

Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid

(II. Mitteilung)

von

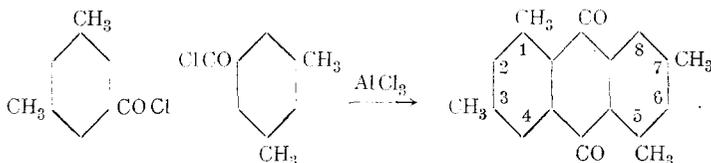
Chr. Seer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1911.)

Beim trockenen Erhitzen von alkylierten Benzoylchloriden mit Aluminiumchlorid können, wie ich früher mitgeteilt habe,¹ alkylierte Anthrachinone entstehen.

Als erstes Beispiel dieser Reaktion wurde die Darstellung von 2,6-Dimethylanthrachinon aus *m*-Toluylsäurechlorid beschrieben. Die Ausbeute an reinem 2,6-Dimethylanthrachinon ließ bei dieser Synthese zu wünschen übrig, da nebenbei auch etwas 1,7- und 1,5-Dimethylanthrachinon entsteht.

Um diesen Übelstand der Bildung von Isomeren auszuschließen, habe ich bei der weiteren Verfolgung der neuen Reaktion als zweites Beispiel das Mesitylsäurechlorid gewählt, welches nur in einem Sinne, und zwar zum 1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon kondensiert werden kann:



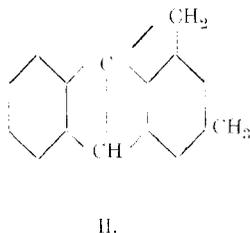
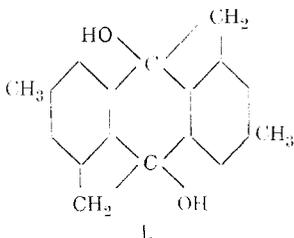
Mesitylsäurechlorid reagiert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf 115 bis 120° unter lebhafter Chlorwasser-

¹ I. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 32, 143 (1911).

stoffentwicklung. Man erhält, nachdem das Aluminium und eine geringe Menge eines in Alkali löslichen organischen Nebenproduktes entfernt ist, einen aus Benzol in schönen Blättchen krystallisierenden Körper, der durch den Zusammentritt zweier Molekeln Mesitylsäurechlorid unter Abspaltung von zwei Mol Chlorwasserstoff entstanden ist und demnach die empirische Zusammensetzung eines Tetramethylanthrachinons haben muß. Dieser Körper zeigt aber ein von fast allen bekannten einfachen Anthrachinonderivaten abweichendes Verhalten gegen alkalische Reduktionsmittel, er wird nämlich weder durch alkalisches Natriumhydrosulfit noch durch Zinkstaub und Natronlauge angegriffen.¹

Es erschien deshalb nötig, die Struktur dieses Körpers durch genaue Untersuchung und Darstellung einiger Derivate einwandfrei festzulegen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, deren Ergebnis die monomolekulare Formel bestätigte. Demnach war, falls man dem Körper auf Grund seines Verhaltens gegen alkalische Reduktionsmittel die Anthrachinonformel absprechen wollte und Formulierungen von ganz analogiöser Natur ausgeschlossen wurden, nur noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß bei seiner Bildung ein Ringschluß zwischen zwei Methylgruppen und den orthoständigen Carbonylen stattgefunden habe (Formel I), ähnlich wie es von Elbs² bei dem von ihm beschriebenen Dimethylanthracylen (Formel II) angenommen wird.



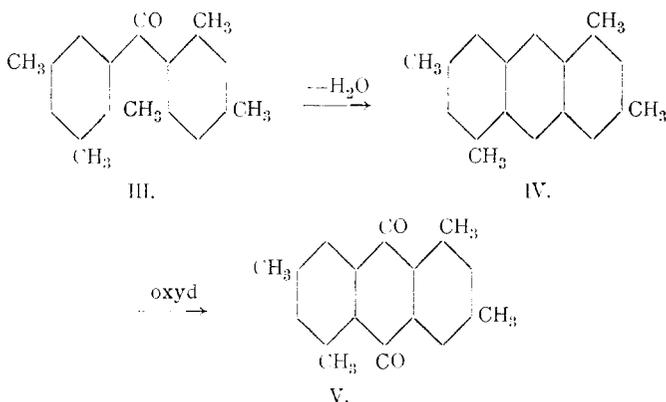
¹ Eine gleiche Beständigkeit gegen alkalische Reduktionsmittel zeigt das von Seer und Weitzenböck (Monatshefte für Chemie, 31, 379 [1910]) beschriebene 1,5-Dibenzylaminoanthrachinon. Über weitere Anthrachinonderivate von ähnlichem Verhalten werde ich später Mitteilung machen.

² J. pr. Ch. (2), 41, 18 (1890).

Gegen diese Formel spricht aber einmal das Verhalten des Körpers gegen Acylierungsmittel (Acetyl- und Benzoylchlorid) und Phosphorpentachlorid, von denen er nicht angegriffen wird, und zweitens der Umstand, daß bei der Zinkstaubdestillation nicht, wie man erwarten sollte, ein Tetramethylantracylen entsteht, sondern ein Tetramethylanthracen.

Daß die Verbindung das Anthrachinonskelett enthält, wird dadurch bewiesen, daß sie bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure im Rohr fast quantitativ in eine Anthrachinontetracarbonsäure übergeführt wird. Diese Säure löst sich in sehr verdünnter Natronlauge mit schwachgelber Farbe, die auf Zusatz von Natriumhydrosulfit augenblicklich in ein intensives Rotviolett umschlägt; sie zeigt also die bekannte Anthrachinonreaktion.

Obwohl man nach dem geschilderten Verhalten der Substanz mit ziemlicher Sicherheit annehmen konnte, daß trotz Ausbleibens der Hydrosulfitreaktion tatsächlich ein Tetramethylanthrachinon von normaler Struktur vorliege, habe ich trotzdem noch eine zweite Synthese des 1, 3, 5, 7-Tetramethylanthrachinons ausgeführt. Es wurde hierbei der folgende, zuerst von Elbs¹ angegebene und von Seer und Stanka² mit gutem Erfolge zur Synthese von 2, 6-Dimethylanthrachinon benutzte Weg über das Benzophenonderivat eingeschlagen, im vorliegenden Falle also über das *m*-Xylylmesitylketon:



¹ J. pr. Ch. (2), 41, 1 (1890).

² Monatshefte für Chemie, 32, 148 (1911).

m-Xylylmesitylketon (Mesitylmesitylen, Formel III) wird bei längerem Kochen zum größten Teile völlig zersetzt.¹ Durch Destillation der verkohlten Masse wurde jedoch eine kleine Menge eines gelben Destillates erhalten, das, ohne weitere Reinigung mit Eisessig und Chromsäure oxydiert, einen Körper lieferte, welcher nach Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem aus Mesitylensäurechlorid und Aluminiumchlorid erhaltenen identisch war. Auch dieses Produkt verhielt sich gegen alkalische Reduktionsmittel völlig indifferent. Da bei dieser Synthese keine Kondensationsmittel angewendet wurden, welchen eine umlagernde Wirkung auf H-Atome zugeschrieben wird (vgl. Formel I), ist dem Körper zweifellos die Struktur eines normalen Tetramethylanthrachinons (Formel V) zu erteilen. Die Beständigkeit der Carbonylgruppen gegen alkalische Reduktionsmittel muß daher auf sterische Hinderung, bedingt durch die benachbarten Methylgruppen, zurückgeführt werden.

Dewar und Jones² erhielten durch Einwirkung von Nickelcarbonyl auf *m*-Xylol ein Tetramethylantracen vom Schmelzpunkt 280°, welches sich als identisch erwies mit dem von Anschütz³ aus *m*-Xylol, Acetylentetrabromid und Aluminiumchlorid dargestellten. Dem Kohlenwasserstoff entspricht ein Chinon vom Schmelzpunkt 228 bis 230°. Sie nehmen an, daß die Methylgruppen in 2, 4, 6, 8-, d. i. = 1, 3, 5, 7-Stellung stehen. Dieses Tetramethylanthrachinon ist jedoch von dem oben beschriebenen 1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon (Schmelzpunkt 235°) verschieden und kann daher die Methylgruppen nur in 1, 3, 6, 8-Stellung haben, da andere Bildungsmöglichkeiten aus *m*-Xylol nicht bestehen.⁴ Diese letztere Formel wird von Dewar und Jones aus demselben Grunde einem von

¹ Nach dem Vorbilde von Elbs (l. c.) wurde die Kondensation auch mit dem *m*-Xylylmesitylcarbinol (Pentamethylbenzhydrol von Weiler, Ber. 33. 344 [1908]) versucht, ohne jedoch ein besseres Resultat zu erzielen.

² J. chem. Soc., 85, 212 (1904).

³ A., 235, 174 (1886).

⁴ Die Gründe, welche gegen die Erklärung von Dewar und Jones für die Bildung alkylierter Anthracene durch Einwirkung von Nickelcarbonyl auf Benzolhomologe sprechen, sind in der I. Mitteilung (l. c.) ausführlich dargelegt; es sei deshalb hier nur darauf verwiesen.

Friedel und Crafts¹ durch Einwirkung von Methylenechlorid auf *m*-Xylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltenen Tetramethylantracen zugeschrieben, das also, nachdem die Ansichten von Dewar und Jones widerlegt sind, mit dem von mir dargestellten identisch sein müßte. Tatsächlich stimmen die Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe ziemlich überein. Friedel und Crafts geben für ihr Tetramethylantracen den Schmelzpunkt 162 bis 163° an, während der durch Zinkstaubdestillation meines 1,3,5,7-Tetramethylantrachinons erhaltene Kohlenwasserstoff bei 163 bis 164° schmilzt. Über den Schmelzpunkt des Chinons finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. In der Originalarbeit von Friedel und Crafts ist er mit 206°, in der Abhandlung von Dewar und Jones, welche scheinbar die Versuche von Friedel und Crafts wiederholt haben, mit 235° angegeben. Der letztere Schmelzpunkt würde mit dem von mir für 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon gefundenen übereinstimmen.

Aus folgenden Gründen glaube ich annehmen zu dürfen, daß Friedel und Crafts ihren Körper nicht ganz rein erhielten:

1. Dewar und Jones fanden den Schmelzpunkt des Chinons um 29° höher als Friedel und Crafts.

2. Die von Friedel und Crafts für den Kohlenwasserstoff und das Chinon angeführten Analysen zeigen sehr schwankende Werte.

3. Bei Wiederholung der Versuche von Friedel und Crafts erhielt ich einen sehr schön krystallisierenden Körper, dessen Schmelzpunkt jedoch erst nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisieren bei 161 bis 163° lag. Der Mischschmelzpunkt dieses Produktes mit dem durch Zinkstaubdestillation des Chinons erhaltenen reinen 1,3,5,7-Tetramethylantracen war unscharf; ebenso der Mischschmelzpunkt der beiden Pikrate.

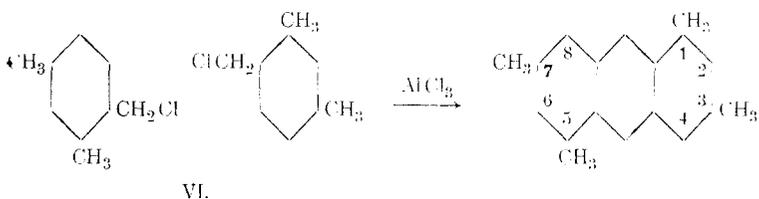
4. Als ich die Versuchsbedingungen von Friedel und Crafts in der Weise abänderte, daß ich das Reaktionsgemisch zunächst einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überließ und erst dann einige Stunden erhitzte, fand ich

¹ A. Chim. et Phys. [VI], 11, 268 (1887).

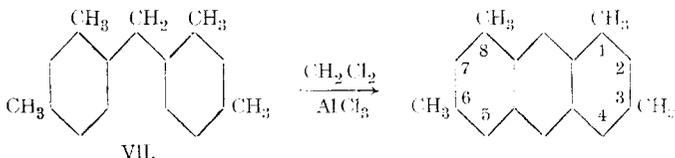
neben dem unter 3 erwähnten Produkte eine geringe Menge eines in Alkohol bedeutend schwerer löslichen Körpers, dessen Schmelzpunkt etwa bei 281 bis 283° lag. Dieser dürfte wahrscheinlich mit dem Tetramethylantracen von Dewar-Jones und Anschütz (Schmelzpunkt 280°) identisch sein.

Ich schließe daraus, daß der Kohlenwasserstoff von Friedel und Crafts, abgesehen von möglichen Verunreinigungen, der Hauptmenge nach ein 1, 3, 5, 7-Tetramethylantracen ist, dem aber geringe Mengen von 1, 3, 6, 8-Tetramethylantracen beigemischt sind. Die Bildung dieser beiden Isomeren aus *m*-Xylol und Methylenchlorid kann man sich folgendermaßen vorstellen:

Erstens könnte zunächst 2, 4-Dimethylbenzylchlorid (VI) entstehen, welches dann mit sich selbst weiter reagiert und 1, 3, 5, 7-Tetramethylantracen liefert:



Zweitens könnte man als Zwischenglied *m*-Dixylylmethan (VII) annehmen, das durch weitere Kondensation mit Methylenchlorid und gleichzeitiger Oxydation in 1, 3, 6, 8-Tetramethylantracen übergeht:



Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 161 bis 163° mit Chromsäure und Eisessig erhielt ich einen Körper, der mit alkalischem Hydrosulfit keine gefärbte Lösung gab, also auch in dieser Eigenschaft mit meinem 1, 3, 5, 7-Tetramethylanthrachinon übereinstimmte. Leider war

die mir zur Verfügung stehende Menge des Chinons so gering, daß ich eine Reinigung nicht mehr damit vornehmen konnte.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Egon Ehrenzweig.)

1, 3, 5, 7-Tetramethylantrachinon aus Mesitylsäurechlorid.

120 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid werden in 30 g Mesitylsäurechlorid¹ schnell eingetragen. Das Gefäß wird gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und in ein auf 80° vorgewärmtes Ölbad eingeführt. Die Temperatur des Bades wird im Verlaufe von zwei Stunden auf 115 bis 120° gesteigert und weiter 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Die Reaktion beginnt schon in der Kälte unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung, wobei der Kolbeninhalt eine braunrote Farbe annimmt. Das Aluminiumchlorid löst sich zunächst auf, und es bildet zum Schlusse eine dicke, schwarze Schmiere, die beim Erkalten zu einer steinharten Masse erstarrt.

Die erkaltete Reaktionsmasse wird vorsichtig mit Wasser versetzt und zur vollständigen Zersetzung der Aluminiumchloriddoppelverbindung in Gegenwart von viel Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei ein als Nebenprodukt entstandener Farbstoff mit roter Farbe in Lösung geht. Der in verdünnter Natronlauge ungelöste violette Körper wird zweimal aus Benzol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt dann bei 232° und wird durch weiteres Umkrystallisieren aus Benzol nicht mehr verändert. Die Krystalle sind von Spuren eines beigemengten Farbstoffes, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol — auch unter Verwendung von Tierkohle — nicht entfernt werden können, violett gefärbt. Unterwirft man die

¹ Fittig, A., 147. 46 (1868); M. Weiler, Berl. Ber., 32, 1910 (1899).

violetten Krystalle der Sublimation, so erhält man gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 235° schmelzen.

Das 1, 3, 5, 7-Tetramethylanthrachinon ist sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und ziemlich leicht in Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schöner dunkelroter Farbe. Mit Zinkstaub und Alkali tritt keine Reduktion zum entsprechenden Anthrahydrochinon ein, ebensowenig mit alkalischem Hydrosulfit.

Analyse der zweimal aus Benzol krystallisierten Substanz:

0·1237 g Substanz: 0·3688 g CO_2 , 0·0666 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$
C	81·31	81·78
H	6·02	6·10

Analyse der sublimierten Substanz:

0·1143 g Substanz: 0·3441 g CO_2 , 0·0650 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$
C	82·10	81·78
H	6·36	6·10

Molekulargewichtsbestimmung der zweimal aus Benzol krystallisierten Substanz:

- I. 0·2817 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 32·9 g Benzol um $0\cdot09^{\circ}$.
- II. 0·2353 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 32·9 g Benzol um $0\cdot07^{\circ}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$
	I.	II.	
M	247	265	264

1, 3, 5, 7-Tetramethylantrachinon aus *m*-Xylylmesitylketon.

Reines, aus Alkohol umkrystallisiertes *m*-Xylylmesitylketon¹ wird in einem kleinen Kölbchen etwa 6 Tage lang zu gelindem Sieden erhitzt. Das Kölbchen ist mit einem U-förmig gebogenen Glasrohr versehen, in welchem sich das bei der Kondensation gebildete Wasser verdichtet. Dieses wird von Zeit zu Zeit mit Fließpapier entfernt, um das Ende der Reaktion feststellen zu können. Nachdem eine Wasserabspaltung nicht mehr zu beobachten ist, wird das Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen. Hierbei geht eine oberhalb 360° siedende gelbrote Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit erstarrt. Das auf diese Weise erhaltene rohe Tetramethylantracen wird in Eisessig gelöst und die Lösung mit der berechneten Menge Chromsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Eingießen der Lösung in Wasser scheidet sich das gebildete Tetramethylantrachinon in hellgelben voluminösen Flocken aus. Diese werden abfiltriert und auf dem Filter zur Entfernung etwa entstandener Carbonsäure mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol erhält man einen gelben Körper, dessen Schmelzpunkt bei 232 bis 233° liegt. Ein Gemisch des Körpers mit reinem 1, 3, 5, 7-Tetramethylantrachinon aus Mesitylensäurechlorid schmilzt bei 231 bis 233°. Nach dem Schmelzpunkt als auch nach seinem übrigen Verhalten ist dieses Tetramethylantrachinon mit dem früher beschriebenen aus Mesitylensäurechlorid dargestellten identisch. Die Ausbeute betrug 3% der Theorie, auf Xylylmesitylketon berechnet.

0.1110 g Substanz: 0.3320 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₂
C	81.57	81.78
H	6.21	6.10

¹ Dargestellt nach M. Weiler, Ber., 32, 1910 (1899).

1, 3, 5, 7-Tetramethylantracen.

3 g 1, 3, 5, 7-Tetramethylanthrachinon wurden der Zinkstaubdestillation unterworfen. Das Destillat wurde zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das 1, 3, 5, 7-Tetramethylantracen krystallisierte in gelblichweißen Blättchen aus, die bei 155 bis 157° schmolzen. Die Ausbeute betrug 10 bis 15% der Theorie.

0·1378 g Substanz: 0·4638 g CO₂, 0·0960 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈
C	91·69	92·25
H	7·79	7·75

Zur vollständigen Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff in das Pikrat übergeführt. Durch Zusatz einer heißgesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer ebensolchen Lösung des Anthracens erhält man eine tiefrote Flüssigkeit, die rasch eine braunrote Krystallmasse von sammetartigem Aussehen ausscheidet. Das Pikrat wurde aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, unter Zusatz von wenigen Tropfen Pikrinsäurelösung umkrystallisiert. Das Pikrat schmilzt bei 189 bis 190°. Die Pikrinsäureverbindung wurde mit Ammoniak zersetzt und der Kohlenwasserstoff nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 163 bis 164°.

0·1162 g Substanz: 0·3930 g CO₂, 0·0798 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈
C	92·25	92·26
H	7·68	7·75

Anthrachinon-1, 3, 5, 7-tetracarbonsäure.

3 g amorphes 1, 3, 5, 7-Tetramethylanthrachinon werden im Einschmelzrohr mit 20 bis 25 cm³ Salpetersäure (spezifi-

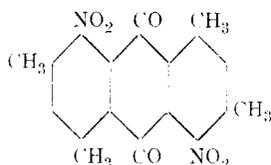
sches Gewicht 1:1) 12 Stunden auf 190° und hierauf ebenso lange auf 210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine schwachgelbe pulvrige Masse, wird in Ammoniak gelöst und die gebildete Säure nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 90% der Theorie. Die Anthrachinon-1, 3, 5, 7-tetracarbonsäure krystallisiert nicht aus organischen Lösungsmitteln. Ebenso waren Versuche, das Ammonium-, Calcium-, Kupfer-, Silber- oder Bleisalz der Säure zur Krystallisation zu bringen, ohne Erfolg. Die schwachgelbe Lösung des Natriumsalzes wird auf Zusatz von alkalischem Hydrosulfit intensiv rotviolett. Der Schmelzpunkt der amorphen Substanz liegt oberhalb 300° .

0·1106 g Substanz: 0·2285 g CO_2 , 0·0201 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{10}$
C	56·34	56·25
H	2·03	2·10

4, 8-Dinitro-1, 3, 5, 7-tetramethylantrachinon.



3 g Tetramethylantrachinon werden in 210 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die berechnete Menge (2 Mol = 1·72 g) fein gepulvertes Kaliumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Es fällt sofort ein orangegelber Nitrokörper aus. Nach 24stündigem Stehen wird zur Beendigung der Reaktion 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wird der Kolbeninhalt in kaltes Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und auf dem Filter bis zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen.

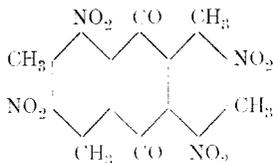
Der Nitrokörper krystallisiert aus Eisessig, in dem er schwer löslich ist, in graubraunen Nadelchen vom Schmelzpunkt 296° .

0·09135 g Substanz: 6·5 cm^3 N (22°, 728 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_6N_2$
N	7·89	7·91

2, 4, 6, 8-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetramethylantrachinon.



Den Tetranitrokörper erhält man bei Anwendung eines großen Überschusses an Salpeter. Die Lösung von einem Teile Tetramethylantrachinon in konzentrierter Schwefelsäure wird mit drei Teilen Salpeter versetzt und nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 2 Stunden auf dem Wasserbad und schließlich 8 Stunden bei 160° erwärmt. Beim Eintragen der Lösung in kaltes Wasser scheidet sich der Tetranitrokörper als ein voluminöser gelblichweißer Niederschlag aus. Das Rohprodukt gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine schwache Rotfärbung, die jedoch nur durch etwas beigemengte Carbonsäure bedingt ist. Die Säure muß vor dem Umkrystallisieren mit verdünntem Alkali oder Ammoniak entfernt werden. 2, 4, 6, 8-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetramethylantrachinon löst sich noch schwerer in Eisessig als der Dinitrokörper und krystallisiert aus dieser Lösung in gelben mikroskopischen Blättchen.

0·0946 g Substanz: 10·5 cm^3 N (21°, 736 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_{10}N_4$
N	12·48	12·61