

Untersuchungen in der Reihe der Methyl- 1, 2-benzanthrachinone¹

(I. Mitteilung)

von

Roland Scholl und Walter Tritsch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

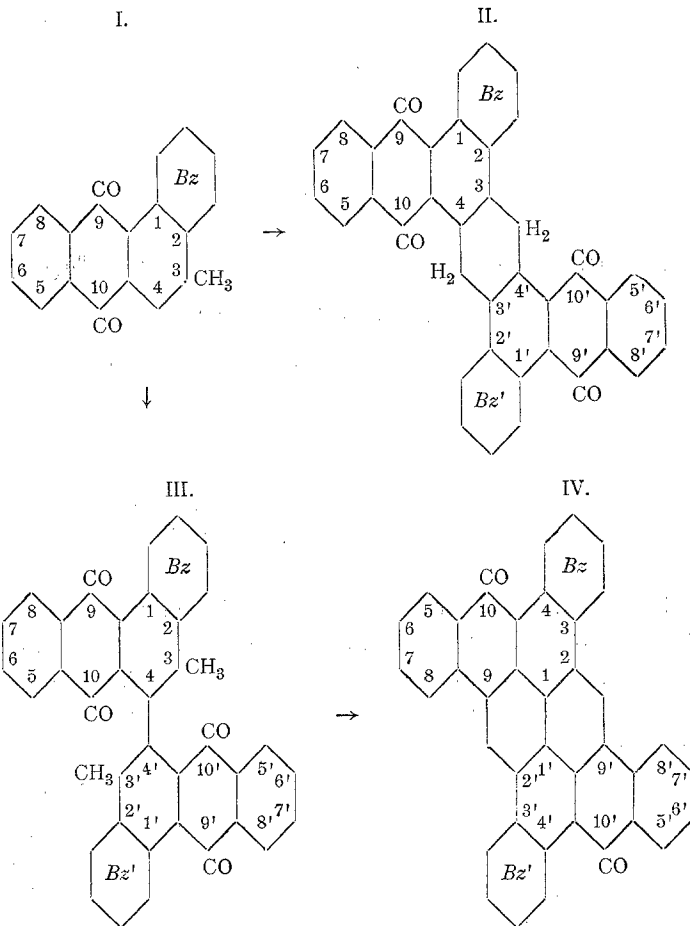
Der leitende Gedanke bei den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen war der Wunsch, die Synthesen des Anthraflavons² und Pyranthrone³ aus der Reihe des Anthrachinons in die des 1, 2-Benzanthrachinons (Naphthanthrachinons nach Graebe) zu übertragen und festzustellen, welchen Einfluß der Austausch zweier Benzolkerne durch zwei Naphthalinkerne auf die Eigenschaften dieser Verbindungen haben werde. Als Ausgangspunkt für diese Synthesen kam in erster Linie das noch unbekannte 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon der Formel I in Frage, das nach den in der Anthrachinonreihe ausgearbeiteten Methoden einerseits in 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon der Formel II,⁴ andererseits über 3, 3'-Dimethyl-1, 2, 1', 2'-dibenz-4, 4'-dianthrachinonyl (III) in 3, 4, 3', 4'-Dibenzpyranthron (IV) verwandelt werden sollte.

¹ Zur Bezeichnung vergleiche man Bally und Scholl, Berl. Ber., *44*, 1662 (1911).

² B. A. S. F., D. R. P. 199756 (M. H. Isler); R. Bohn, Berl. Ber., *43*, 1001 (1910).

³ R. Scholl, Berl. Ber., *43*, 346 (1910).

⁴ Die Begründung der Formel für Anthraflavon soll in einer späteren Mitteilung erfolgen.



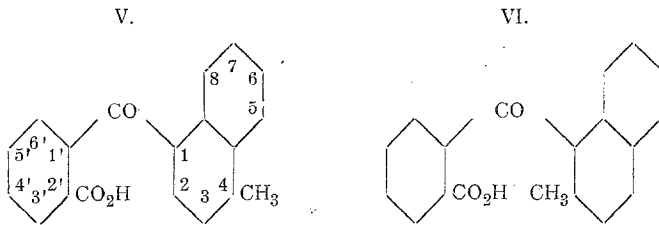
Das für die Darstellung von 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon gegebene Ausgangsmaterial ist α -Methylnaphthalin. In der Erwägung, daß bei dessen Umwandlung in Methonaphthoylbenzoesäure durch Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid durch letzteres Methyl aus der α - in die β -Stellung übertragen werden könnte, in derselben Weise wie α -Bromnaphthalin durch Aluminiumchlorid leicht in β -Bromnaphthalin,¹ 1,1'-Di-

¹ Roux, A. ch. (6), 12, 334 (1887).

² Nach Versuchen von Dr. R. Weitzenböck im hiesigen Institut verwandelt sich 1,1'-Dinaphthyl bei dreieinhalbständigem Kochen mit 40 Teilen

naphthyl in 2,2'-Dinaphthyl² verwandelt wird, haben wir zur Ausschließung jeden Zweifels an der Konstitution der Säure sowohl α - als auch β -Methylnaphthalin, die uns in reiner Form in größeren Mengen zur Verfügung standen, in üblicher Weise in Methonaphthoylbenzoesäuren verwandelt.

Die beiden Methylnaphthaline liefern dabei verschiedene Säuren, eine Übertragung von Methyl aus der α - in die β -Stellung oder umgekehrt findet also nicht statt. Wie die folgenden Tatsachen beweisen, enthalten beide Säuren den Phthalsäurerest im methylierten Kern des Naphthalins, und zwar kommt der Säure aus α -Methylnaphthalin die Formel V einer 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure, der Säure aus β -Methylnaphthalin die Formel VI einer 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure zu.



Die Säure aus α -Methylnaphthalin, beziehungsweise das mit Vitriolöl aus derselben entstehende Methylbenzanthrachinon läßt sich nämlich in das gesuchte Dibenzanthraflavon verwandeln, ein Übergang, für den nach Analogie mit Anthraflavon eine andere Formulierung als V→I→II nicht gefunden werden kann. Die Säure aus β -Methylnaphthalin andererseits läßt sich durch keines der üblichen Mittel zu einem Methylbenzanthrachinon kondensieren, was nur in der Formel VI zum Ausdruck kommt.

Schwefelkohlenstoff und 5 Teilen Aluminiumchlorid zum Teil in 2, 2'-Dinaphthyl, das man sowohl aus dem in Schwefelkohlenstoff löslichen als auch dem darin unlöslichen Teile durch Zersetzen mit Wasser und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 182 bis 183° (unkorr.) erhalten kann. Vgl. Wegscheider, Berl. Ber., 23, 3200 (1890).

Was das Dibenzpyranthron der Formel IV anlangt, so scheiterte dessen Darstellung an der Unmöglichkeit, das für die Synthese des Dimethyldibenzdianthrachinonyls der Formel III erforderliche 4-Nitro-3-methyl-1,2-benzanthrachinon (vgl. Formel I) auf direktem oder indirektem Wege in die Hand zu bekommen. Selbst der aussichtsreichste Weg zur Einführung der Nitrogruppe in die gewünschte Stellung, nämlich die Nitrierung der durch Reduktion der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (V) erhältlichen 4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure, hat nicht zum Ziele geführt.

Die Nitrierversuche haben immerhin ein bemerkenswertes Ergebnis gehabt. Wenn man das 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon (I) unter Einhaltung gewisser Vorsichten nitriert, erhält man ein braungelbes Mononitroderivat $C_{19}H_{11}O_2 \cdot NO_2$, das durch Reduktionsmittel in eine grüne alkalilösliche Verbindung $C_{19}H_{13}ON$ verwandelt wird, die an der Luft unter Verlust zweier Wasserstoffatome in eine violettbraune Verbindung $C_{19}H_{11}ON$ übergeht, welche die Bestandteile des Wassers weniger enthält als der dem Nitroderivat entsprechende Amidokörper $C_{19}H_{11}O_2 \cdot NH_2$. Für diese Tatsache gibt es nur eine Erklärung.

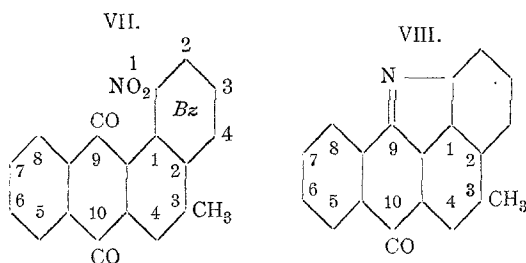
Die Nitrierung erfolgt in Stellung *Bz*-1 des aufgepfropften Kernes unter Bildung von 3-Methyl-*Bz*-1-nitro-1,2-benzanthrachinon (VII). Dieses wird bei der Reduktion zunächst in die entsprechende Amidoverbindung verwandelt, deren Amidogruppe aber, wie im 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl,¹ sofort mit dem benachbarten Carbonyl reagiert unter Bildung der Verbindung der Formel VIII, deren noch unbekannter methylfreier Stammkörper nicht ganz einwandfrei, aber unmißverständlich als 2,9(*N*)-Indoloanthron bezeichnet werden soll. (Siehe Formel VII und VIII.)

Dieses 3-Methyl-2,9(*N*)-indoloanthron zeigt nun im Gegensatz zum 1,2-Benzanthrachinon und Anthrachinon selbst und ihren Derivaten, auch solchen von chinonimidartiger Struktur, wie 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimid² und Flavanthren, die Eigen-

¹ Scholl, Berl. Ber., 40, 1694 (1907); Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 43, 1738 (1910); E. Benesch, Monatshefte für Chemie, 32, 447 (1911).

² Scholl und Parthey, Berl. Ber., 39, 1201 (1906).

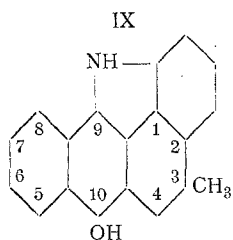
schaften eines echten Chinons, beziehungsweise Chinonimids. Es reagiert mit Phenylhydrazin schon in der Kälte unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff und wird



3-Methyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon

3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloanthron

dabei zu einer amidophenolartigen Dihydroverbindung, 3-Methyl-*O,N*-dihydro-2, 9(*N*)-indoloanthron (IX) reduziert.¹



Es wirkt ferner rasch oxydierend auf schweflige Säure, langsam auf kalte Jodwasserstoffsäure, nicht auf Guajak-Harzlösung, dagegen, in alkoholischer Lösung, langsam schwach rötend auf Hämatoxylin, reiht sich also hinsichtlich seiner chinoiden Eigenschaften etwa neben dem *o*-Naphthochinon ein.²

Die von Willstätter und Parnas³ gegebene Erklärung für den stufenweisen Abfall in der Neigung der Chinongruppierung, in die Hydrochinongruppierung überzugehen, vom Benzochinon und *amphi*-Naphthochinon über *o*- und *p*-Naphthochinon zum Anthrachinon, wonach diese Neigung zurück-

¹ Anthrachinon, seine näheren und ferneren Derivate, z. B. auch Flavanthren, werden durch Phenylhydrazin erst bei 100 bis 120° erkennbar, und erst oberhalb 160° in nennenswertem Maße reduziert.

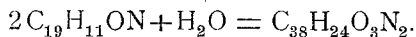
² Berl. Ber., 40, 1409 (1907).

³ Ebenda.

gedrängt wird durch die Angliederung aromatischer Kerne und den dadurch bedingten Übergang der äthenoiden in benzoide Doppelbindungen, würde beim Methylindoloanthron zu der Annahme führen, daß durch die Eingliederung des stickstoffhaltigen Ringes die Bindungsverhältnisse im Anthrachinonkern eine Änderung in dem Sinne erleiden, daß im Chinonimidkern wenigstens eine äthenoide Bindung erscheint. Wir nehmen an, daß durch den besonderen Zustand des stickstoffhaltigen Ringes, in dem das Skelett des Pyrrols, aber mit ungewöhnlicher Valenzverteilung vorhanden ist, eine Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung von höchst ungesättigtem Charakter entsteht, welche die Umwandlung einer benachbarten benzoiden in eine äthenoide Bindung und damit das Erwachen der im Anthrachinon schlummernden chinoiden Eigenschaften zur Folge hat.

Das Dihydromethylindoloanthron (IX) löst sich in Natronlauge zu einer luftempfindlichen braunen Küpe, die auch aus dem Methylindoloanthron (VIII) durch Natronlauge und Hydro-sulfit erhalten werden kann und welche eine schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft des Methylindoloanthrons, deren Ursache gleichfalls in seiner chinoiden Natur zu suchen ist, ist seine Neigung, sich zu polymerisieren. Sie tritt namentlich zutage, wenn man es mit wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Äthylalkohol oder Amylalkohol erhitzt. Es geht zunächst in Lösung, scheidet sich aber bei weiterem Erhitzen in Form einer fast schwarzen Verbindung $C_{38}H_{24}O_3N_2$ wieder aus, entstanden aus Methylindoloanthron durch Dimerisation und Aufnahme von Wasser nach der Gleichung



Dieses unlösliche schwarze Polymerisationsprodukt zeigt merkwürdigerweise noch das Verhalten des monomeren Methylindoloanthrons, es wird wie dieses durch Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhaftester Gasentwicklung zu dem grünen Methyl-dihydroindoloanthron reduziert.

Diese Tatsachen erinnern lebhaft einerseits an die Polymerisierbarkeit des Chinondiimids durch Spuren von Feuchtigkeit,¹ andererseits an die Neigung der nicht *N*-phenylierten Fuchsonimine, in dimere Polymerisationsprodukte überzugehen, die in chemischer Hinsicht ganz die Eigenschaften zeigen, die von den monomolekularen Basen zu erwarten sind.²

Die vorstehenden Betrachtungen über das Methylindoloanthron schlossen sich an die Feststellung an, daß die Nitrierung des 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinons nicht in der für die Synthese des Dibenzpyranthrons (Formel IV) erwünschten Stellung 4, sondern in der Stellung *Bz*-1 erfolge (Formel VII). Diese Tatsache hat uns zu dem weiteren Versuche veranlaßt, durch Bromierung des 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinons die Stelle *Bz*-1 zu besetzen, um bei darauffolgender Nitrierung die Nitrogruppe nach 4 zu drängen. Auch dieser Versuch hat nicht den gewünschten Erfolg gehabt, indem das Brom anscheinend in das Methyl eintritt, da der so entstehende Körper sich bei der Nitrierung ebenso verhält wie die nicht bromierte Verbindung.

Experimentelles.

I. Die Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäuren aus α - und β -Methylnaphthalin.

2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (Formel VI).

Zur Darstellung dieser Säure benutzten wir mit gutem Erfolge das von Graebe³ für die nichtmethylierte Säure

¹ Willstätter, Berl. Ber., 37, 1496 (1904).

² A. v. Baeyer und Villiger, Berl. Ber., 36, 2794 (1903); 37, 603, 2848 (1904).

³ A., 340, 251 (1905); noch günstigere Resultate wird man vielleicht nach dem Verfahren von Heller und Schülke (Berl. Ber., 41, 3632 [1908]) erzielen. 1-Naphthylphenylketon-2'-carbonsäure ist von Pickles und Weitzmann (Proc. chem. Soc., 20. 201 [1904]) auch nach Grignard aus α -Bromnaphthalin, Magnesium und Phthalsäureanhydrid dargestellt worden. Unsere Versuche, diese Synthese auf das reine *en*-Brom- β -methylnaphthalin von

angegebene Verfahren und brachten 30 g reines β -Methylnaphthalin vom Schmelzpunkt 32 bis 33°¹ und 25 g Phthalsäureanhydrid in 100 g Schwefelkohlenstoff mit 25 g Aluminiumchlorid zur Reaktion. Die Reinigung der Säure über das Ammoniumsalz wie bei dem unten beschriebenen Isomeren aus α -Methylnaphthalin ist wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes nicht durchführbar. Man krystallisiert sie statt dessen zweimal aus Benzol und einmal aus verdünntem Alkohol und erhält sie so in rosettenartig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191°. Gute Krystallisationsmittel sind auch Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff.

0·1765 g Substanz: 0·5066 g CO₂, 0·0839 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ O ₃
C	78·28	78·59
H	5·32	4·86

Schulze (Berl. Ber., 17, 1529 [1884]) zu übertragen, um die Stellung des Broms durch Vergleich der entstehenden Säure mit der 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure festzulegen, scheiterten an der Unmöglichkeit, das Brommethylnaphthalin in Äther in die Magnesiumverbindung zu verwandeln. Dagegen gelang das sehr leicht bei Verwendung eines unreinen Brommethylnaphthalins vom Siedepunkt 175 bis 177° (25 mm) aus einem uns von der Firma C. Weil & Co., chemische Fabrik, Lindenhof bei Mannheim, freundlichst zur Verfügung gestellten ungereinigten, nicht krystallisierenden β -Methylnaphthalin, unter Zuhilfenahme von etwas Jod und einiger Tropfen Jodbenzol. Das reine Brommethylnaphthalin konnten wir auch dann nicht mit Magnesium zur Reaktion bringen, als wir von dem unreinen Produkt und außerdem noch Jodbenzol und Jod hinzufügten. Übrigens gelang es auch nicht, das Brommethylnaphthalin aus reinem α -Methylnaphthalin in seine Magnesiumverbindung überzuführen. Die aus der Magnesiumverbindung aus dem unreinen Brom- β -methylnaphthalin erhaltene Methonaphthylphenylketon-2'-carbonsäure erwies sich als identisch mit der im Texte beschriebenen 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure. Es ist daher das Bromderivat aus unreinem β -Methylnaphthalin der Hauptsache nach, also höchstwahrscheinlich auch das Schulze'sche *en*-Brom- β -methylnaphthalin als 1-Brom-2-methylnaphthalin zu betrachten.

¹ Das reine β -Methylnaphthalin stammte von der Firma Erkner, Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie, Berlin, ist aber unseres Wissens jetzt nicht mehr im Handel zu haben.

Versetzt man die siedende ammoniakalische Lösung der Säure mit Bariumchlorid und läßt erkalten, so erhält man das Bariumsalz zunächst als Emulsion, alsbald aber in kleinen weißen Krystallen. Die Säure färbt Vitriolöl im ersten Augenblick braunrot, dann violett.

Diese vom β -Methylnaphthalin abgeleitete Säure läßt sich durch keines der üblichen Mittel (Vitriolöl, Essiganhydrid und Chlorzink, Phosphorpenoxyd, Phosphorpentachlorid¹) zu einem Anthrachinonderivat kondensieren. Vitriolöl wirkt bei höherer Temperatur lediglich sulfierend. Dieses Verhalten ist beweisend für die angenommene Konstitution der Säure.

4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (Formel V).

Wir bereiteten diese Säure aus α -Methylnaphthalin wie jene aus β -Methylnaphthalin nach dem von Graebe für Naphthoylbenzoesäure angegebenen Verfahren. 100 g α -Methylnaphthalin liefern bei genauer Befolgung dieser Vorschrift 40 bis 50 g 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure vom Schmelzpunkt 166 bis 168°, der beim Umkrystallisieren der Säure aus Benzol, dann aus Chloroform oder wässrigem Aceton auf 167 bis 169° steigt. Die Säure bildet hellgelbe große Krystalle, ist in Benzol etwa fünfmal schwerer löslich als das Rohprodukt — ähnliche Beobachtungen machte Graebe an der Naphthoylbenzoesäure — und krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol, das unter Verwitterung der Krystalle bei 110° entweicht.

Wesentlich besser wird die Ausbeute, wenn man die Säure statt durch Extraktion des phthalsäurehaltigen Rohproduktes durch Chloroform (analog Graebe) über ihr schwer lösliches und schön krystallisierendes Ammonsalz reinigt. Die Rohsäure wird zu dem Zwecke mit verdünntem Ammoniak ausgekocht. Beim Erkalten des nötigenfalls konzentrierten Filtrates scheidet sich das Ammonsalz in schönen, anscheinend rhomboedrischen Krystallen ab, während die Ammonsalze der Phthalsäure und

¹ Phosphorpentachlorid hat Graebe mit gutem Erfolge gerade zur Darstellung von »Naphthanthrachinon« verwendet. A., 340, 256 (1905).

etwa vorhandener 2-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (aus beigemengtem β -Methylnaphthalin) in Lösung bleiben. Aus 100 g α -Methylnaphthalin erhält man 90 bis 95 g zweimal aus verdünntem Ammoniak umkrystallisiertes Ammonsalz.¹

Fügt man zu der siedenden Lösung des Ammonsalzes Bariumchlorid und läßt erkalten, so krystallisiert das Bariumsalz in kleinen weißen Nadeln.

In Vitriolöl löst sich die Säure fuchsinrot.

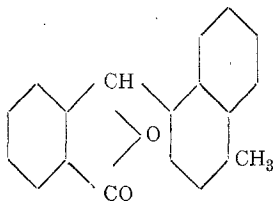
Für die Analyse wurde sie bei 110° auf konstantes Gewicht gebracht.

0·1649 g Substanz: 0·4724 g CO₂, 0·0732 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ O ₃
C	78·13	78·59
H	4·97	4·86

Lakton der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure.



Dieses erste Reduktionsprodukt der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure haben wir nach dem von F. Ullmann² für Benzhydrylcarbonsäurelakton angegebenen Verfahren dargestellt, indem wir 3 g Ammonsalz mit 24 cm³ Eisessig, 6 cm³ Wasser und 6 g granuliertem Zink 1³/₄ Stunden

¹ Nach dem Verfahren von Heller und Schülke (Berl. Ber., 41, 3632 [1908]) dürften die Ausbeuten noch besser werden.

² A., 291, 24 (1896).

am Rückflußkühler zum Sieden erhitzten, heiß filtrierten und das beim Erkalten auskrystallisierende Produkt aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisierten (Ausbeute etwa 70% der Theorie). Das reine Lakton schmilzt bei 163 bis 164°.

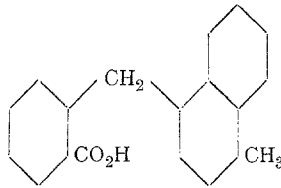
0·1506 g Substanz: 0·4579 g CO₂, 0·0725 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ O ₂
C	82·93	83·18
H	5·38	5·15

Das Lakton ist bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Ligroin, wenig löslich in den meisten anderen Mitteln, leicht in Chloroform. In der Hitze löst es sich fast überall leicht, ausgenommen Ligroin. Es ist außerordentlich beständig, selbst gegen siedende Natronlauge und siedendes Ammoniak. In Vitriolöl löst es sich orangerot.

4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure.



20 g 4-metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsaures Ammonium werden mit 300 cm³ ²/₁-n. Natronlauge und 30 g Zinkstaub 16 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und die aus dem Filtrat gefällte Säure, die ganz frei ist von 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäurelakton, aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine weiße, anscheinend rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 183 bis 184° (wiederholt aus Tetrachlorkohlenstoff). Die Ausbeute ist recht gut, auch bei Verwendung von Kalilauge an Stelle von Natronlauge, nicht aber bei Verwendung von Ammoniak.

0·1632 g Substanz: 0·4930 g CO₂, 0·0883 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ O ₂
C	82·39	82·57
H	6·09	5·84

Man erhält die Säure auch aus dem Lakton der 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäure nach dem Verfahren von F. Ullmann¹ zur Darstellung von *o*-Benzylbenzoesäure, wenn man 3 g Lakton mit 12 cm³ Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°, 4 cm³ Wasser und 0·5 g gelben Phosphor 3 Stunden am Rückflußkühler in Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt, den nach dem Erkalten mechanisch vom Phosphor getrennten Rückstand mit Sodalösung auskocht und das Filtrat durch Säure fällt.

4-Metho-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure ist in der Hitze leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Sie gibt im Gegensatz zur entsprechenden Ketonsäure ein in Wasser leicht lösliches Ammonsalz. Das Bariumsalz entsteht wie das der Ketonsäure und krystallisiert gleichfalls in kleinen weißen Nadeln. In Vitriolöl löst sich die Säure bei Zimmertemperatur schwer mit rotgelber Farbe und wird dabei zu dem von uns nicht isolierten 3-Methyl-1, 2-benzanthron-10 kondensiert.

Die unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche, ein einheitliches Nitroderivat der Säure zu erhalten, sind erfolglos geblieben.

II. 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon² (Formel I).

Die besten Resultate bei der Kondensation der 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure haben wir unter folgenden

¹ A., 291, 24 (1896).

² Betr. die Nomenklatur vgl. Scholl, Berl. Ber., 44, 1662 (1911). Nach Graebe's Nomenklatur, Berl. Ber., 27, 3066 (1894) und A., 340, 259 (1905), wäre die Verbindung zu bezeichnen als 5-Methylnaphthanthrachinon.

dem Elbs'schen Verfahren zur Darstellung des »Naphthanthrachinons«¹ nachgebildeten Bedingungen erhalten. 50 g Ammonsalz der genannten Säure werden mit konzentrierter Schwefelsäure 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 60 bis 62° erhitzt, die Lösung wird in Wasser eingetragen, vom Niederschlag abfiltriert und dieser mit Ammoniak ausgekocht. Den Rückstand (29·5 g = 66% der Theorie) krystallisiert man aus Eisessig, Benzol oder Aceton und erhält so das 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis 177°.

0·1644 g Substanz: 0·5018 g CO₂, 0·0663 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₂ O ₂
C	83·25	83·79
H	4·51	4·44

Wird 4-Metho-1-naphthylphenylketon-2-carbonsäure mit Phosphorpentachlorid allein² oder mit Phosphorpentachlorid (in Benzol) und dann mit Aluminiumchlorid³ erhitzt, so entsteht entgegen der Erwartung kein 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon, sondern ein zwar alkaliunlösliches, aber nicht küpendes Produkt vielleicht dimerer Natur, in welchem das Carboxyl der einen Molekel in die *o*-Stellung zum Methyl der anderen Molekel eingegriffen hat.

3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon ist sublimierbar. Mit verdünnter Natronlauge und wenig Natriumhydrosulfit erwärmt, gibt es eine rote Küpe, die eine allerdings nur schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

III. 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon (Formel II).

Zur Darstellung dieses hochgegliederten Ringgebildes verfährt man unter Benützung der Angaben des französischen

¹ Berl. Ber., 19, 2209 (1886); J. pr. (2), 33, 319 (1886); vgl. auch Heller und Schülke, Berl. Ber., 41, 3633 (1908).

² Vgl. Graebe, A., 340, 256 (1905).

³ Vgl. Ullmann und Zlokasoff, Berl. Ber., 38, 2117 (1905).

Patentes 355100 (B. A. S. F.)¹ für die Darstellung von Anthraflavon, wie folgt. 1 Teil 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon wird mit 15 Teilen gepulvertem Ätzkali und 17 Teilen Äthylalkohol unter Zusatz einer kleinen Menge wasserfreien Natriumacetats im offenen Gefäß im Ölbad langsam auf 160° erhitzt, dann ein Kühlrohr aufgesetzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und Luft durch die siedende Flüssigkeit geleitet, bis diese fast farblos geworden ist. Man filtriert vom Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Äther, kocht ihn 1 Stunde lang mit 300 Teilen Aceton aus und kristallisiert ihn aus siedendem Nitrobenzol. Orangerote Nadeln, unlöslich in den tiefsiedenden Mitteln, auch Eisessig, Xylol, Cumol.

Für die Analyse wurde der Farbstoff bei 200° getrocknet.

0·1125 g Substanz: 0·3439 g CO₂, 0·0433 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₃₈ H ₂₀ O ₄
C	83·37	84·42
H	4·30	3·73

Der Farbstoff gibt mit Natriumhydrosulfit und verdünnter Natronlauge eine gelbrote Küpe mit violetterm Stich, die ungebeizte Baumwolle gelb anfärbt. Beim Verhängen, rascher mit Hypochloritlösung, erhält man ein leuchtendes Gelbrot mit eigenartigem lachsroten Stiche. Die Färbungen sind gegenüber Chemikalien außerordentlich beständig, aber weniger lichtbeständig als jene mit Pyranthron.

Verschmilzt man das 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon mit Ätzkali allein bei 320 bis 340°, so entsteht ein Küpenfarbstoff, den wir nicht weiter untersucht haben, der ein schönes reines Silbergrau färbt.²

¹ Chem. Zeit., 19, 1191 (1905); vgl. auch B. A. S. F., D. R. P. 199756 (M. H. Isler); R. Bohn, Berl. Ber., 43, 1001 (1910).

² Vgl. das analoge Verhalten des 2-Methylanthrachinons, das einen graubraunen Farbstoff gibt. Literatur in der vorangehenden Fußnote.

IV. 3-Methyl-2, 9(N)-indoloanthron.

3-Methyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon (Formel VII).

Die Nitrierung des 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinons bot einige Schwierigkeiten, da weder mit Salpetersäure allein noch mit Salpeter-Schwefelsäure oder Eisessig-Salpetersäure einheitliche Verbindungen erhalten werden konnten. Das liegt zum Teile daran, daß zugleich mit der Nitrierung leicht Oxydation eintritt, unter Bildung alkalilöslicher Nitrooxykörper.

Will man eine reine Verbindung erhalten, so sind folgende in zahlreichen Versuchen festgestellte, dem Orton'schen Nitrierverfahren¹ nachgebildete Nitrierbedingungen genau einzuhalten. Man versetzt 45 cm^3 entfärbte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 bei 0° mit einer eisgekühlten Mischung von 36 cm^3 Eisessig und 9 cm^3 Essigsäureanhydrid unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, versetzt mit etwas Harnstoff und trägt nun 3 g fein gepulvertes 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon innerhalb 1 Minute ein (Temperatur 2°). Das 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon geht alsbald ohne merkliche Temperaturerhöhung in Lösung. Nach etwa 8 Minuten gießt man in Wasser ein, filtriert vom Niederschlag, wäscht diesen mit Sodalösung und Wasser und krystallisiert ihn aus Eisessig. Man erhält gelbbraune, einheitliche, auch in siedender Natronlauge unlösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 248 bis 251°.

I. 0·1123 g Substanz: 0·2938 g CO₂; 0·0398 g H₂O.

II. 0·2600 g Substanz: 9·7 cm^3 N (17·5°, 762 mm).

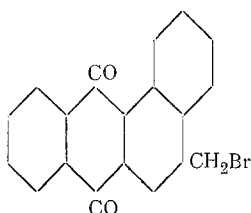
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₁ O ₄ N
C	71·35	71·92
H	3·96	3·47
N	4·40	4·42

¹ Berl. Ber., 40, 370 (1907).

Wird 3-Methyl-Bz-1-nitro-1,2-benzanthrachinon reduziert, so erhält man nicht die entsprechende Aminoverbindung. Sie entsteht wohl, aber als nicht faßbares Zwischenprodukt, denn die Aminogruppe reagiert sofort mit dem benachbarten Ketoncarbonyl unter Wasseraustritt und es resultiert das unten beschriebene 3-Methyl-2,9-(N)-indoloantron oder, da die Reduktion leicht weiter geht, dessen Dihydroderivat.

3-Bromomethyl-1,2-benzanthrachinon.



6·9 g 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon werden mit 194 cm^3 Eisessig und 6·5 cm^3 Brom nach Zusatz von etwas Jod und Eisen 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei beträchtliche Mengen Bromwasserstoff entweichen. Nach dem Erkalten scheiden sich gelbgrüne Krystalle ab, die nach nochmaliger Krystallisation aus Eisessig bei 219 bis 221° schmelzen.

0·1644 g Substanz: 0·0919 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₁ O ₂ Br
Br.....	23·79	22·78

Die Verbindung enthält das Brom in sehr loser Bindung und gibt es schon beim Behandeln mit siedendem verdünntem, methylalkoholischem Kali während 1 Minute zum größten Teil ab. Mit alkoholischem Kali bei 150 bis 170° verschmolzen, liefert sie, wie das nichtgebromte 3-Methyl-1,2-benzanthrachinon, Dibenzanthraflavon (siehe oben). Die Farbstoffbildung beginnt hier schon bei 140 bis 145°. Aus diesen zwei Umständen ist zu schließen, daß das Brom weder

in dem angegliederten Ringe¹ noch im Anthrachinonkern selbst, sondern im Methyl sitzt. Das erklärt auch den unten mitzuteilenden Verlauf der Nitrierung des Bromkörpers, wobei die Nitrogruppe an dieselbe Stelle tritt wie im nichtbromierten 3-Methyl-1, 2-dibenzanthrachinon.

Werden 0·5 g 3-Methyl-1, 2-dibenzanthrachinon mit 2·5 cm³ Brom 6 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt, so entsteht ein von uns nicht näher untersuchtes

Pentabrom-3-methyl-1, 2-dibenzanthrachinon,

das nach dem Waschen mit Bisulfitlösung und Wasser ein gelbes Pulver darstellt.

Für die Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

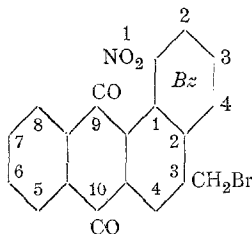
0·1404 g Substanz: 0·1991 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₇ O ₂ Br ₅
Br.....	60·34	59·96

Dieses Pentabrom-3-methyl-1, 2-benzanthrachinon gibt eine rote Küpe mit schwacher Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Durch Auswaschen und Verhängen wird die Färbung gelbbraun. Mit Kalihydrat mit oder ohne Alkohol verschmolzen, gibt es keinen anthraflavonartigen Farbstoff wie die Monobromverbindung, sondern eine alkalilösliche Carbonsäure, woraus zu schließen ist, daß es die Gruppe —CBr₃ enthält.

3-Bromomethyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon.



Die Nitrierung des 3-Bromomethyl-1, 2-benzanthrachinons wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der nicht-

¹ Halogensubstituierte Naphthaline sind bekanntlich gegen siedendes alkoholisches Kali beständig.

bromierten Verbindung. In eine bei 0° bereitete Mischung von 7·5 cm^3 entfärbter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 mit 6 cm^3 Eisessig, 1·5 cm^3 Essigsäureanhydrid und etwas Harnstoff trägt man 0·5 g 3-Bromomethyl-1, 2-benzanthrachinon ein und stellt, da bei 0° nur teilweise Lösung erfolgt, etwa 45 Minuten bei Zimmertemperatur (18°) hin, wonach alles in Lösung gegangen ist. Der durch Wasser gefällte gelbe, in Natronlauge unlösliche Niederschlag wird aus Eisessig kristallisiert. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung und vorheriger Sinterung von 215 bis 225°.

0·1330 g Substanz: 0·0633 g Ag Br.

0·2106 g Substanz: 6·8 cm^3 N. (22°, 762 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{10}O_4NBr$
N	3·74	3·54
Br	20·12	20·19

Bei der Reduktion verhält sich die Verbindung wie das 3-Methyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon, d. h. sie liefert ein Derivat des 2, 9(N)-Indoloanthrons, sie muß also die Nitrogruppe, beziehungsweise den Stickstoff wie die letztgenannten in Stellung Bz-1 enthalten (vgl. den theoretischen Teil).

3-Methyl-O, N-dihydro-2, 9(N)-indoloanthron (Formel IX).

1 g 3-Methyl-Bz-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon und 5 g Phenylhydrazin werden in einem mit Steigrohr versehenen kleinen Kolben 5 bis 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Die schon bei 75° einsetzende Reaktion vollzieht sich unter Entwicklung von Ammoniak und wahrscheinlich von Stickstoff. Man gießt die erkaltete Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure, filtriert vom grünen Niederschlag ab und wäscht diesen mit Wasser aus. In kristallinem Zustande konnte die Verbindung nicht erhalten werden. Für die Analyse wurde daher das Rohprodukt nach dem Trocknen im Vakuum benutzt.

0·1586 g Substanz: 0·4850 g CO₂, 0·0757 g H₂O.

0·1439 g Substanz: 6·3 cm³ N (18·5°, 766 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₃ ON
C	83·40	84·09
H	5·34	4·83
N	5·17	5·18

Die Verbindung löst sich in der Kälte wenig in Alkohol ziemlich leicht in Äther, in der Hitze leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz. Die Fluoreszenz dieser Lösungen weist darauf hin, daß die Verbindung jedenfalls zum Teil in der Amidophenolform darin enthalten ist.¹ Die Verschiedenheit in der Farbe der reinen Verbindung (grün) und ihrer Lösungen (braun) dürfte auf die Bildung loser Additionsprodukte mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sein.

In verdünnter Salzsäure löst sie sich schwer mit roter Farbe, in Natronlauge mit brauner Farbe und wird in dieser Lösung an der Luft leicht zu dem im folgenden beschriebenen braunen 3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloanthron oxydiert. Diese Oxydation vollzieht sich auch, aber sehr langsam an der freien trockenen Verbindung.

Die braune alkalische Lösung zeigt die Eigenschaften einer schwachen Farbstoffküpe. Sie färbt ungebeizte Baumwolle braun, das beim Auswaschen in olivgrün (Hydrolyse), beim Verhängen in Violettbraun übergeht (Oxydation).

3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloanthron (Formel VIII).

Leitet man durch die braune Lösung der vorstehend beschriebenen Dihydroverbindung Luft, so wird die Lösung entfärbt und es entsteht ein violettbrauner Niederschlag, der, ausgewaschen und getrocknet, unter dem Mikroskop krystallines

¹ Vgl. das Fluoreszenzverhalten der Lösungen von Anthrahydrochinon und Oxanthron. K. H. Meyer, A., 379, 37 (1911).

Aussehen zeigt. Der Körper löst sich in den meisten organischen Mitteln schwer mit brauner Farbe ohne Fluoreszenz, läßt sich aber nicht umkrystallisieren, da er sich zu leicht polymerisiert. Er wurde daher gleichfalls als Rohprodukt, nach dem Trocknen bei 120°, analysiert. Bei gewöhnlicher Temperatur hält er selbst im Vakuum hartnäckig Wasser zurück.

0·1463 g Substanz: 0·4518 g CO₂, 0·0609 g H₂O.

0·1517 g Substanz: 7·0 cm³ N (21°, 757 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₁ ON
C	84·23	84·72
H	4·66	4·12
N	5·34	5·22

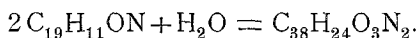
Die Verbindung ist bei 360° noch nicht geschmolzen, wird aber wahrscheinlich schon weit unterhalb dieser Temperatur polymerisiert.

Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft ist ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Sie reagiert damit im Gegensatz zu Anthrachinon und seinen sonstigen Derivaten sofort bei gewöhnlicher Temperatur wie Benzochinon unter heftiger Entwicklung von Stickstoff und wird zu 3-Methyl-*O,N*-dihydro-2,9(*N*)-indoloanthron reduziert, das beim Eingießen der phenylhydrazinischen Lösung in verdünnte Essigsäure als grüner Niederschlag ausfällt. Sie wirkt ferner oxydierend auf kalte schweflige Säure (rasch) und auf kalte Jodwasserstoffsäure (langsam), bläut aber Guajak-Harzlösung nicht. Dagegen färbt sie eine alkoholische Hämatoxylinlösung langsam schwach rot, etwa wie *o*-Naphthochinon. Das angeführte Dihydroderivat erhält man am einfachsten, wenn man die Verbindung mit Natriumhydrosulfit alkalisch reduziert; es entsteht die oben erwähnte braune Küpe mit den angegebenen färbereichen Eigenschaften. Durch Eintragen dieser Küpe in verdünnte Essigsäure erhält man gleichfalls die grünen Flocken des 3-Methyl-*O,N*-dihydro-2,9(*N*)-indoloanthrons.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das 3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloantron ferner gegenüber gewissen (wasserhaltigen) Lösungsmitteln, wie Eisessig, Äthyl- und Amylalkohol. Es gibt damit braunrote Lösungen, die nach kurzem Erhitzen hellbraun bis fast farblos werden, indem sie gleichzeitig einen schwarzen Niederschlag ausscheiden. Diese schwarze Verbindung ist ein

Polymerisationsprodukt $C_{38}H_{24}O_3N_2$,

entstanden nach der Gleichung



Zu seiner Darstellung erhitzt man am besten 1 Teil 3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloantron mit 50 Teilen Eisessig eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden, läßt erkalten, filtriert und trocknet bei 130°.

0·1567 g Substanz: 0·4703 g CO₂, 0·0613 g H₂O.

0·1597 g Substanz: 0·4774 g CO₂, 0·0619 g H₂O.

0·1483 g Substanz: 6·59 cm³ N (18·5°, 753 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{38}H_{24}O_3N_2$
	I	II	
C	81·85	81·53	81·98
H	4·38	4·34	4·35
N	5·44	—	5·04

Das Polymerisationsprodukt verhält sich Reagenzien gegenüber wie das Monomere und erinnert in dieser Hinsicht an die Polymerisationsprodukte der nicht *N*-phenylierten Fuchsonimine. So reagiert es mit Phenylhydrazin und mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge mit derselben Leichtigkeit und in derselben Weise wie 3-Methyl-2, 9(*N*)-indoloantron.

Dunkle, fast schwarze Produkte, die nach ihrem Verhalten den verstehend beschriebenen Verbindungen der Methylindoloantronreihe wahrscheinlich nahe stehen, erhält man aus 3-Methyl-*Bz*-1-nitro-1, 2-benzanthrachinon durch Erhitzen mit

den für die Reduktion von Nitroanthrachinonen üblichen Reduktionsmitteln, wie Schwefelnatrium und Schwefelammon, ferner durch Elektroreduktion in saurer Lösung bei 95 bis 100° nach der Vorschrift von Möller¹ oder durch Erhitzen mit Ammoniak auf 120 bis 130° und 195°.²

Produkte derselben Art entstehen auch aus 3-Bromomethyl-*Bz*-1-nitro-1,2-benzanthrachinon mit Natrium- und Ammoniumsulfid.

¹ Z. f. Elektrochem., 7, 741, 797 (1900 bis 1901).

² v. Perger, J. p. (2), 19, 211 (1879).
