

Über das anormale Verhalten einiger Anthrachinonderivate gegen alkalische Reduktionsmittel

(I. Mitteilung)

von

Chr. Seer.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

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

Beim Färben in der »Küpe« wird bekanntlich der selbst unlösliche Küpenfarbstoff durch alkalische Reduktionsmittel in einen alkalilöslichen Hydrokörper verwandelt. Dieser zieht auf ungebeizte Baumwolle auf und geht erst beim Verhängen auf der Faser durch Luftoxydation wieder in den ursprünglichen Farbstoff über.

Bereits im Jahre 1871 teilte Graebe¹ seine Beobachtung mit, daß Anthrachinon beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge eine rote Lösung gibt. Er erklärte diesen Vorgang damit, daß das Anthrachinon zu Anthrahydrochinon (9,10-Dioxyanthracen) reduziert wird, welches sich in überschüssiger Natronlauge in Form seines Natriumsalzes auflöst. Veranlaßt durch diese Entdeckung Graebe's wurde einige Jahre später von Claus² die gleiche Erscheinung bei Anwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel festgestellt und darauf ein Verfahren zum Nachweis der geringsten Spuren von Anthrachinon gegründet.

Wie das Anthrachinon selbst, so geben auch alle bis vor kurzem bekannten einfachen und ferneren Derivate desselben,

¹ Lieb. Ann., 160, 127 (1871).

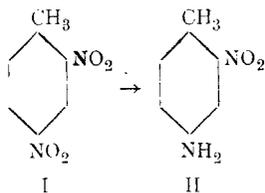
² Berl. Ber., 10, 925 (1877).

sofern sie noch wenigstens eines der beiden Carbonyle enthalten, beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge oder anderen alkalischen Reduktionsmitteln, wie Natriumhydrosulfit und Natronlauge, verschieden gefärbte Lösungen, und man hat sich seit langem daran gewöhnt, diese einfache Reaktion zum Nachweis von Anthrachinonderivaten zu benutzen, beziehungsweise bei einem negativen Ausfall — wie ich zeigen werde mit Unrecht — den Schluß zu ziehen, daß kein Anthrachinonderivat vorliegt.

Die Entdeckung der Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe hat zur Darstellung einer großen Anzahl neuer Anthrachinonderivate geführt, unter denen sich auch einige (z. B. Azine, erhalten durch Kondensation von 1,2- oder 2,3-Diaminoanthrachinon mit *o*-Diketonen)¹ befinden, die mit Zinkstaub und Natronlauge oder alkalischem Natriumhydrosulfit keine gefärbten Lösungen geben. Hierbei handelt es sich aber meistens um sehr hochmolekulare Körper, welche, wie man aus der zu beobachtenden Farbenveränderung der Substanz schließen muß, wohl reduziert werden, deren Reduktionsprodukte jedoch infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Natriumsalze nicht in Lösung gehen.

Dagegen vermögen, wie ich gefunden habe, bestimmte Atomgruppen in Nachbarstellung zu den Carbonylen diese, offenbar infolge sterischer Hinderung, überhaupt vor dem Angriff des Reduktionsmittels zu schützen.

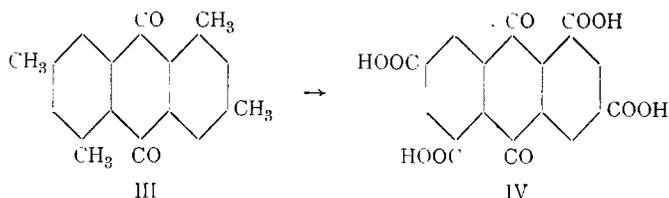
Ebenso wie ein Methyl die Reduktion einer benachbarten Nitrogruppe verhindern kann — 2,4-Dinitrotoluol (I) gibt beispielsweise bei der Reduktion mit Ammonsulfid 4-Amino-2-nitrotoluol (II)²—



¹ Scholl und Kačer, Berl. Ber., 37, 4531 (1904); D. R. P. 170562 (Fr. Bayer u. Co., Elberfeld); Scholl und Eberle, Monatshefte für Chemie, 32, 1046 (1911).

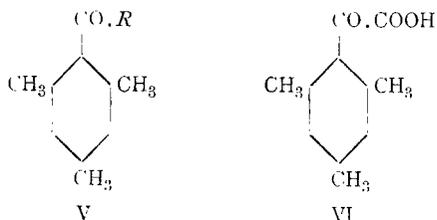
² Weyl, Method. der organ. Chem., Bd. II, p. 209.

vermag je eine Methylgruppe in Nachbarstellung zu den Carbonylen des Anthrachinonkernes diese gegen alkalische Reduktionsmittel völlig indifferent zu machen. Das von Seer und Ehrenzweig¹ beschriebene 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon (III) wird weder durch Zinkstaub und Natronlauge noch durch alkalisches Natriumhydrosulfit angegriffen,



während die durch Oxydation daraus erhaltene Anthrachinon-1,3,5,7-tetracarbonsäure (IV) die bekannte Anthrachinonreaktion zeigt. Die schwach gelb gefärbte Lösung des Natriumsalzes dieser Säure wird auf Zusatz von alkalischem Natriumhydrosulfit intensiv rotviolett.

Es läßt sich hier ein Vergleich ziehen mit dem Einfluß, den eine Alkyl-, beziehungsweise Carboxylgruppe auf die Hydrazonbildung bei einigen Ketonen ausübt. Nach den Untersuchungen von Baum² sind die Ketone der Formel V, in der *R* an Stelle eines Alkoholradikales oder des Phenylrestes steht, zur Oxim- oder Hydrazonbildung nicht befähigt, während von der Ketonensäure (Formel VI) das Hydrazon erhalten wurde.³



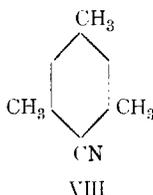
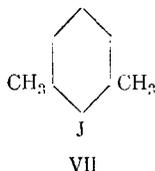
Sind in einer aromatischen Verbindung die beiden der reaktionsfähigen Gruppe benachbarten H-Atome durch Methyl-

¹ Monatshefte für Chemie, 33, 33 (1912).

² Berl. Ber., 28, 3207 (1895).

³ Vgl. Scholz, Der Einfluß der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Samml. Ahrens, Bd. IV, p. 8.

gruppen ersetzt, so wird dadurch die Reaktionsfähigkeit der Verbindung stets stark vermindert und zuweilen ganz aufgehoben. Die Belege für diese Erscheinung sind von J. Schmidt¹ in einem Vortrag »Über den Einfluß der Kernsubstituenten auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen« gesammelt worden. Auch in den letzten Jahren wurden verschiedentlich ähnliche Beobachtungen mitgeteilt; so läßt sich, um nur ein weiteres Beispiel anzuführen, 2-Jod-*m*-Xylol (VII) nach neueren Untersuchungen von F. Mayer² nicht mit Kupferpulver in das entsprechende Diphenylderivat verwandeln. Aus *o*-Jodtoluol erhält man nach der Ullmannschen Reaktion *o*-*o'*-Ditolyl nur in schlechter Ausbeute, während die Umsetzung der entsprechenden Paraverbindung in glatter Weise vor sich geht.



Von älteren Arbeiten mögen hier noch das »Estergesetz« von V. Meyer sowie die von demselben Forscher beobachtete Tatsache Erwähnung finden, daß symmetrisches Trimethylbenzonnitril (VIII) durch alkoholisches Kali außerordentlich schwer und nur bis zum Säureamid verseift wird.³ Bedeutend leichter werden dagegen das symmetrische Mononitro- und Dinitrobenzonnitril verseift,⁴ so daß also hier durch den Eintritt negativer Gruppen die »räumliche Behinderung« der Nitrilgruppe zum Teil aufgehoben wird.

Einen ähnlichen Einfluß habe ich bei der Einführung von Nitrogruppen in das 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon nicht

¹ Samml. Ahrens, Bd. VII (1902), I. Kapitel, Reaktionen, welche beeinflusst werden durch Substituenten, die sich in Orthostellung zur reaktionsfähigen Gruppe befinden.

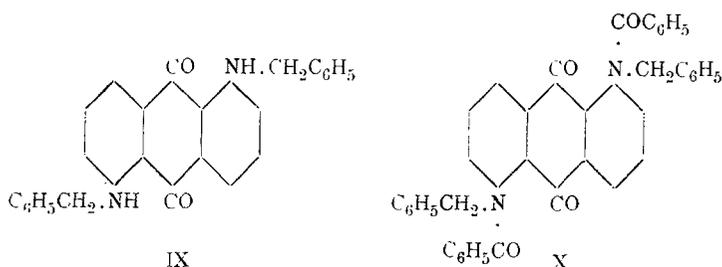
² Berl. Ber., 44, 2298 (1911).

³ V. Meyer, Berl. Ber., 29, 834 (1896).

⁴ Scholz, l. c., p. 3.

feststellen können. Beim Nitrieren von 1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon mit der berechneten Menge (2 Mol) Kaliumnitrat entsteht 4,8-Dinitro-, bei Anwendung eines großen Überschusses von Salpeter und erhöhter Reaktionstemperatur 2,4,6,8-Tetranitro-1,3,5,7-tetramethylanthrachinon.¹ Beide Nitrokörper werden durch alkalisches Natriumhydrosulfit nur schwer angegriffen. Der Tetranitrokörper färbt sich beim Kochen allmählich rot, während der Dinitrokörper, wenigstens in kristallinischer Form, äußerlich kaum verändert wird. Das Auftreten einer »küpenartigen« Lösung ist in beiden Fällen nicht zu beobachten. Auch durch Einwirkung von Natrium- oder Ammoniumsulfid, durch die z. B. 1-Nitro-2-Methylanthrachinon² und 1,5-Dinitro-2,6-dimethylanthrachinon³ leicht zu den entsprechenden Aminokörpern reduziert werden, ist es nicht gelungen, die Reduktion vollständig durchzuführen und einen einheitlichen Aminokörper zu erhalten. Es ist also beim 4,8-Dinitro- und 2,4,6,8-Tetranitro-1,3,5,7-tetramethylanthrachinon nicht nur die Reduzierbarkeit der Carbonyle aufgehoben, sondern gleichzeitig auch die der Nitrogruppen erschwert.

Ebenso indifferent gegen alkalische Reduktionsmittel wie die oben beschriebenen Anthrachinonderivate verhält sich auch das von Seer und Weitzenböck⁴ dargestellte 1,5-Dibenzylaminoanthrachinon (IX).



Läßt man auf dieses Benzoylchlorid einwirken, so werden 2 H-Atome durch 2 Benzoylreste substituiert, wahrscheinlich

¹ Seer und Ehrenzweig, Monatshefte für Chemie, 33, 43 (1912).

² Scholl, Berl. Ber., 40, 1696 (1907).

³ Seer, Monatshefte für Chemie, 32, 143 (1911).

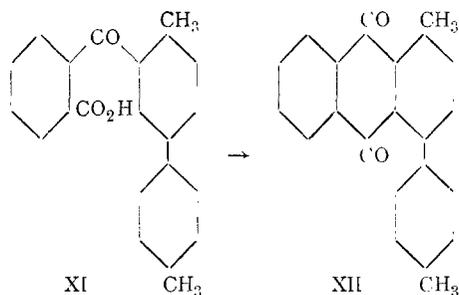
⁴ Monatshefte für Chemie, 31, 379 (1910).

unter Bildung der Verbindung X. Dieses benzylierte Produkt gibt nun wiederum mit alkalischem Hydrosulfit eine rote »küpenartige Lösung«. Es wird also in diesem Falle durch die Einführung negativer Reste die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen wiederhergestellt.

Wie ich nun neuerdings in Gemeinschaft mit Herrn E. Karl gefunden habe, vermögen auch bestimmte Atomgruppen in den 1, 4-Stellungen des Anthrachinonkernes einen räumlichen Einfluß auf die Carbonyle auszuüben.

Während 1,4-Dimethylantrachinon mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Lösung gibt und auch von Zinkstaub und Ammoniak reduziert wird,¹ verhält sich das von uns dargestellte 1-Methyl-4-*p*-tolylantrachinon (Formel XII) gegen die oben genannten Reduktionsmittel indifferent.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 1-Methyl-4-*p*-tolylantrachinons diente uns die von Scholl und Seer² beschriebene 5-*p*-Tolyl-2-methylbenzophenon-2'-carbonsäure (4,4'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-3-phthaloylsäure, Formel XI).



Diese Säure läßt sich nach dem üblichen Verfahren (Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure, Chlorzink oder Phosphorpentachlorid) nicht direkt in das Anthrachinonderivat XII verwandeln. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt früher Sulfurierung als Kondensation ein, während beim Schmelzen mit Chlorzink *p*-Ditolylenphthalid³ gebildet wird.

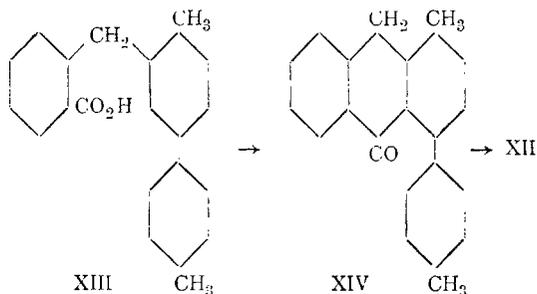
¹ Elbs, J. pr. (2), 41, 28 (1890).

² Berl. Ber., 44, 1095 (1911).

³ Scholl und Seer, Berl. Ber., 44, 1096 (1911).

Wir haben deshalb den von R. Scholl und seinen Mitarbeitern in ähnlichen Fällen bereits mit Erfolg beschrittenen Weg¹ über ihr Reduktionsprodukt, die 5-*p*-Tolyl-2-methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure (Formel XIII), eingeschlagen.

5-*p*-Tolyl-2-methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure wird durch konzentrierte Schwefelsäure schon bei 0° kondensiert; wir haben jedoch das Kondensationsprodukt nicht in reiner Form gewinnen können. Dagegen ist es uns gelungen, die Säure mit Hilfe von Chlorzink in das 1-Methyl-4-*p*-tolylanthron-10 (Formel XIV) zu verwandeln, welches seinerseits durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid leicht in 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon übergeht.



Daß die Verbindung XIV tatsächlich die angenommene Struktur eines Anthronderivates hat und folglich auch die Verbindung XII trotz Ausbleibens der Hydrosulfitreaktion das 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon sein muß, geht deutlich aus dem Verhalten dieser Körper hervor, wenn man sie der Einwirkung verschieden starker Oxydationsmittel unterwirft.

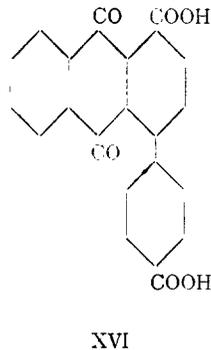
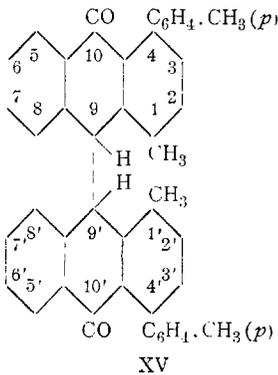
So konnten wir das 1-Methyl-4-*p*-tolylanthron-10 (XIV) durch Oxydation mit Ferrichlorid in 1,1'-Dimethyl-4,4'-di-*p*-tolylidianthron-10-10' (Formel XV) überführen, eine Reaktion, welche analog der Bildung von Dianthron aus Anthranol² und von 2,2'-Diphenyl-10-10'-dianthron-9,9' aus 2-Phenylanthron-9³ verläuft.

¹ Vgl. Scholl und Neovius, Berl. Ber., 44, 1077 (1911); Scholl, Potschwauscheg und Lenko, Monatshefte für Chemie, 32, 687 (1911).

² Dimroth, Berl. Ber., 34, 222 (1901).

³ Scholl und Neovius, Berl. Ber., 44, 1084 (1911).

Durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid geht das 1-Methyl-4-*p*-tolylanthron-10 (XIV), wie bereits oben erwähnt, in 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon (XII) über; nebenbei entsteht aber auch eine geringe Menge von 4-*p*-Carboxyphenylanthrachinon-1-carbonsäure (2,3-Phtaloyl-1,1'-diphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Formel XVI). Bei Anwendung eines großen Überschusses von Chromsäureanhydrid werden die Methylgruppen fast vollständig zu Carboxylgruppen oxydiert; dabei bleibt jedoch die Reaktion nicht bei der Bildung der Dicarbonsäure XVI stehen, sondern es wird wahrscheinlich zum Teil auch der Benzolkern aufgespalten und ein Gemisch von 4-*p*-Carboxyphenylanthrachinon-1-carbonsäure mit Anthrachinon-1,4-dicarbonsäure erhalten.



Bei glattem Reaktionsverlauf und in quantitativer Ausbeute erhielten wir die 4-*p*-Carboxyphenylanthrachinon-1-carbonsäure (XVI) durch Oxydation von 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon (XII) mit verdünnter Salpetersäure.

Bei dieser Säure zeigt sich wieder die eigentümliche Erscheinung, daß durch den Ersatz der Methylgruppen durch Carboxyl die sterischen Einflüsse der ersteren aufgehoben werden, denn die schwach gelbe Lösungsfarbe der Säure XVI in verdünnter Natronlauge schlägt auf Zusatz von Natriumhydrosulfit augenblicklich in Dunkelrot um. Auch das Gemisch der an sich in kaltem Wasser praktisch unlöslichen Calciumsalze, welche man durch Oxydation des 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrons mit überschüssiger Chromsäure und Fällen der

ammoniakalischen Lösung der gebildeten Säuren mit Calciumchlorid erhält (vgl. oben), gibt mit alkalischem Natriumhydro-sulfit eine rotbraune küpenartige Lösung.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von E. Karl.)

5-*p*-Tolyl-2-methylbenzophenon-2'-carbonsäure oder 4, 4'-Di-methyl-1, 1'-diphenyl-3-phtaloylsäure (Formel XI).

Die Vorschrift von Schöll und Seer¹ zur Darstellung dieser Säure wurde in folgender Weise abgeändert:

10 g *p*-Ditolyl werden mit 8·5 g Phtalsäureanhydrid (1 Mol = 8·13 g) innig verrieben, in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetragen und 10 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach neunstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Reaktion beendet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt, wie früher beschrieben wurde, jedoch ist es zur Vermeidung von Verlusten zweckmäßiger, die nicht in Reaktion getretene Phtalsäure nicht durch erschöpfende Extraktion mit Wasser zu entfernen, sondern das Rohprodukt in Chloroform zu lösen, nachdem man das Aluminium und die Hauptmenge der Phtalsäure durch längeres Kochen mit etwa 1 l angesäuertem Wasser in Lösung gebracht hat. Phtalsäure ist in kaltem Chloroform unlöslich. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne eingedampft (Ausbeute 91 % der Theorie) und der Rückstand aus Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisiert.

5-*p*-Tolyl-2-methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure (Formel XIII).

20 g 5-*p*-Tolyl-2-methylbenzophenon-2'-carbonsäure (XI) werden in 250 cm³ doppeltnormaler Natronlauge gelöst, 20 g Zinkstaub und 15 cm³ ammoniakalischer Kupfersulfatlösung zugegeben und das Ganze am Rückflußkühler 75 Stunden zum

¹ Schöll und Seer, Berl. Ber., 44, 1095 (1911).

Sieden erhitzt. Nach je 12 Stunden werden je 1 bis 2 g Zinkstaub und einige Kubikzentimeter Natronlauge zugegeben. Nach beendigter Reaktion wird mit siedendem Wasser stark verdünnt, vom Zink abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit kalter verdünnter Natriumcarbonatlösung behandelt, von Spuren ungelösten Laktons abfiltriert und die 5-*p*-Tolyl-2-methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure im Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die Ausbeute an umgefälltem Rohprodukt beträgt 17·5 g, d. i. 92% der Theorie. Aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, sternförmig angeordnete Nadelchen, die für die Analyse bei 120° getrocknet wurden.

0·1525 g Substanz gaben 0·4681 g CO₂ und 0·0910 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ O ₂
C	83·71	83·54
H	6·67	6·33

Der Schmelzpunkt der 5-*p*-Tolyl-2-methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure liegt bei 163 bis 164°. Die Säure ist sehr leicht löslich in siedendem Methylalkohol, Äther und Eisessig, mittleicht in Ligroin, sehr schwer in Wasser. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und schlägt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit in Rotviolett um.

1-Methyl-4-*p*-tolylanthron-10 (Formel XIV).

3 g 5-*p*-Tolyl-2-methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure werden mit 9 g wasserfreiem Chlorzink innig verrieben und das Gemenge unter Chlorcalciumverschluß 3 Viertelstunden auf 155° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rotbraune Schmelze in einer Reibschale mit etwas konzentrierter Salzsäure zu einem Brei angerieben und dann mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, bis die Substanz beim Verbrennen keine Asche mehr hinterläßt. Hierauf wird zur Entfernung von etwas unveränderter Säure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung extrahiert und der unlösliche Rückstand aus verdünntem

Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das 1-Methyl-4-*p*-tolyl-anthron-10 in Form fahlgelber länglicher Prismen, die bei 145 bis 146° schmelzen.

0·1497 g Substanz gaben 0·4834 g CO₂ und 0·0878 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ O
C	88·07	88·55
H	6·56	6·09

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In kalter Natronlauge ist er unlöslich, löst sich jedoch allmählich beim Kochen mit Natron- beziehungsweise Kalilauge unter Umwandlung in 1-Methyl-4-*p*-tolyl-anthranol-10. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn leicht mit rotbrauner Farbe, alkoholisches Kali ebenfalls leicht mit rötlich-gelber Farbe.

1,1'-Dimethyl-4,4'-di-*p*-tolyl-9,9'-dianthron-10,10'¹
(Formel XV).

1 g 1-Methyl-4-*p*-tolylanthron-10 wird in Eisessig gelöst, zu der heißen Lösung ziemlich schnell in kleinen Portionen eine Lösung von 0·85 g wasserfreiem Ferrichlorid in 8 cm³ Wasser und nach jedesmaligem Zusatz so viel Eisessig zugefügt, daß die durch die wässrige Lösung verursachte Trübung wieder verschwindet. Nachdem alles Ferrichlorid eingetragen ist, beginnt sofort die krystallinische Ausscheidung des Dianthrons. Man erhitzt hierauf noch 40 Minuten zum Sieden, filtriert nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie auf dem Filter zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol. Ausbeute 0·65 g.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle und nötigenfalls nach Zusatz einiger Tropfen Wasser erhält man das Dianthron in Form von farblosen,

¹ Vgl. Dimroth, Berl. Ber., 34, 222 (1901); Scholl und Neovius, Berl. Ber., 44, 1084 (1911).

glitzernden, prismatischen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 237° liegt.

Gießt man das Filtrat der ersten Krystallisation in Wasser, filtriert die abgeschiedenen Flocken, wäscht sie auf dem Filter mit Wasser und kaltem Alkohol (zur Entfernung von unverändertem Methyltolylanthon) und krystallisiert den Rückstand zweimal aus verdünntem Eisessig, so erhält man eine weitere geringe Menge an reinem Dianthron.

Für die Analyse wurden die Krystalle vom Schmelzpunkt 237° bei 125° getrocknet.

0·1480 g Substanz gaben 0·4807 g CO₂ und 0·0763 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄₄ H ₃₄ O ₂
C	88·58	88·84
H	5·77	5·76

Das 1,1'-Dimethyl-4-4'-di-*p*-tolyl-9,9'-dianthron-10,10' ist auch in amorpher Form in verdünnter Natronlauge unlöslich und gibt mit alkalischem Hydrosulfit keine gefärbte Lösung. Von alkoholischem Kali wird es in krystallinischer Form schwer angegriffen, geht aber bei längerem Kochen in Lösung. Auf Zusatz von Wasser tritt ein Opalisieren der Lösung ein, aus der sich allmählich farblose Flocken ausscheiden. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Dianthron leicht mit roter Farbe. Bei längerem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur oder bei kurzem Erwärmen bildet sich eine Sulfosäure, wobei die Farbe der Lösung in Violett umschlägt.

1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon (2,3-Phtaloyl-4,4'-dimethyl-1,1'-diphenyl, Formel XII).

Eine Lösung von 4·5 g 1-Methyl-4-*p*-tolylanthon-10 in Eisessig wird mit 2·3 g in Eisessig gelöster Chromsäure auf einmal versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in Wasser ein, filtriert die ausgeschiedenen Flocken ab und wäscht auf dem Filter gründlich mit heißem Wasser. Das Reaktionsprodukt besteht im wesentlichen aus 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon, dem eine geringe

Menge einer durch weiter gehende Oxydation entstandene Anthrachinoncarbonsäure beigemischt ist. Letztere entfernt man durch Behandeln mit verdünntem Alkali oder Ammoniak und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig. Falls man aus der Eisessiglösung auch nach längerem Kochen mit Tierkohle keine gut ausgebildeten Krystalle erhält, unterwirft man zunächst das mit Alkali behandelte Rohprodukt der Sublimation im Kohlendioxydstrom und krystallisiert dann das Sublimat aus Eisessig um.

1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon krystallisiert in schönen gelben Nadeln, die bei 212° schmelzen.

0·1413 g Substanz gaben 0·4364 g CO₂ und 0·0624 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₆ O ₂
C	84·23	84·58
H	4·94	5·17

1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon ist unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und den höher siedenden Mitteln. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt es keine gefärbte Lösung.

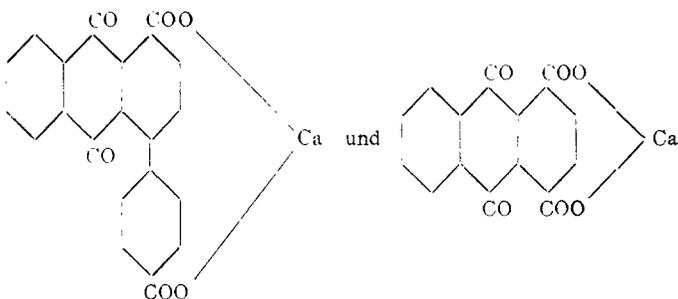
Durch stärkere Oxydation, mehrstündiges Kochen des in Eisessig gelösten 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrons-10 mit der zwölf-fachen Gewichtsmenge Chromsäure erhält man ein Reaktionsprodukt, das zum größten Teil in Ammoniak löslich ist. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Calciumchloridlösung ein mikrokrystallinisches, gelbrotes Calciumsalz aus, dessen Analyse folgenden Wert ergab:

0·0866 g Substanz gaben 0·0130 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Ca.....	10·73

Es dürfte demnach ein Gemisch folgender Körper vorliegen:



$C_{22}H_{10}O_6Ca$: ber. 9·78% Ca.

$C_{16}H_6O_6Ca$: ber. 12·01% Ca.

Das Gemisch der Calciumsalze gibt mit alkalischem Hydro-sulfit eine rotbraune, küpenartige Lösung, zeigt also die bekannte Anthrachinonreaktion. Dadurch ist zweifellos nachgewiesen, daß das aus der 5-*p*-Tolyl-2-methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure mit Chlorzink erhaltene Kondensationsprodukt ein Anthronderivat und der aus diesem durch gemäßigte Oxydation entstehende indifferente Körper vom Schmelzpunkt 212° das 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon sein muß.

4-*p*-Carboxyphenylanthrachinon-1-carbonsäure (2,3-Phthaloyl-1,1'-diphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Formel XVI).

1 Teil 1-Methyl-4-*p*-tolylanthrachinon wird mit 10 Teilen Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·1) im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in verdünntem Ammoniak gelöst und die klare Lösung heiß mit verdünnter Salzsäure angesäuert; dabei fällt die 4-*p*-Carboxyphenylanthrachinon-1-carbonsäure in schwach gelben, mikroskopischen Nadelchen aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

0·1429 g Substanz gaben 0·3720 g CO_2 und 0·0482 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{12}O_6$
C	71·00	70·95
H	3·68	3·25

Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. Die schwach gelbe Lösung in verdünnter Natronlauge wird auf Zusatz von Natriumhydrosulfit dunkelrot.