

# Untersuchungen in der Reihe der Methyl- 1, 2-benzanthrachinone

(II. Mitteilung)<sup>1</sup>

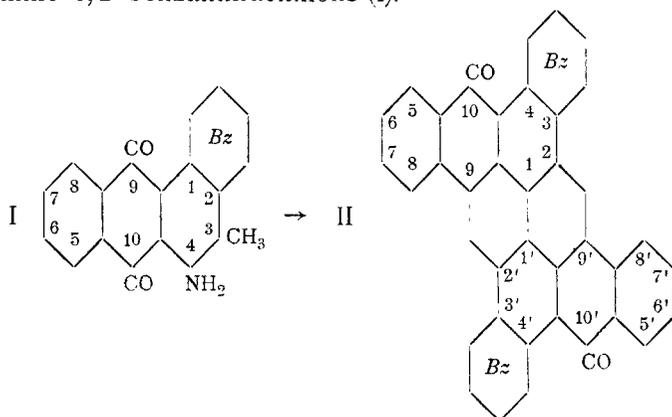
von

**Roland Scholl** und **Walther Neuberger**.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1912.)

Die Dibenzpyranthrone, entsprechend der Angliederungsmöglichkeit der aufgepfropften Benzolkerne an verschiedenen Stellen der Anthrachinonkerne in mehreren Isomeren denkbar, sind wiederholt das Ziel synthetischer Versuche gewesen. Die ersten Anläufe dieser Art wurden von Scholl und Tritsch (a. a. O.) unternommen, in der Absicht, das 3, 4, 3', 4'-Dibenzpyranthron (II)<sup>2</sup> nach dem für das Pyranthron selbst ausgearbeiteten Verfahren<sup>3</sup> darzustellen, scheiterten aber an der Unmöglichkeit der Beschaffung des hierfür erforderlichen 3-Methyl-4-amino-1, 2-benzanthrachinons (I).

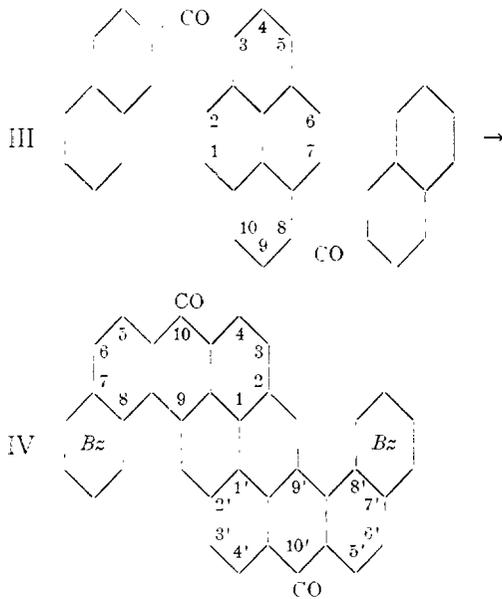


<sup>1</sup> I. Mitteilung Scholl, Tritsch, Monatshefte für Chemie, 32, 997 (1911).

<sup>2</sup> Zur Nomenklatur siehe Scholl, Berl. Ber., 44, 1662 (1911); Monatshefte für Chemie, 32, 1043 (1911).

<sup>3</sup> Scholl, Berl. Ber., 43, 346 (1910).

Glücklicher waren Scholl und Seer,<sup>1</sup> denen es im Verlauf ihrer Versuche über die katalytische Abspaltung von Wasserstoff aus aromatischen Kernen und den Aufbau kondensierter Systeme durch Aluminiumchlorid gelungen ist, durch Verbacken sowohl von 3,8-Di- $\alpha$ -naphtoylpyren als auch von 3,8-Di- $\beta$ -naphtoylpyren (III) Dibenzpyranthronen zu synthetisieren — im zweiten Falle das 7,8,7',8'-Dibenzpyranthron (IV) —, die aus blauer Küpe bedeutend rötliche Färbungen erzeugten als Pyranthron.



Wir haben die Versuche von Scholl und Tritsch zunächst mit dem Ziele, die Synthese des 3-Methyl-4-amino-1,2-benzanthrachinons (I) auf bisher unversuchten Wegen zu bewerkstelligen, wieder aufgenommen. Der erste Vorstoß erfolgte in Anlehnung an die von Kunkell<sup>2</sup> und von Döbner<sup>3</sup> mit der Einführung von Säureresten in den Kern von Acetanilid und Phtalanil gemachten Erfahrungen, mit dem von Fries

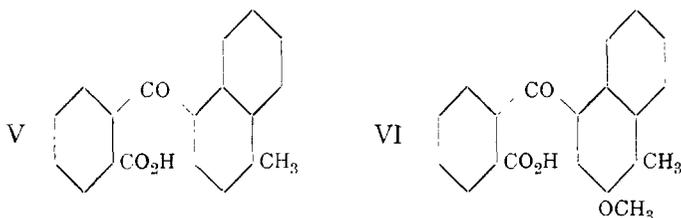
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 1 (1912).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 33, 2641 (1900).

<sup>3</sup> Annalen, 210, 267 (1881).

und Hübner aufgefundenen 1-Methyl-2-aminonaphthalin, beziehungsweise den Acetyl- und Phthaloylderivaten dieser Base. Leider haben sich diese Verbindungen weder der Kernkondensation mit Phtalsäureanhydrid noch mit dem von uns zu diesem Zwecke neu dargestellten *o*-Cyanbenzoylchlorid zugänglich erwiesen (Versuchsreihe *A*).

Der zweite Vorstoß (Versuchsreihe *B* und *C*) knüpft an die von Scholl und Tritsch (a. a. O.) gemachte Mitteilung an, daß aus 1-Methylnaphthalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid eine Phthaloylsäure von der Konstitution der 4-Metho-1-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure (V) entsteht. Auf Grund dieser Tatsache durfte man mit der Möglichkeit rechnen, daß der Phtalsäurerest beim Eintritt in das 1-Methyl-2-methoxynaphthalin gleichfalls die *para*-Stellung zum Methyl aufsuchen, mithin die 4-Metho-3-methoxy-1-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure (VI) entstehen werde,

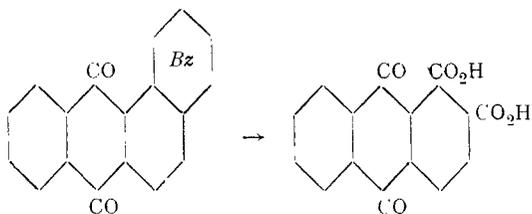


deren Umwandlung in 3-Methyl-4-amino-1,2-benzanthrachinon (I) voraussichtlich keinen ernsteren Schwierigkeiten begegnet wäre.

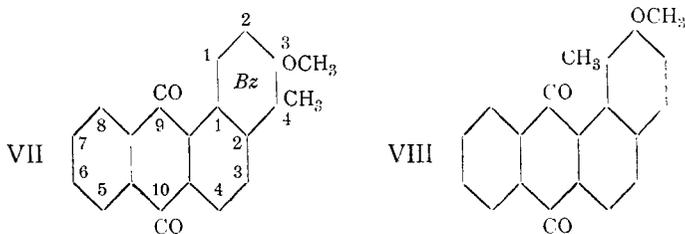
Für die Entscheidung der Frage, ob die Phthaloylsäure aus 1-Methyl-2-methoxynaphthalin wirklich, wie vermutet, nach Formel VI konstituiert sei oder nicht, kamen in Betracht entweder der Abbau zu bekannten Verbindungen oder der Aufbau zum unbekanntem 3,4,3',4'-Dibenzpyranthron (II). In der Voraussicht, daß der erste Weg kaum geringere Schwierigkeiten bieten werde wie der Weg der Synthese, dieser aber im günstigen Falle zugleich dem Hauptziele der ganzen Arbeit entgegenführte, haben wir nicht gezögert, diesen Weg der Synthese zu beschreiten. Das Ergebnis war, daß an unserer Phthaloylsäure zwar alle, unter der Voraussetzung der Richtigkeit

der Formel VI, für die Synthese des Farbstoffes erforderlichen Umwandlungen<sup>1</sup> haben durchgeführt werden können, bis auf die letzte Vorstufe, daß sich diese aber nicht zum Farbstoff hat kondensieren lassen. Damit war die Formel VI für die Phtaloylsäure hinfällig geworden.

Zu demselben Schlusse führte bald darauf ein anderer Weg. Mittlerweile waren nämlich die Bedingungen aufgefunden worden, unter denen 1,2-Benzanthrachinon (sogenanntes Naphtanthrachinon) zu Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure abgebaut werden kann.<sup>2</sup>



Als daraufhin das aus unserer Phtaloylsäure (aus 1-Methyl-2-methoxynaphtalin) hervorgegangene Methylmethoxybenzanthrachinon denselben Oxydationsbedingungen unterworfen wurde, wobei wir uns der dankenswerten Unterstützung des Herrn Dr. Julius Potschiwauscheg zu erfreuen hatten, entstand gleichfalls Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure. Damit war bewiesen, daß das genannte Methylmethoxybenzanthrachinon nur entsprechend einer der Formeln



konstituiert sein könne. Also konnte auch bei der Entstehung der »Phtaloylsäure« der Phtalsäurerest, entgegen der ursprüng-

<sup>1</sup> Vgl. die Pyranthronsynthese von Scholl, Berl. Ber., 43, 346 (1910).

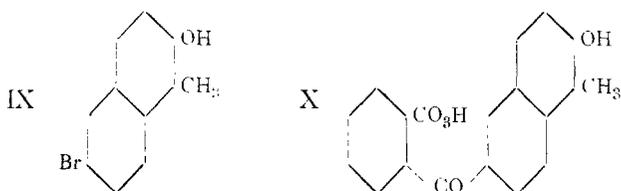
<sup>2</sup> Scholl, Schwinger, Berl. Ber., 44, 2992 (1911).

lichen Annahme in Formel VI, nur in den nicht substituierten Kern des Naphtalins getreten sein, wofür a priori alle vier Stellen dieses Kernes in Frage kamen.

Die Entscheidung zwischen diesen vier Möglichkeiten wurde auf folgendem Wege getroffen. Wir konnten feststellen, daß aus 1-Methyl-2-oxynaphtalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid dieselbe Methyloxynaphtalinphtaloylsäure entsteht wie bei der Entalkylierung der »Phtaloylsäure« aus 1-Methyl-2-methoxynaphtalin. Der Phtalsäurerest muß also auch hierbei in den nicht substituierten Kern des 1-Methyl-2-oxynaphtalins getreten sein. Da nun nach Fries und Hübner<sup>1</sup> bei der Bromierung des 1-Methyl-2-oxynaphtalins nachgewiesenermaßen zunächst 6-Brom-1-methyl-2-oxynaphtalin (IX) entsteht und es höchst wahrscheinlich ist, daß der Phtalsäurerest bei seinem Eintritt in den nicht substituierten Kern den Spuren des Broms folgt, darf man annehmen, daß die Konstitution der erwähnten Methyloxynaphtalinphtaloylsäure der Formel X, also die der Methoxysäure der Formel XI entspricht.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Berl. Ber., 39, 436 (1906).

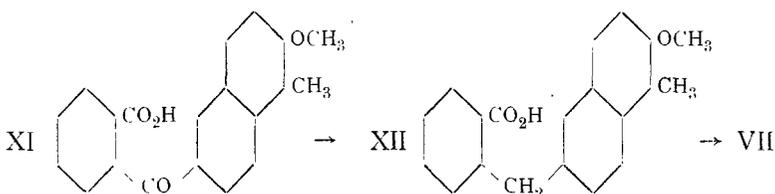
<sup>2</sup> Vor kurzem hat Heller geglaubt, die aus 2-Chlornaphtalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid entstehende 2-Chlornaphtalinphtaloylsäure als 2-Chlor-3-naphtoyl-*o*-benzoesäure ansprechen zu müssen, weil sie sich durch Permanganat zu einer chlorhaltigen Säure abbauen lasse, wobei der Naphtalinring aufgespalten werde (Berl. Ber., 45, 672 [1912]). Die Säure wurde aber nicht weiter charakterisiert und auf Grund einer einzigen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, ohne Halogenbestimmung und unter willkürlicher Einbeziehung einer Molekel Krystallwasser in die Formel für die berechneten Werte als Chlor-monocarboxy-benzoylbenzoesäure angesprochen. (Siehe Dissertation von E. Grünthal, p. 31 [Leipzig 1910].) Abgesehen von der großen Unwahrscheinlichkeit dieser von Heller angenommenen Konstitution sind seine Schlußfolgerungen auch deshalb hinfällig, weil 1-Naphtoyl-*o*-benzoesäure nach Graebe (A. 340, 255 [1905]) unter den nämlichen Oxydationsbedingungen zu Diphtalylsäure abgebaut wird, das Abbauprodukt von Heller und Grünthal somit eine Chlordiphtalylsäure, etwa der Formel  $C_6H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot CO(1)C_6H_3 \begin{matrix} < \\ CO_2H (2) \\ Cl (5) \end{matrix}$  sein könnte. Seine gechlorte Naphtoylbenzoesäure wäre dann 7-Chlor-1-naphtoyl-*o*-benzoesäure (vgl. auch die Substitutionsregeln bei Naphtalin, Reverdin, Fulda, Tabellar. Übersicht der Naphtalinderivate, p. 5 [1894]), das von ihnen dargestellte Anthrachinonderivat *Bz*-2-Chlor-1, 2-benzanthrachinon (Nomenclatur nach Schöll, Berl. Ber., 44, 1662 [1911]).



Damit ist auch die Frage nach der Konstitution des Methylmethoxybenzanthrachinons zugunsten der Formel VII entschieden.

Im Lichte dieser Erkenntnis stellen sich die bei den Versuchsreihen *B* und *C* erhaltenen wichtigeren Ergebnisse in folgender Weise dar.

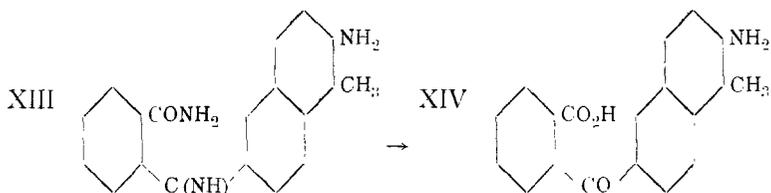
1. *Versuchsreihe B*. Aus 1-Methyl-2-methoxynaphthalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid entsteht 5-Methoxy-6-methoxy-2-naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (XI). Da diese Säure, wie behauptlich auch andere Phtaloylsäuren, durch konzentrierte Schwefelsäure leichter sulfuriert als zum Anthrachinonkörper kondensiert wird, haben wir, um zum *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-methoxy-1,2-benzanthrachinon<sup>1</sup> (VII) zu gelangen, den Umweg über ihr Reduktionsprodukt, die 5-Methoxy-6-methoxy-2-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure (XII) eingeschlagen.



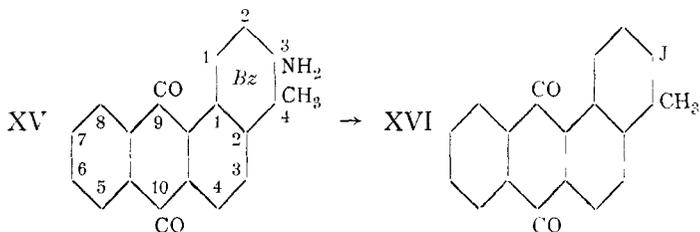
*Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-methoxy-1,2-benzanthrachinon (VII) läßt sich durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig zum *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-oxy-1,2-benzanthrachinon entmethylieren, mit diesem nimmt aber die Reihe ein Ende, da es nicht gelingt, eine brauchbare Methode zu seiner Umwandlung in das entsprechende Amin zu finden.

<sup>1</sup> Nomenklatur Scholl, Berl. Ber., 44, 1662 (1911); Monatshefte für Chemie, 32, 1048 (1911).

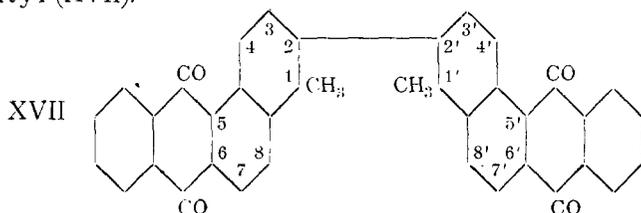
2. *Versuchsreihe C*. Sowohl durch Entalkylierung von 5-Metho-6-methoxy-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure (XI) als auch aus 1-Methyl-2-oxynaphtalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid entsteht, wie erwähnt, dieselbe 5-Metho-6-oxy-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure (X). Diese läßt sich nach Bucherer's schöner Methode zur Umwandlung von Naphtolen in Naphtylamine, über stickstoffreichere Zwischenkörper, unter anderem wahrscheinlich das 5-Metho-6-amino-2-naphtylphenylketimin-2'-carbonsäureamid (XIII) in 5-Metho-6-amino-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure (XIV), verwandeln



und dieses wie üblich über *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-amino-1,2-benzanthrachinon (XV) und *Bz*-Methyl-*Bz*-3-jod-1,2-benzanthrachinon (XVI)



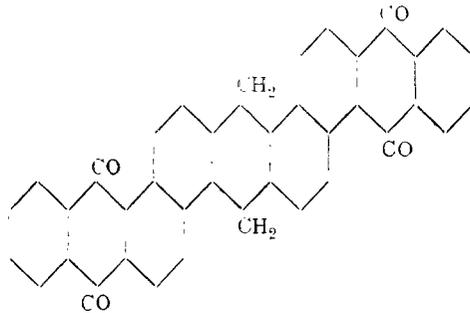
schließlich in 1,1'-Dimethyl-5,6,5',6'-diphtaloyl-2,2'-binaphtyl (XVII).<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Die Verbindung könnte unter Zugrundelegung der Bezifferung von Formel XV auch bezeichnet werden als *Bz*-3-Bis-(*Bz*-4-methyl-1,2-benzanthrachinonyl).

Daß sich diese Verbindung nicht zu einem Dibenzpyranthron kondensieren ließ, ist nach Erkenntnis ihrer Konstitution selbstverständlich.

In dem Wunsche, die Ergebnisse der hier skizzierten umfangreichen, aber in ihrem ursprünglichen Ziele erfolglos gebliebenen Untersuchungen in anderer Richtung fruchtbringend zu verwerten, hat der eine von uns mit Chr. Seer den Versuch gemacht, die erhaltenen Endprodukte zum Aufbau höher kondensierter Systeme zu verwerten. Es ist gelungen, den der Verbindung XVI entsprechenden Chlorkörper *Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1,2-benzanthrachinon* durch Verschmelzen mit alkoholischem Kali in die Verbindung



oder ein Hydroderivat derselben zu verwandeln. Über diese Versuche und ähnliche in der Benzol- und Naphtalinreihe soll später in einer besonderen Mitteilung berichtet werden.

## Experimenteller Teil.

### Versuchsreihe A.

Das für diese Versuchsreihe benötigte

#### 1-Methyl-2-aminonaphtalin

haben wir aus 1-Methyl-2-naphtol dargestellt, aber nicht nach Fries und Hübner<sup>1</sup> durch Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak auf 270°, wobei nebenher beträchtliche Mengen sekun-

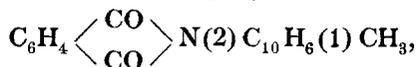
<sup>1</sup> Berl. Ber., 39, 435 (1906).

dären Amins entstehen wie bei  $\beta$ -Naphtol<sup>1</sup> und das zurückgewonnene Methylnaphtol stark verunreinigt ist, sondern nach der Amidierungsmethode von Bucherer mit Ammöniak und Ammonsulfit.<sup>2</sup> Der Ersatz des Hydroxyls erfolgt dabei allerdings schwierig, viel schwerer als bei der später beschriebenen 1-Methyl-2-naphtol-6-phtaloylsäure, aber es tritt keiner der genannten Mißstände ein.

Man erhitzt 15 g Methylnaphtol mit 15  $cm^3$  40prozentiger Ammoniumsulfidlösung und 30  $cm^3$  20prozentigem Ammoniak im Rohre fünfmal 24 Stunden auf 150°, erwärmt das feste Reaktionsprodukt zur Zersetzung gebildeten Schwefligsäureesters  $\frac{1}{2}$  Stunde mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade, übersättigt mit starker Salzsäure, worin das Aminchlorhydrat unlöslich ist, filtriert und trennt im Filtrerrückstand Chlorhydrat und unverändertes Methylnaphtol durch mit einigen Tropfen Salzsäure versetztes Wasser von 50°. Das neue Filtrat enthält alles Chlorhydrat, aber nur wenig Methylnaphtol, das sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Nachdem letzteres entfernt ist, fällt man aus der Lösung das Chlorhydrat durch konzentrierte Salzsäure, filtriert, erwärmt das aus weißen Schuppen bestehende Salz kurz mit verdünntem Ammoniak und nimmt das in Freiheit gesetzte Amin in Äther auf. Beim Verdampfen des Äthers bleibt es zunächst als hellgelbes Öl in einer Menge von 7·5 g zurück und kann über seine Acetylverbindung (Fries, Hübner, a. a. O.) leicht gereinigt werden.

Seine *N*-Phtaloylverbindung, das

### 1-Metho-2-naphtylphtalimid



bildet sich leicht beim Zusammenreiben und halbstündigen Erhitzen gleicher Mengen des öligen Amins und Phtalsäureanhydrids auf 190°.³ Aus Eisessig erhält man es sofort rein mit dem Schmelzpunkt 200 bis 201°.

<sup>1</sup> Benz, Berl. Ber., 16, 8 (1883).

<sup>2</sup> J. pr. (2), 69, 88 (1904); 70, 345 (1904); 71, 433 (1905); D. R. P. 117471.

<sup>3</sup> Vgl. Graebe, Berl. Ber., 29, 2804 (1896).

0·1197 g Substanz gaben 0·3476 g CO<sub>2</sub> und 0·0522 g H<sub>2</sub>O.

0·2667 g Substanz gaben 12·3 cm<sup>3</sup> N (21°, 735 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N
C .....	79·20	79·41
H .....	4·88	4·56
N .....	5·18	4·88

Die Verbindung wird durch Alkalien recht langsam verseift, die vollständige Spaltung in Amin und Phtalsäure erfordert achtstündiges Kochen mit 20prozentiger Kalilauge. Die teilweise Verseifung zur *N*-Phtaloylsäure erfolgt dagegen ziemlich rasch. Erhitzt man 1 g Imid mit 10 g 20prozentigem alkoholischen Kali 5 Minuten zum Sieden, so löst es sich klar auf; nach dem Verdampfen des Alkohols ist in Wasser alles klar löslich und verdünnte Salzsäure fällt nun die

### 1-Methyl-2-aminonaphtalin-*N*-phtaloylsäure



als weißen, aus verdünntem Alkohol kristallisierbaren Niederschlag.

0·1600 g Substanz gaben 0·4395 g CO<sub>2</sub> und 0·0693 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N
C .....	74·02	74·72
H .....	4·85	4·95

Bei etwa 180 bis 190° geht die Säure unter Schmelzen und Wasserverlust wieder in Methonaphtylphtalimid über.

Die Versuche, 1-Methyl-2-naphtylamin in Form seiner Acetyl- oder eben beschriebenen Phtaloylverbindung mit Phtalsäureanhydrid im Kerne zu kondensieren, sind trotz mannigfacher Abänderung der Bedingungen ergebnislos verlaufen. Weder Aluminiumchlorid<sup>1</sup> mit und ohne Lösungsmittel noch

<sup>1</sup> Vgl. Kunkell, Berl. Ber., 33, 2641 (1900).

Chlorzink<sup>1</sup> ließen die gewünschten Kondensationsprodukte entstehen.

Hoffend, daß

### *o*-Cyanbenzoylchlorid

leichter in Reaktion treten werde als Phtalsäureanhydrid, haben wir diese noch unbekannte Verbindung hergestellt, indem wir *o*-Cyanbenzoesäure, gewonnen nach Hoogewerf und van Dorp, fein gepulvert mit  $1\frac{1}{2}$  Teilen Phosphorpentachlorid<sup>2</sup> mischten, die sich rasch verflüssigende Masse nach Aufhören der Selbsterwärmung eine Stunde auf 60° erwärmten und das nach dem Erkalten erstarrte Produkt mit einem Pistill in eiskühlem Wasser zerdrückten, wogegen *o*-Cyanbenzoylchlorid recht beständig ist. Das mit kaltem Wasser rasch ausgewaschene Rohprodukt haben wir zwischen Filtrierpapier trocken gepreßt und durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin, worin *o*-Cyanbenzoesäure unlöslich ist, gereinigt. Das Chlorid scheidet sich in glänzenden Krystallnadeln aus und schmilzt im reinen Zustande bei 73°. Es hat einen milden aromatischen Geruch.

0·1026 *g* Substanz gaben 0·0858 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> ONCl
Cl.....	20·68	21·42

Man kann auch die Reinigung mit Ligroin umgehen und das getrocknete Rohprodukt im hohen Vakuum fraktionieren, wobei es unter einem Drucke von 11 *mm* bei etwa 160° übergeht.

<sup>1</sup> Vgl. Döbner, Annalen, 210, 267 (1881).

<sup>2</sup> Die Methode von Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 22, 415 (1901), mit Thionylchlorid ist nicht anwendbar. Wie der eine von uns mit Dr. Chr. Seer feststellte, wird *o*-Cyanbenzoesäure durch Thionylchlorid bei 60° in Phtalimid umgelagert, das wir durch Schmelzpunkt (226 bis 227° unkor.) und Analyse (ber. C 65·28, H 3·43, N 9·53; gef. C 65·28, H 3·73, N 9·64) als solches erkannten. Da diese Umlagerung auch beim Erhitzen von *o*-Cyanbenzoesäure für sich allein auf 180 bis 190° vor sich geht, wirkt Thionylchlorid hier wie ein beschleunigender Katalysator.

Auch mit diesem *o*-Cyanbenzoylchlorid haben sich die Acetyl- und Phtaloylverbindungen des 1-Methyl-2-naphtylamins nicht im Kerne kondensieren lassen.

### Versuchsreihe B.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche, 1-Methyl-2-methoxynaphtalin, haben wir nach den kurzen Angaben von Fries und Hübner<sup>1</sup> durch zweistündiges Kochen von 60 g Methylnaphtol mit 210 *cm*<sup>3</sup> zwölfprozentigem methylalkoholischen Kali und 70 g Methyljodid dargestellt, das Rohprodukt aber nach Entfernung unveränderten Methylnaphtols durch Natronlauge wegen großer Verluste nicht durch Krystallisieren aus Methylalkohol, sondern durch Vakuumdestillation gereinigt. Es siedet unter 20 *mm* Druck bei 162 bis 163°. Ausbeute nahezu quantitativ.

Zur Umwandlung dieses Äthers in

#### **5-Metho-6-methoxy-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure oder 1-Methyl-2-methoxynaphtalin-6-phtaloylsäure** (Formel XI)

(mitbearbeitet von Dr. Walter Tritsch)

erhitzt man 35 g 1-Methyl-2-methoxynaphtalin in 200 *cm*<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff mit etwa einem Drittel einer fein gepulverten Mischung von 45 g Phtalsäureanhydrid und 65 g Aluminiumchlorid (Molverhältnis 1:1·5:1·1) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden, gibt nach einer Stunde die anderen zwei Drittel in etwa zehn Portionen mit halbstündigen Zwischenräumen zu und hält im ganzen 8 Stunden im Sieden. Verfährt man nicht so, sondern setzt die Mischung auf einmal zu, dann erhält man nur die halbe Ausbeute an Phtaloylsäure. Man läßt erkalten, gießt den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, kocht das zähe Reaktionsprodukt im Dampfstrom so oft mit Wasser aus, bis dieses beim Erkalten keine Phtalsäure mehr fallen läßt,

<sup>1</sup> Berl. Ber., 39, 435 (1906) und D. R. P. 161450 (1904).

nimmt den Rückstand mit verdünnter Sodalösung auf, filtriert von etwa unverändertem Naphtholäther und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Der Niederschlag wird bei 100° getrocknet. Einmal aus Benzol umkrystallisiert, liefert er eine für die weitere Verarbeitung genügend reine Phtaloylsäure in einer Ausbeute von 71% der Theorie. Sie enthält Krystallbenzol und schmilzt von diesem befreit, bei 161 bis 163°.

0·1455 g Substanz gaben 0·3974 g CO<sub>2</sub> und 0·0681 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (320·12)
C .....	74·49	74·97
H .....	5·24	5·04

Die Säure löst sich leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist anfangs braun, geht aber rasch über Violett in Blau über. Da die blaue Lösung mit Wasser die unveränderte Säure abscheidet, ist der Farbenumschlag nur eine Halochromieerscheinung.

Durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig wird die Methoxysäure, wie in der Versuchsreihe C ausgeführt, zu 5-Methoxy-6-oxy-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure (X) entalkyliert.

Wird die Lösung der Methoxysäure in konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so tritt schon vor der Kondensation zum Anthrachinonderivat Sulfurierung ein.<sup>1</sup> Man ist daher zur Durchführung der Kondensation gezwungen, den Umweg über das Reduktionsprodukt, die

### 5-Methoxy-6-methoxy-2-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure (Formel XII)

einzuschlagen. Zu diesem Zwecke kocht man 26 g Ketonsäure in 400 cm<sup>3</sup> <sup>2</sup>/<sub>1</sub> N Natronlauge mit 39 g Zinkstaub 10 Stunden

<sup>1</sup> Andere Beispiele dieser Art siehe Scholl, Neovius, Berl. Ber., 44, 1077 (1911); Scholl, Potschiwauscheg, Lenko, Monatshefte für Chemie, 32, 687 (1911).

am Rückflußkühler, filtriert heiß, wäscht mit Wasser nach und übersäuert die vereinigten Filtrate mit Salzsäure. Der weiße, mit Wasser gut ausgewaschene, chlorzinkfreie Niederschlag löst sich klar in Natriumcarbonat, enthält also kein Lakton. Er ist vielmehr so gut wie reine 5-Metho-6-methoxy-2-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure. Durch UmkrySTALLISIEREN aus Eisessig erhält man die Säure in weißen Blättchen in einer Ausbeute von 21 g. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in feinen Nadeln und schmilzt in reinem Zustande bei 166°.

0·1209 g Substanz gaben 0·3464 g CO<sub>2</sub> und 0·0646 g H<sub>2</sub>O.

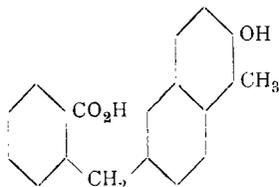
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (306·14)
C .....	78·20	78·39
H .....	5·98	5·92

Die Säure löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in der Kälte in Alkohol und Eisessig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen, die nach wenigen Minuten in Rot umschlägt. Dieser Farbenwechsel beruht auf dem Übergang der Säure in das unter dem übernächsten Titel beschriebene *Bz-4-Methyl-Bz-3-methoxy-1,2-benzanthron-9*.

Da uns die 5-Metho-6-methoxy-2-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure in genügender Menge zur Verfügung stand, haben wir, als die Schwierigkeiten an einem anderen Punkte der Arbeit unüberwindlich schienen, in der Hoffnung, in einer neuen (bald aber wieder verlassenen) Richtung leichter zum Ziele zu gelangen, ihre Entalkylierung zur

### 5-Metho-6-oxy-2-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure



nach dem Störmer'schen Verfahren<sup>1</sup> ausgeführt. Die Bromwasserstoffsäure wirkt dabei nicht nur entalkylierend, sondern in recht erheblichem Maße auch kondensierend unter Bildung von *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-methoxy-1, 2-benzanthron-9 (siehe das folgende Kapitel).

Die siedende Lösung von 4 g Methoxysäure in 40 *cm*<sup>3</sup> Eisessig versetzt man mit 20 *cm*<sup>3</sup> einer heißen Mischung aus gleichen Raumteilen Eisessig und 48prozentiger Bromwasserstoffsäure, hält 5 Stunden im Sieden, dampft zur Trockne ein, löst den dunklen glasigen Rückstand in wenig verdünnter Natronlauge, fällt das Gelöste mit verdünnter Salzsäure in geringem Überschuß und versetzt nun mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Ungelöst bleibt ein nicht näher untersuchtes, vielleicht zum Teil mit dem im folgenden Kapitel beschriebenen identisches Anthranonderivat, während die entalkylierte Säure als Natriumsalz in Lösung geht. Man filtriert klar, fällt die Oxysäure aus dem Filtrate durch verdünnte Salzsäure und reinigt sie durch Umkrystallisieren aus Benzol. Ausbeute 1·5 g. Die Säure bildet eine körnigkrystallinische Masse, sintert bei 165° und schmilzt bei 179 bis 181°. Ihre Löslichkeit ist gering in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, kaltem Benzol, sehr bedeutend in den übrigen gebräuchlichen Mitteln.

0·1694 g Substanz 0·4810 g CO<sub>2</sub> und 0·0842 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

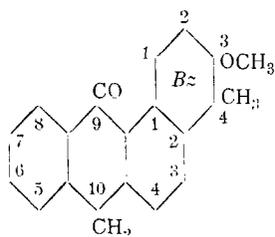
	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> (292·12)
C .....	77·44	78·05
H .....	5·56	5·52

Man kann die 5-Metho-6-oxy-2-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure durch Ersatz von Hydroxyl durch —NH<sub>2</sub> nach der Methode von Bucherer in derselben Weise, wie später bei der Darstellung der 5-Metho-6-amino-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure beschrieben (Versuchsreihe C), in

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

5-Methoxy-6-amino-2-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure verwandeln. Wir haben diese Säure nicht näher untersucht, sondern nur festgestellt, daß sie in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit grüner Fluoreszenz, in Äther, Chloroform und Benzol fast gar nicht löslich ist, dagegen in heißem Nitrobenzol, woraus sie krystallisiert werden kann; daß sie sich ferner schon in verdünnter Essigsäure löst, also, wie zu erwarten, stärker basische Eigenschaften zeigt als die 5-Methoxy-6-amino-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure, deren Acetat in Eisessig durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird.

**Bz-4-Methyl-Bz-3-methoxy-1, 2-benzanthron-9.**



Dieses Kondensationsprodukt fällt beim Einfließen der Schwefelsäurelösung der vorhin beschriebenen 5-Methoxy-6-methoxy-2-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure in Wasser als gelber Niederschlag, ist recht luftempfindlich und würde nicht ohne besondere umständliche Maßnahmen in reiner Form zu erhalten gewesen sein. Wir haben daher dieses Rohprodukt sofort zum

**Bz-4-Methyl-Bz-3-methoxy-1, 2-benzanthrachinon**

(Formel VII)

oxydiert. Man löst 15 g 5-Methoxy-6-methoxy-2-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure in 160  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure, läßt die Lösung  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 20° stehen und trägt sie in eisgekühltes Wasser ein. Nach dem Absaugen und Auswaschen zerreibt man die gelbe Paste des Methylmethoxy-1, 2-benzanthrons mit einer Lösung von 7.5 g Chromsäureanhydrid in 80  $cm^3$  Eisessig, wobei die Farbe sofort in Rot-

braun umschlägt. Man überläßt diese Masse 10 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst, verdünnt mit Wasser, filtriert, kocht etwa noch vorhandenes Anthron und Sulfosäure mit Natronlauge heraus und verküpt den Rückstand durch Erwärmen mit 15 g Natriumhydrosulfit in 600  $cm^3$  dreiprozentiger Natronlauge bei 70°, wobei etwa 0.1 g einer aus Xylol in derben gelben Krystallen erhältlichen Substanz, wahrscheinlich das entsprechende Dianthronderivat, ungelöst bleibt. Aus dem heißen Filtrate fällt ein Luftstrom das Methoxymethyl-1, 2-benzanthrachinon als ziegelrotes Pulver aus.

Die Verbindung löst sich kaum in Alkohol und Äther, schwer in Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform. Sie krystallisiert in leuchtend gelbroten bis braunroten Nadeln, am besten aus heißer Chloroformlösung, der man bis zur beginnenden Trübung heißen Alkohol zugesetzt hat, und schmilzt bei 235 bis 236°.

0.1096 g Substanz gaben 0.3186 g CO<sub>2</sub> und 0.0500 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (302.11)
C .....	79.28	79.44
H .....	5.10	4.67

#### Abbau des *Bz-4-Methyl-Bz-3-methoxy-1,2-benzanthrachinons* zu Anthrachinon-1, 2-dicarbonensäure.

(Bearbeitet mit Dr. Julius Potschiwauscheg.)

Diese Oxydation wurde mit 0.2 g Methoxykörper unter Verwendung von Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure nach der Vorschrift ausgeführt, die Scholl und Schwinger<sup>1</sup> für den Abbau des 1,2-Benzanthrachinons gegeben haben, und verlief in der dort geschilderten Weise. Die Analyse der erhaltenen und bei 105° getrockneten Säure:

<sup>1</sup> Berl. Ber., 44, 2994 (1911).

0·1045 g Substanz gaben 0·2475 g CO<sub>2</sub> und 0·0280 g H<sub>2</sub>O.

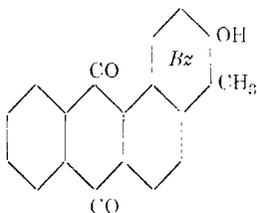
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
C .....	64·59	64·86
H .....	3·00	2·72

und ihre Eigenschaften lassen an der Identität mit Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure keinen Zweifel bestehen. Im Kohlendioxydstrom sublimiert, gab sie das von Scholl und Schwinger beschriebene Anhydrid, dessen Schmelzpunkt von uns bei 323—325° (unkorr.) beobachtet wurde.

Um das *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-methoxy-1,2-benzanthrachinon zum

#### *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-oxy-1,2-benzanthrachinon



zu verseifen, wurde zuerst, aber mit negativem Erfolge, die Gattermann'sche Methode mit Aluminiumchlorid, dann die Störmer'sche Methode mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig<sup>1</sup> angewandt. Auch diese bewährte sich bei der Schwerlöslichkeit der zu entalkylierenden Verbindung erst, als ein großer Überschuß von Eisessig und Bromwasserstoff bei erheblich verlängerter Reaktionsdauer zur Anwendung kam.

9 g feinst verteilter Methoxykörper (aus konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser gefällt) werden mit 545 cm<sup>3</sup> Eisessig und 45 cm<sup>3</sup> 48prozentiger Bromwasserstoffsäure 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Man destilliert den Eisessig — wegen des heftigen Stoßens in einem Luftstrom im Vakuum — zum größten Teil ab, verdünnt den Brei mit Wasser, filtriert, erschöpft den Rückstand mit drei- bis fünfprozentiger siedender

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

Natronlauge und läßt die alkalischen Filtrate langsam in heiße verdünnte Salzsäure einfließen, wobei sich das Phenol als gelblichroter Niederschlag und in nahezu quantitativer Ausbeute ausscheidet.

Das Phenol löst sich fast gar nicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, recht schwer in heißem Eisessig, leicht in siedendem Nitrobenzol und krystallisiert aus den beiden letzten in roten, sternförmig gruppierten Nadeln, die bei 275° zu sublimieren beginnen und bei 283 bis 284° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich braun, in Natronlauge mit steigenden Konzentrationen von Rotviolett über Blauviolett, Blau nach Blaugrün. Aus den heißen konzentrierten Lösungen scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz krystallinisch aus.

Für die Analyse wurde das Phenol bei 120° getrocknet.

0·1196 g Substanz gaben 0·3444 g CO<sub>2</sub> und 0·0432 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (288·09)
C .....	78·53	79·14
H .....	4·04	4·20

Die Versuche, das Hydroxyl in dieser Verbindung durch die Amidogruppe zu ersetzen, waren von so mangelhaftem und unsicherem Erfolge,<sup>1</sup> bei Verwendung der für diesen Zweck als Rohprodukt dargestellten Dihydroverbindung<sup>2</sup> sogar vollkommen ergebnislos, daß die Weiterverfolgung dieser Versuchsreihe aufgegeben wurde.

<sup>1</sup> Vgl. dagegen z. B. die Umwandlung von 1-Oxy-2, 3-benzanthrachinon in 1-Amino-2, 3-benzanthrachinon Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann, Journ. Chem. Soc. London, 91, 411 (1907).

<sup>2</sup> Vgl. die Einwirkung aromatischer Amine auf Dihydrochinizarin, D. R. P. 91149, 91150, 91152, 92591, 94396 (Friedländer, 4. 315 bis 320, 322; C 1897 I 1189, 1190; 1897 II 688; 1898 I 543).

## Versuchsreihe C.

**5-Metho-6-oxy-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure oder  
1-Methyl-2-oxynaphtalin-6-phtaloylsäure** (Formel X).

1. Durch Entalkylierung der 1-Methyl-2-methoxy-naphtalin-6-phtaloylsäure (Formel XI, Versuchsreihe B). Zu einer siedenden Lösung von 8 g 1-Methyl-2-methoxy-naphtalin-6-phtaloylsäure in Eisessig läßt man 32 cm<sup>3</sup> einer Mischung aus gleichen Raumteilen Eisessig und 48prozentiger Bromwasserstoffsäure im Laufe einer Stunde zutropfen und hält weitere 7 Stunden im Sieden, worauf die Abscheidung farbloser Krystalle beginnt. Nachdem der Eisessig wegen des heftigen Stoßens in einem kräftigen Luftstrom abdestilliert, wird der Rückstand mit Wasser verdünnt, der Niederschlag zur Wiedergewinnung der unveränderten Methoxysäure mit siedendem Äther ausgezogen und das Ungelöste wiederholt aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Die Verbindung scheidet sich in farblosen, seidenglänzenden, kleinen Blättern aus (4 g), die bei 264 bis 265° unter Aufschäumen schmelzen.

Für die Analyse wurde die Verbindung bei 170° getrocknet.

0.1480 g Substanz gaben 0.4035 g CO<sub>2</sub> und 0.0655 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (306.11)
C .....	74.36	74.48
H .....	4.95	4.61

Die Säure löst sich schwer in kaltem und heißem Chloroform und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbbrauner Farbe, die jedoch schon nach 15 Sekunden in ein tiefes Blauviolett übergeht (Halochromie).

2. Aus 1-Methyl-2-naphtol, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid. In eine siedende Lösung von

1-Methyl-2-naphtol in 20 Teilen Schwefelkohlenstoff wird eine Mischung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid (Molverhältnis: Methylnaphtol : Phtalsäureanhydrid : Aluminiumchlorid = 1:1·5:1·5) im Laufe einer Stunde eingetragen, der Schwefelkohlenstoff verjagt und der Rückstand 10 Stunden im Ölbad auf 60 bis 70° erhitzt. Man arbeitet nun in üblicher Weise auf, indem man mit verdünnter Salzsäure unter Durchleiten von Wasserdampf so lange kocht, bis sich im Kühler kein Methylnaphtol mehr ansetzt und keine Phtalsäure mehr in Lösung geht. Es bleibt eine in der Kälte erstarrende, harzige Masse zurück, die in heißem verdünnten Natriumcarbonat mit gelber Farbe in Lösung geht. Wird diese Lösung zur Entfernung letzter Spuren von Methylnaphtol mit Äther ausgeschüttelt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, so fällt eine Säure als fast weißer Niederschlag, die mit der unter 1. erhaltenen 1-Methyl-2-oxynaphtalin-6-phtaloylsäure übereinstimmt. Sie krystallisiert aus Nitrobenzol in denselben farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 264 bis 265°.

0·1239 g Substanz gaben 0·3364 g CO<sub>2</sub> und 0·0532 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (306·11)
C .....	74·05	74·48
H .....	4·80	4·61

Qualitativ dasselbe Ergebnis wurde mit Benzol als Lösungsmittel nach dem Verfahren von Heller und Schülke<sup>1</sup> erzielt (zweistündiges Turbinieren von 3 g Methylnaphtol, 2·7 g Phtalsäureanhydrid mit 40 cm<sup>3</sup> Benzol und 5·1 g Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur). In beiden Fällen (Schwefelkohlenstoff und Benzol als Lösungsmittel), welche die günstigsten Bedingungen aus einer Reihe von Versuchen mit und ohne Lösungsmittel (Ligroin, Nitrobenzol und Backversuch) enthalten, sind aber die Ausbeuten sehr gering, im ersten Falle 0·45 g, im zweiten 1·1 g Säure (Rohsäure) aus 3 g Methyl-

<sup>1</sup> Berl. Berl., 41, 3629 (1908); 45, 665 (1912).

naphtol. Kondensationsversuche nach Deichler und Weizmann<sup>1</sup> mit Borsäure an Stelle von Aluminiumchlorid blieben ohne Erfolg.

Unter diesen Umständen dürfte der Umweg über den 1-Methyl-2-naphtolmethäther und die 1-Metho-2-methoxy-naphtalin-6-phtaloylsäure nach 1. wegen der besseren Ausbeuten dem direkten Wege nach 2. vorzuziehen sein.

Zur Umwandlung der 1-Methyl-2-oxynaphtalin-6-phtaloylsäure in die

### **5-Metho-6-amino-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure oder 1-Methyl-2-aminonaphtalin-6-phtaloylsäure (Formel XIV)**

wurde, nachdem sich ergeben hatte, daß die Verwendung von feuchtem<sup>2</sup> Chlorcalciumammoniak (15 Stunden bei 230 bis 250°) zur Bildung eines sekundären Amines führt, der von Bucherer<sup>3</sup> aufgefundene Weg zur Darstellung von Naphtylaminen aus Naphtolen durch Erhitzen der letzteren mit Ammoniak und Ammonsulfit eingeschlagen. Die Schwierigkeiten im vorliegenden Falle bestanden darin, daß das in die Reaktion einzuführende Naphtol zugleich auch Keton und Carbonsäure war, also Atomgruppen enthielt, die gegen Bucherer's Reagens nicht unempfindlich sein konnten. In der Tat stellte es sich heraus, daß die genannten Angriffspunkte in Mitleidenschaft gezogen werden, indem unter anderem wahrscheinlich 5-Metho-6-amino-2-naphtylphenylketimin-2'-carbonsäureamid (XIII) entstand. Dies wurde zwar nicht in reiner Form isoliert, sondern sofort auf 5-Metho-6-amino-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure weiter verarbeitet, seine Entstehung hat aber die Auffindung der richtigen Bedingungen für die Aufarbeitung erschwert und letztere verumständlicht.

Als beste Arbeitsweise empfiehlt sich die folgende: Man erhitzt 5 g Oxysäure, und kann dafür die mit Äther ausgekochte

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 36, 557 (1903); siehe auch J. Chem. Soc. London, 91, 1588, 1626 (1907).

<sup>2</sup> Benz, Berl. Ber., 16, 8 (1883).

<sup>3</sup> J. pr. (2), 69, 88 (1904).

Rohsäure verwenden, mit 10  $cm^3$  40prozentiger Ammonsulfatlösung und 15  $cm^3$  20prozentiger Ammoniakflüssigkeit im Rohre 40 Stunden auf 135 bis 140°. Den Rohrinhalt — gelbe Lösung, darunter bisweilen braunes, in mehr Wasser lösliches Öl; in beiden Fällen wasserlösliche Derivate der schwefligen Säure — spült man mit Wasser heraus, erhitzt zum Sieden und läßt so lange  $\frac{3}{n}$  Natronlauge zulaufen, als noch ein (sich bald harzig ballender, gelbbrauner) Niederschlag (Säureamide) entsteht. Man gießt die Lösung von dem zähen Harze ab, bringt dieses durch halbstündiges Erwärmen mit alkoholischem Ätznatron (Ätzkali gibt schwerlösliche Salze) in Lösung, verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und kocht diese Lösung zusammen mit der früher abgegossenen 3 Stunden am Rückflußkühler (zur Verseifung der Ketimigruppen). Die Flüssigkeit enthält nun das Natriumsalz der gesuchten Aminosäure neben dem der zurückgebildeten Oxyssäure. Man versetzt sie nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure im Überschuß, wobei neben der Oxysäure auch etwas von der Aminosäure in den Niederschlag geht, und filtriert. Den Rückstand löst man auf dem Filter in wenig Natronlauge, säuert wieder mit Salzsäure an, filtriert und wiederholt diese Handhabung, bis die Salzsäure kein Aminosäurechlorhydrat mehr aufnimmt. Die sämtlichen Salzsäurefiltrate werden vereinigt, mit Natronlauge übersättigt und die Aminosäure mit verdünnter Essigsäure ausgefällt. Sie bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes lockeres Pulver, das zur späteren Überführung in das Anthrachinonderivat direkt verwendet werden kann. Die Ausbeute beträgt bis 75% der Theorie.

Aus verdünntem Alkohol erhält man glänzende gelbe Krystallfitter, aus nicht über 130° erhitztem Nitrobenzol schöne Krystallgarben. Die Krystalle zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, da sie sich langsam schon bei 170° unter Wasserverlust in ein Säureamid verwandeln. Sie beginnen bei 206° zu sintern und schmelzen unter Aufschäumen bei 212 bis 213°.

Bei der Elementaranalyse erhält man hier wie bei den folgenden Substanzen nach dem alten Verfahren 1 bis 2% zu wenig Kohlenstoff und ist gezwungen, entweder ganz nach

Dennstedt oder wenigstens unter Verwendung des Dennstedt'schen Platinsternes zu verbrennen.<sup>1</sup>

0·1166 g Substanz gaben 0·3205 g CO<sub>2</sub> und 0·0555 g H<sub>2</sub>O.

0·1740 g Substanz gaben 7·6 cm<sup>3</sup> Stickstoff (16°, 727 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N (305·12)
C .....	74·96	74·72
H .....	5·32	4·95
N .....	4·93	4·59

Die Aminosäure löst sich, abgesehen von den genannten Mitteln, leicht in Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform, Xylol. Verdünnte, nicht aber konzentrierte Salzsäure nimmt sie als gelbrotes Chlorhydrat, heißer Eisessig als Acetat in Lösung, das durch Wasser vollkommen hydrolysiert wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit schmutzig blaugrüner Farbe, die bei 60° in Rotbraun umschlägt und dann schon dem Anthrachinonderivat angehört.

#### *Bz-4-Methyl-Bz-3-amino-1,2-benzanthrachinon* (Formel XV).

4 g<sup>1</sup> rohe (nicht umkrystallisierte) 1-Methyl-2-amino-naphtalin-6-phtaloylsäure werden mit 40 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure von 5% Anhydridgehalt im Ölbad 8 Stunden auf 60° erwärmt. Unter diesen Bedingungen bildet sich bei fast quantitativem Reaktionsverlaufe nur wenig Sulfosäure. Man trägt die erkaltete Schmelze in eisgekühltes Wasser ein, filtriert von dem als gelber, krümeliger, leicht filtrierbarer Niederschlag ausgeschiedenen Sulfat ab und wäscht diesen aus, wobei er infolge vollkommener Hydrolyse die dunkelbraunrote Farbe des freien Aminomethylbenzanthrachinons annimmt. Man kocht dann den Niederschlag zur Entfernung beigemengter Sulfosäure mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser und einigen Kubikzentimetern Ammoniak aus, so daß die Flüssigkeit stets ammoniakalisch

<sup>1</sup> Holdermann und Scholl, Berl. Ber., 43, 342 (1910), Fußnote.

bleibt, filtriert heiß und krystallisiert den Rückstand (3·5 g) am besten und mit nur geringem Verluste aus 100 Teilen siedendem Eisessig, aus dem er sich in braunroten prismatischen Blättchen ausscheidet.

Der Amidokörper löst sich sehr schwer in Alkohol, Benzol, Xylol, ziemlich leicht in Aceton, Nitrobenzol und Pyridin. Er beginnt bei 180° zu sublimieren und schmilzt, vielleicht unter geringerer Zersetzung, bei 261 bis 265°.

0·1162 g Substanz gaben 0·3374 g CO<sub>2</sub> und 0·0480 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt).  
0·2231 g Substanz gaben 10·4 cm<sup>3</sup> Stickstoff (17°, 719 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N (287·11)
C .....	79·19	79·41
H .....	4·62	4·56
N .....	5·19	4·88

#### *Bz-4-Methyl-Bz-3-jod-1, 2-benzanthrachinon* (Formel XVI).

Der Ersatz der Aminogruppe durch Jod wird in der üblichen Weise durchgeführt, wobei man jedoch das Diazoniumsulfat infolge seiner Schwerlöslichkeit in Suspension mit Jodkalium umzusetzen gezwungen ist.

Man löst 2·4 g Aminokörper in 20 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure, fügt vorsichtig 0·8 g Natriumnitrit hinzu, läßt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann in 80 cm<sup>3</sup> Eiswasser ein. Man filtriert vom ausgeschiedenen Diazoniumsulfat, das sich mit Wasser schon bei 50° stark umsetzt, ab, wäscht es mit wenig Wasser aus, spült es mit wenig Wasser vom Filter und versetzt die Suspension mit einer konzentrierten Lösung von 5 g Jodkalium. Nach Verlauf einiger Stunden erhitzt man 2 Stunden lang zum Sieden, filtriert, entzieht dem Rückstand etwas nebenher entstandenes Methyloxybenzanthrachinon durch sehr verdünnte siedende Natronlauge und krystallisiert schließlich das rohe Methyljodbenzanthrachinon (2·8 g), dem am theoretischen Jodgehalte etwa 5% fehlen, einmal aus Pyridin, dann aus 700 Teilen

siedendem Eisessig um. Erhalten werden schöne, goldgelbe, lange, prismatische Tafeln, die bei 276 bis 277° schmelzen.

0·1177 g Substanz gaben 0·0680 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> J (398·07)
J . . . . .	31·23	31·90

Die Löslichkeit ist für alle gebräuchlichen Mittel, außer Pyridin und Nitrobenzol sehr gering. Das bequemste Krystallisationsmittel ist Nitrobenzol.

**1, 1'-Dimethyl-5, 6, 5', 6'-diphtaloyl-2, 2'-binaphtyl oder Bz-3-Bis-(Bz-4-methyl-1, 2-benzanthrachinonyl)**

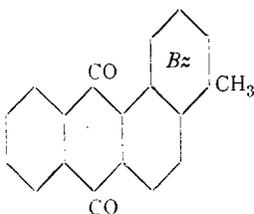
(Formel XVII).

Zur Darstellung dieser hochmolekularen Verbindung kann man sowohl die Umsetzung des als Vorstufe des Jodkörpers erwähnten Diazoniumsulfates mit Essigsäureanhydrid und Kupferpulver<sup>1</sup> als auch die Umsetzung des Jodkörpers mit Kupferpulver bei höherer Temperatur<sup>2</sup> benutzen. Da beide Wege zu demselben Endergebnis führen, genügt es, einen nach dem zweiten Verfahren ausgeführten Versuch kurz zu beschreiben.

Wir erhitzen eine fein gepulverte Mischung von 2 g Bz-4-Methyl-Bz-3-jod-1, 2-benzanthrachinon mit 2 g Kupferpulver in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Reagensrohr im Metallbade von 200 auf 360°, ließen die fein zerriebene Schmelze zur Entfernung dunkler Nebenprodukte mit wenig Benzol über Nacht stehen, küpften den Rückstand mit alkalisch gemachtem verdünnten Natriumhydrosulfit bei 70° erschöpfend aus, fällten aus dem Filtrate die Anthrachinonkörper durch Lufteinleiten wieder aus und kochten den Niederschlag zur Entfernung von nebenher gebildetem Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon

<sup>1</sup> Vgl. Kunz, Berl. Ber., 40, 1697 (1907).

<sup>2</sup> Vgl. Scholl und Mansfeld, Berl. Ber., 40, 1696 (1907).



mit Eisessig aus. Der Rückstand war ein in den gebräuchlichen Mitteln, ausgenommen Nitrobenzol, Chinolin und Dimethylanilin, fast unlösliches, amorphes, dunkelgelbes Pulver und ließ sich nicht krystallisiert erhalten. Bei 360° war ein schwaches Sintern, aber kein Schmelzen zu beobachten. Diese Eigenschaften im Verein mit dem Analysenergebnis lassen keinen Zweifel bestehen, daß hier das zu erwartende Kondensationsprodukt vorlag.

0·1279 g Substanz gaben 0·3932 g CO<sub>2</sub> und 0·0472 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>38</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> (542·17)
C .....	83·84	84·10
H .....	4·13	4·09

Durch Verschmelzen der Verbindung mit alkoholischem Ätzkali bei 150 und 200° konnte kein pyranthronartiger Farbstoff erhalten werden, was die erst nachträglich (siehe die Einleitung) festgestellte Konstitution der Verbindung selbstverständlich erscheinen läßt.