wir es nicht erhalten. Seinen Schmelzpunkt fanden wir auffallend tief bei 214 bis 215°. Seine Lösungsfarbe in Vitriolöl ist braun und geht bei etwa 80° in Dunkelgrün, bei etwa 220° in Violettrot über. Für die Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

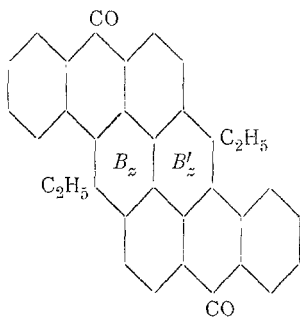
0·0997 g Substanz: 0·3004 g CO<sub>2</sub>, 0·0495 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
C .....	82·17	81·92
H .....	5·55	5·22

Erhitzt man die Lösung in Vitriolöl mit Kupferpulver auf 50°, so schlägt die braune Farbe in reines Grün um, ein Hinweis auf die Bildung des von uns nicht isolierten 2, 2'-Di-*n*-propyl-*meso*-benzdianthrons.<sup>1</sup>

*B*<sub>3</sub>, *B*'<sub>3</sub>-Diäthylpyranthron.



Zur Darstellung dieses Küpenfarbstoffes aus dem 2, 2'-Di-*n*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl verschmilzt man 1 Teil des letzteren mit 20 Teilen gepulvertem Ätzkali und 8 Teilen Äthyl-

<sup>1</sup> Vgl. Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 43, 1734 (1910).

alkohol in einem offenen Gefäß 1 Stunde in einem Bade von 250 bis 260°. Man nimmt die Schmelze in Wasser auf und leitet Luft hindurch, bis der als Reduktionsprodukt in der violetten Lösung befindliche Teil des Farbstoffes als gelbbraunes Pulver ausgefällt ist. Durch Auskochen mit Eisessig läßt sich das Rohprodukt von etwaigen Beimengungen befreien. In deutlich krystallinischem Zustande ließ sich der Farbstoff nicht erhalten.

0·1037 g Substanz: 0·3351 g CO<sub>2</sub>, 0·0467 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
C .. . . . . .	88·13	88·28
H .. . . . . .	5·04	4·80

*B<sub>z</sub>, B'<sub>z</sub>*-Diäthylpyranthron ist recht schwer, aber doch bedeutend leichter löslich in den üblichen tiefsiedenden Mitteln als *B<sub>z</sub>, B'<sub>z</sub>*-Dimethylpyranthron, mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, in den hochsiedenden, wie Nitrobenzol, in der Siedehitze verhältnismäßig leicht mit rotbrauner Farbe. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist blau wie bei Pyranthron. Mit verdünnter Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit erwärmt, gibt es eine tiefrotviolette Küpe von großer Verwandtschaft zu ungebeizter Baumwolle. Durch Auswaschen und Verhängen erhält man Färbungen von etwas hellerem Ton als mit Pyranthron.

### III. Versuche in der Isopropylreihe.

(Unter Mitwirkung von E. Böcker.)

**4-*i*-Propylbenzoyl-*o*-benzoesäure (4-*i*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure) CO<sub>2</sub>H(2')C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(4)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>*i*.**

Diese Säure haben wir nach demselben Verfahren wie die *n*-Propylverbindung dargestellt und sie durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie krystallisiert daraus in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 133 bis 134°.

0·1423 g Substanz: 0·3975 g CO<sub>2</sub>, 0·0753 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
C .....	76·18	76·08
H .....	5·92	6·02

Die Säure ist leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser (etwa 1 : 4000), unlöslich in Ligroin.

**4-*i*-Propylbenzyl-*o*-benzoesäure (4-*i*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure)** CO<sub>2</sub>H(2')C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(4)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>*i*.

Die Reduktion der 4-*i*-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure zu 4-*i*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure erfolgt quantitativ bei 48stündigem Kochen von 20 g Säure in 620 g <sup>2</sup>/<sub>1</sub>-*n* Natronlauge mit 40 g Zinkstaub und 100 cm<sup>3</sup> ammoniakalischer Kupferlösung — hergestellt durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak zu <sup>2</sup>/<sub>1</sub>-*n* Kupfersulfat bis zur klaren Lösung — am Rückflußkühler. Das aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällte Produkt wird zur Entfernung von Spuren des Laktons der *i*-Propylbenzhydrylcarbonsäure in kalter Sodalösung aufgenommen und aus dem Filtrat durch Salzsäure wieder gefällt. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert die Säure in Blättchen vom Schmelzpunkt 111°.

0·1116 g Substanz: 0·3272 g CO<sub>2</sub>, 0·0728 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C .....	79·97	80·27
H .....	7·29	7·14

Die Kondensation der Säure mittels Vitriolöls zum

**2-*i*-Propylanthon-9 ⇌ 2-*i*-Propylanthranol-9**

erfolgt in 5 bis 10 Minuten bei Zimmertemperatur wie bei der entsprechenden Äthylverbindung. Das durch Eingießen der

Schmelze in Eiswasser und Ausäthern gewonnene Rohprodukt ist bei Zimmertemperatur ein gelbbraunes Öl, das bei 0° fest wird. Man kann es auch erhalten durch einstündiges Erhitzen der 4-*i*-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure mit 3 Teilen geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink auf 120 bis 130°.

Das Produkt ist jedenfalls ein Gemisch von 2-*i*-Propylanthron-9 mit dem entsprechenden Anthranol. Wir haben es nicht weiter untersucht, sondern sofort in

### 2-*i*-Propylanthrachinon

verwandelt, indem wir 12 g in 250 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst mit 16·4 g Brom in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig, wie bei der *n*-Propylverbindung beschrieben, in Reaktion brachten. Man isoliert das *i*-Propylanthrachinon durch Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser, Neutralisieren mit calcinierter Soda und Ausäthern, behandelt den öligen Ätherrückstand mit heißer verdünnter Natronlauge, nimmt wieder mit Äther auf und sublimiert den neuen Ätherrückstand, der bei Zimmertemperatur fest wird, im Kohlendioxidstrom. Es sublimiert ein alsbald zu konzentrisch angeordneten gelblichen Nadeln erstarrendes Öl. Die Verbindung hat den auffallend tiefen Schmelzpunkt 44 bis 45° (2-*n*-Propylanthrachinon 98 bis 99°, 2-Äthylanthrachinon 108°). Sie löst sich verhältnismäßig leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, schwer in Aceton. Ihre Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rot. Für die Analyse wurde sie bei 70° getrocknet.

0·1185 g Substanz: 0·3542 g CO<sub>2</sub>, 0·0581 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C .....	81·52	81·60
H .....	5·49	5·60

### 1-Nitro-2-*i*-propylanthrachinon.

Die Nitrierung wird mit entfärbter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 ausgeführt, wie beim 2-Äthylanthra-

chinon beschrieben. Das 1-Nitro-2-*i*-propylanthrachinon kristallisiert aus Eisessig in kleinen gelblichen Tafeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211°. Es ist unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und Chloroform. In Vitriolöl löst es sich schwer mit grüngelber Farbe, die in der Hitze in Rotbraun übergeht.

0·2563 g Substanz: 11·4 cm<sup>3</sup> N (21°, 729 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N
N .....	4·95	4·74

### 1-Amino-2-*i*-propylanthrachinon.

Die wie das entsprechende Äthylderivat dargestellte Verbindung kristallisiert aus Eisessig in roten Krystallblättern, aus Alkohol, worin sie sehr viel schwerer löslich, in Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer. Sie schmilzt bei 146°, beginnt aber schon unterhalb dieser Temperatur zu sublimieren. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist grünlichgelb und wird in der Hitze rotbraun. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0·5216 g Substanz: 26·2 cm<sup>3</sup> N (21°, 721 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N
N .....	5·66	5·29

### 1-Jod-2-*i*-propylanthrachinon.

1 Teil 1-Amino-2-*i*-propylanthrachinon wird in 20 Teilen Vitriolöl gelöst, mit festem Natriumnitrit diazotiert und weiter in die Jodverbindung verwandelt, wie für 1-Jod-2-äthylanthrachinon angegeben. Das 1-Jod-2-*i*-propylanthrachinon kristalli-

siert aus Eisessig in schönen gelben Nadelbüscheln und schmilzt bei 133 bis 134°. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotbraun und wird in der Hitze rot, indem sich die Substanz gleichzeitig zersetzt.

0·1109 g Substanz: 0·0376 g Jod (nach Dennstedt).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2J$
J .....	33·90	33·76

### 2, 2'-Di-*i*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl.

Aus dem Jodkörper durch einstündiges Erhitzen mit 4 Teilen Kupferpulver in Kohlendioxyd auf 200°. Die erkaltete und gepulverte Masse wird zunächst zur Entfernung des in der Reaktion gebildeten 2-*i*-Propylanthrachinons einige Stunden mit Äther hingestellt, der Äther scharf abgesaugt und der mit Äther gewaschene Rückstand erschöpfend mit siedendem Chloroform ausgezogen. Aus dem Chloroformfiltrat erhält man durch Eindunsten das 2, 2'-Di-*i*-propyl-1, 1'-dianthrachinonyl in anscheinend rhomboedrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 326°. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der Theorie.

0·0716 g Substanz: 0·2147 g CO<sub>2</sub>, 0·0375 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{26}O_4$
C .....	71·78	81·92
H .....	5·86	5·22

Die Verbindung ist schwer löslich in den üblichen organischen Mitteln, verhältnismäßig leicht in Chloroform; ziemlich schwer löslich auch in Vitriolöl, rotgelb, in der Hitze weinrot. Diese Lösung wird, nach Zusatz von Kupferpulver auf 50°

erhitzt, grün, was auf die Bildung von 2,2'-Di-*i*-propyl-*meso*-benzdianthron<sup>1</sup> hinweist.

2,2'-Di-*i*-propyl-1,1'-dianthrachinonyl wird beim Verschmelzen mit Ätzkali mit oder ohne Zusatz von Alkohol innerhalb der in Frage kommenden Temperaturgrenzen anscheinend nicht verändert, gibt jedenfalls keinen pyranthronartigen Farbstoff.

---

<sup>1</sup> Vgl. Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 43, 1734 (1910).