

Zur Kenntnis des β -Anthrachinonaldehydes

von

Alfred Eckert.

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1913.)

Die zu beschreibenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, den bereits viel gesuchten Indigo des Anthrachinons darzustellen. Während der Ausführung dieser Absicht erfuhr ich, daß Prof. Scholl mit demselben Thema bereits längere Zeit beschäftigt sei. Ich habe daher diese Arbeit aufgegeben, möchte aber doch, da bei der großen technischen Bedeutung der Anthrachinonderivate jeder kleine Beitrag zu deren Kenntnis von Interesse ist, über die bisher erhaltenen Resultate berichten.

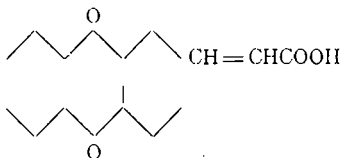
Als Ausgangsmaterial diente der β -Anthrachinonaldehyd, der durch ein Patent der B. A. S. F.¹ eine leicht zugängliche Substanz geworden ist. Aus diesem wurde die β -Anthrachinoyl-akrylsäure nach den üblichen Methoden dargestellt. Diese sollte nun nach der bekannten Bayer'schen Indigosynthese weiter verarbeitet werden. Es gelang aber nicht, die Säure unzersetzt zu nitrieren. Man erhält vielmehr bei Einwirkung der Salpetersäure durch Oxydation der Säure einen Nitroanthrachinonaldehyd, der identisch ist mit dem durch direktes Nitrieren von β -Anthrachinonaldehyd erhaltenen Nitroaldehyd. Durch Oxydation desselben zur entsprechenden Carbonsäure und Abbauen dieser nach der Hofmann'schen Methode konnte

¹ D. R. P. 174.984; Ullmann, Berl. Ber., 46, 712 (1913).

gezeigt werden, daß dieser Nitroaldehyd ein 1-Nitroanthrachinon-6-aldehyd ist.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der β -Anthrachinoylakrylsäure



werden 5 g β -Anthrachinonaldehyd und 2.5 g Natriumacetat mit 30 cm^3 Essigsäureanhydrid 1 bis 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und der Rückstand mit Salzsäure gekocht, um das etwa vorhandene Salz zu zersetzen. Man erhält auf diese Weise 3.8 g nahezu reiner Säure. Das Filtrat enthält noch ziemliche Mengen der Säure, doch ist die Trennung derselben von dem reichlich vorhandenen Harz ziemlich schwierig durchzuführen. Durch längeres Kochen des Reaktionsgemisches konnte die Ausbeute an der Säure nicht erhöht werden. Es bildet sich im Gegenteil noch mehr Harz und die Reinigung wird bedeutend erschwert. Auch die Verwendung von Kaliumacetat, das bekanntlich bei der Perkin'schen Reaktion oft mit Vorteil benutzt wird,¹ brachte keine Verbesserung der Ausbeute. Die nach dem geschilderten Verfahren dargestellte β -Anthrachinoylakrylsäure ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zur Reinigung krystallisiert man sie am besten aus Nitro- oder Chlorbenzol um.

0.1062 g gaben 0.279 g CO_2 und 0.0515 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C	71.67	71.83
H	5.42	5.63

¹ Hans Meyer und Beer, Monatshefte für Chemie, 34, 651 (1913).

Sie krystallisiert in kleinen, glänzenden, schwach gelb gefärbten Nadeln. Fp. 335.

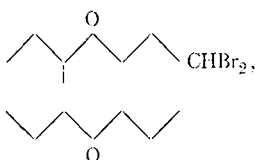
Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die fein gepulverte Säure in neutralem Alkohol aufgeschwemmt und mit alkoholischer Natronlauge in der Hitze titriert.

0.4182 g verbrauchten $14.9 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Natronlauge.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	280.7	278

Das Natriumsalz ist schwer löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiert in gelblichen Nadelchen.

Man erhält die β -Anthrachinoylakrylsäure auch direkt aus dem ω -Dibrommethylantrachinon



indem man dasselbe mit Eisessig und Kaliumacetat kocht.

4 g ω -Dibrommethylantrachinon werden mit 3 g geschmolzenem Kaliumacetat und 20 cm^3 Eisessig 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt und aus dem Reaktionsprodukt die gebildete Säure durch Auskochen mit Lauge extrahiert. Die so erhaltene Säure ist sehr rein, doch sind die Ausbeuten wenig zufriedenstellend, so daß man zweckmäßiger so wie oben angegeben verfährt.

Versetzt man die alkalische Lösung der β -Anthrachinoylakrylsäure mit Kaliumpermanganat, so wird dieses sofort entfärbt, indem die Säure zu β -Anthrachinonaldehyd oxydiert wird. Aus dem abfiltrierten Braunstein kann man durch Auskochen mit Alkohol den Aldehyd extrahieren. Durch den Schmelzpunkt und durch das charakteristische Phenylhydrazon konnte er leicht identifiziert werden.

Nitroaldehyd aus β -Anthrachinoylakrylsäure.

Man löst 5 g der Säure in 50 g konzentrierter Schwefelsäure und versetzt die eisgekühlte Lösung mit 20 g einer

50% Salpetersäure enthaltenden Mischsäure. Nach kurzer Zeit schon bemerkt man die Entwicklung von Kohlendioxyd. Man läßt 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis. Das ausgeschiedene Produkt wird durch Kochen mit Sodalösung von Säure befreit. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird es gereinigt. Fp. 268°.

0·1482 g gaben 7·0 cm^3 N (25° und 744 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	5·22	4·99

Der so dargestellte Nitroaldehyd $C_{14}H_6O_2$ $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ COH \end{array} \right.$ ist unlöslich in Wasser und Alkalien. Beim Erwärmen mit wässriger Bisulfitlauge löst er sich vollständig auf. In Eisessig und Chlorbenzol ist er in der Hitze leicht löslich und krystallisiert daraus in schwach gelben Nadeln aus. In Pyridin löst er sich in der Kälte mit gelber Farbe. Beim Erwärmen färbt sich diese Lösung rot. (Analog verhalten sich die Nitroanthrachinone.¹) Ein gleiches Verhalten zeigt die Lösung des Aldehydes in Anilin. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe. Erwärmt man diese Lösung, so färbt sie sich allmählich rot unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Es tritt dieselbe Reaktion ein wie beim Erhitzen der Nitroanthrachinone mit Schwefelsäure. Aus der roten Lösung fällt mit Wasser ein in Alkali mit violetter Farbe löslicher Farbstoff.

Durch Nitrieren von β -Anthrachinaldehyd erhält man denselben Nitroaldehyd. 5 g desselben wurden in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit 3 cm^3 der obigen Nitriersäure versetzt. Man läßt noch 3 Stunden stehen und gießt dann auf Eis. Der erhaltene Nitroaldehyd ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein.

Das Phenylhydrazon bildet sich leicht, wenn man die erkaltete Lösung des Aldehydes in Eisessig mit Phenylhydrazin versetzt. (Erwärmen des Aldehydes mit Phenylhydrazin muß vermieden werden, da dabei die Nitrogruppe reduziert wird.)

¹ Siehe dazu D. R. P. 145.238.

Das Phenylhydrazon bildet dunkelviolette Nadelchen. Fp. 312°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe. Beim Erwärmen schlägt die Farbe in hellgelb um, indem Verseifung eintritt.

0·1013 g gaben 10·2 cm³ N (22° und 748 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	11·35	11·32

Das Azin wurde aus dem Aldehyd und Hydrazinhydrat in essigsaurer Lösung erhalten. Es fällt dabei als hellgelber Niederschlag aus. Man krystallisiert es aus Nitro- oder Chlorbenzol um. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüngelber Farbe.

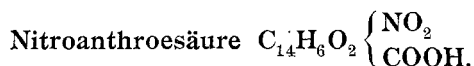
0·1243 g gaben 11·4 cm³ N (20° und 744 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	10·32	10·21

Die Bisulfitverbindung wurde erhalten, indem man in Wasser aufgeschlämmten Aldehyd mit Bisulfitlösung versetzt und schwach erwärmt, bis aller Aldehyd gelöst ist. Beim Abkühlen fällt die Bisulfitverbindung als krystallisierter, schwach gelber Niederschlag aus. Bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösung färbt sich dieselbe rötlich, indem teilweise Reduktion eintritt.

0·2468 g verbrauchten zur Oxydation des Bisulfites 12·8 cm³ $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung. Für die Formel C₁₅H₇NO₅·NaHSO₃ würde der Verbrauch 12·5 cm³ sein.



Durch Oxydation des Nitroaldehydes in Eisessig mit Chromsäure erhält man eine Nitroanthrachinoncarbonsäure. 5 g Aldehyd wurden in der nötigen Menge Eisessig heiß gelöst, 5 g konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und mit einer

konzentrierten wässrigen Lösung von 2.5 g Chromtrioxyd oxydiert. Man erwärmt noch 2 Stunden am Wasserbade und fällt dann die gebildete Säure mit Wasser aus. Das Rohprodukt wird durch Lösen in Soda von etwas unverändertem Aldehyd befreit. Die Säure ist leicht löslich in heißem Toluol, Chlorbenzol und Eisessig und krystallisiert daraus in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

0.153 g gaben 6.8 cm³ N (22° und 730 mm).

In 100 Teilen:

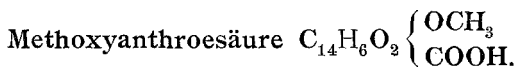
	Gefunden	Berechnet
N	4.80	4.72

Durch Lösen in Natronlauge erhält man das Natriumsalz, das in gelblichen Nadeln krystallisiert.

0.3751 g verbrauchten 13.2 cm³ $\frac{1}{10}$ normale NaOH.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	284	281

Die Nitrogruppe in dieser Säure ist sehr leicht austauschbar. Schon bei längerem Kochen mit wässriger Lauge findet Ersatz durch Hydroxyl statt, indem sich gleichzeitig Nitrit bildet, das man leicht als solches nachweisen kann. Doch kann man auf diese Weise keine reine Oxysäure erhalten. Beim Erwärmen mit Anilin löst sich die Säure erst mit gelber Farbe, beim längeren Kochen färbt sich die Flüssigkeit violett. Es bildet sich dabei eine Anilidocarbonsäure.



Behandelt man die Nitroanthroesäure mit methylalkoholischer Lauge, so wird die Nitrogruppe durch OCH₃ ersetzt.¹ 2 g Nitrosäure wurden mit 3 g NaOH und 60 g Methylalkohol 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol

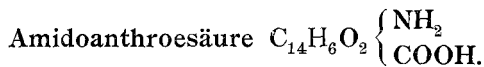
¹ D. R. P. 75.054, 77.818.

abgedampft und die verdünnte filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt. Die Säure ist leicht löslich in Eisessig und krystallisiert daraus in gelben Nadelchen. Fp. 279°.

0·3039 g gaben 0·2500 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	10·85	10·99



Diese wurde aus der Nitrosäure durch Reduktion mit Schwefelnatrium oder alkalischer Zinnchlorürlösung erhalten. Sie ist leicht löslich in Aceton und Eisessig und krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in braunroten Nadelchen, die an der Luft verwittern. Fp. 338°.

0·1362 g gaben 6·7 cm³ N (22° und 734 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	5·42	5·25

Abbau der Nitroanthroesäure.

Durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid wurde aus der Säure das Chlorid dargestellt. Dieses wurde in trockenem Benzol suspendiert und diese Suspension in gut gekühltes Ammoniak einfließen gelassen. Man läßt das Gemisch 2 Stunden in der Kälte stehen und vertreibt dann das Benzol am Wasserbade. Das rohe Amid wird aus Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Kleine Schüppchen, die sich bei 330° zersetzen.

0·1626 g gaben 14·3 cm³ N (22° und 734 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	9·69	9·46

Das Amid wird durch wässrige Lauge nur sehr schwer angegriffen. Zum Abbau desselben muß man es in sehr fein

verteilte Form bringen.¹ Dies wird durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser erreicht. Zur Aufarbeitung wird das noch feuchte Amid verwendet, da es beim Trocknen wieder kristallinisch wird. 5 g Amid werden mit 200 cm^3 Bromlauge (8 g Kaliumhydroxyd, 4 g Brom und 200 cm^3 Wasser) eine Stunde in der Kälte geschüttelt. Dann wird zur Vollendung der Reaktion noch eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Das gebildete Nitroamidoanthrachinon $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} NH_2 \\ NO_2 \end{cases}$ läßt sich nur sehr schwer reinigen. Am schnellsten gelangt man noch durch Sublimation zum Ziele. Das sublimierte Produkt wird dann noch aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es ist ziemlich leicht löslich in Nitro- und Chlorbenzol, etwas schwerer in Eisessig. Es kristallisiert in kleinen rotorangen Schüppchen, die bei 274° schmelzen.

0·1892 g gaben 18 cm^3 N (22° und 740 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	10·74	10·47

Zur Reduktion des Nitroamidoanthrachinons wurde Schwefelnatrium verwendet. Es ist nicht nötig, von einem ganz reinen Produkt auszugehen, sondern man reduziert direkt das Rohprodukt des Hofmann'schen Abbaues und reinigt das entstandene Diamidoanthrachinon $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$ durch Sublimation. Schließlich wird noch aus Eisessig umkristallisiert. Rote Nadeln, die bei 292° schmelzen.

0·141 g gaben 15·1 cm^3 N (22° und 738 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	11·87	11·74

Die leichte Ersetzbarkeit der Nitrogruppe in der Nitroanthroensäure machen es wahrscheinlich, daß dieselbe in einer

¹ Ein Analogon dazu siehe Terres, Berl. Ber., 46, 1641 (1913).

α -Stellung steht. Es kommen also für das gebildete Diaminoanthrachinon vier Isomere in Betracht, nämlich das 1,2-, das 1,3-, das 1,6- und das 1,7-Diaminoanthrachinon. Von diesen ist nur das 1,2-Diaminoanthrachinon näher bekannt.¹ Dasselbe ist den angegebenen Eigenschaften nach verschieden von dem erhaltenen.

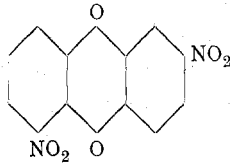
Nach dem D. R. P. 167.699 entstehen bei der energischen Nitrierung des Anthrachinons auch 1,6- und 1,7-Dinitroanthrachinon, welche leicht zu den entsprechenden Diaminoanthrachinonen reduzierbar sein müßten. Es wurde daher eine

Nitrierung des Anthrachinons

vorgenommen. 100 g Anthrachinon wurden in 1 kg Monohydrat gelöst und diese Lösung ohne äußere Kühlung mit 460 g Mischsäure (230 g Salpetersäure 1·5 und 230 g Monohydrat) partienweise unter gutem Rühren versetzt. Dabei steigt die Temperatur auf etwa 70 bis 80°. Zur Vollendung der Nitrierung erwärmt man noch 3 Stunden am Wasserbade. Nach dem Erkalten wird auf einem Steinfilter abgesaugt. Bei der weiteren Aufarbeitung zeigte es sich, daß der Niederschlag im wesentlichen aus 1,5-Dinitroanthrachinon besteht, daneben enthält er auch die Hauptmenge des gebildeten 1,8-Dinitroanthrachinons. Die anderen Isomeren finden sich in der abgesaugten Mutterlauge und werden aus derselben so abgeschieden, daß man sie in flachen Gefäßen längere Zeit feuchter Luft aussetzt. Durch diesen Kunstgriff erhält man die Dinitroanthrachinone viel reiner als durch Fällen mit Wasser. Das abgeschiedene Gemenge wird nun fraktioniert aus Eisessig kristallisiert. Darin ist das 1,6-Dinitroanthrachinon viel leichter löslich als das isomere 1,7. Die in den erwähnten Patenten noch angeführten Dinitroanthrachinone (2,6 und 2,7) habe ich nicht isolieren können. Sie entstehen auch nur in ganz untergeordneter Menge. Man erhält bei dieser Arbeitsweise etwa 75% 1,5-, 10% 1,6-, 5% 1,8- und 5% 1,7-Dinitroanthrachinon. Der Rest entfällt zum größten Teil auf gebildete saure Verunreinigungen und auf die erwähnten β , β' -Dinitroanthrachinone.

¹ Berl. Ber., 46, 1641 (1913).

Das 1,6-Dinitroanthrachinon



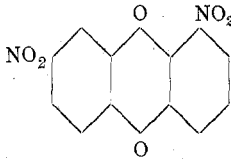
ist ziemlich leicht löslich in Eisessig und krystallisiert daraus in nahezu weißen, sternförmig gruppierten Nadelchen, die bei 257 bis 259° schmelzen. Es wird beim Reiben stark elektrisch. In Nitrobenzol ist es sehr leicht löslich. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure und Schwefel (etwa nach dem D. R. P. 105.567) erhält man keine Hexaoxyanthrachinonsulfosäure, sondern einen bedeutend trüber färbenden, noch stickstoffhaltigen Farbstoff.

0·2814 g gaben 24·2 cm^3 N (25° und 744 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	9·52	9·39

Das 1,7-Dinitroanthrachinon



wird am besten durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, gereinigt. Es bildet lichtgelbe Nadelchen, die bei 295° schmelzen. Beim Behandeln mit Oleum verhält es sich wie das 1,6-Dinitroanthrachinon.

0·1608 g gaben 13·8 cm^3 N (24° und 740 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	9·48	9·39

Durch Reduktion des 1,6-Dinitroanthrachinons mit Schwefelnatrium erhält man das

1, 6-Diaminoanthrachinin.

Man reinigt am besten durch Sublimation und nachheriges Umkrystallisieren aus Eisessig. Rote Nadeln, die bei 292° schmelzen. Ein Gemisch des auf diese Weise und dem aus dem Nitroanthrachinonaldehyd erhaltenen Diaminoanthrachinin schmolz auch bei 292° . Da auch sonst alle Eigenschaften dieser Körper übereinstimmten, so haben wir dasselbe als 1,6-Diaminoanthrachinin anzusprechen.

Aus dem 1,6-Diaminoanthrachinin, welches durch Abbau erhalten worden war, wurde auch das entsprechende Dioxyanthrachinin dargestellt. 0.5 g desselben wurden in 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einigen Körnchen Nitrit diazotiert. Man läßt eine Stunde in Eis stehen, verdünnt dann mit 30 cm^3 Wasser und filtriert ausgeschiedene Verunreinigungen ab. Nun erhitzt man das Filtrat zum Sieden. Das ausgeschiedene Oxyanthrachinin wird durch Lösen in Lauge und Fällern mit Kohlensäure gereinigt. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es in gelben Nadeln, die bei 269° schmelzen. In Lauge löst es sich mit gelbroter Farbe. Diese Lösung gibt mit Calcium- und Bariumsalzen die auch in heißem Wasser nur sehr schwer löslichen Kalk- und Barytlacke. Diese Eigenschaften stimmen ebenfalls vollkommen überein mit den in der Literatur¹ enthaltenen Angaben über das 1,6-Dioxyanthrachinin. Zu einer Analyse mangelte mir das Material.

Beim Nitrieren von β -Anthrachinonaldehyd erhält man also den 1-Nitroanthrachinin-6-aldehyd.

Anhang.

Wendet man bei der Bromierung des β -Methylantrachinons einen großen Überschuß an Brom an, so erhält man das ω -Tribrommethylantrachinin. Man gelangt direkt zu einem reinen Produkt, wenn man nach den Angaben des D. R. P. 216.715 arbeitet. Man krystallisiert das erhaltene Produkt noch aus Nitrobenzol oder Xylol um. Gelbliche Schuppen,

¹ Frobenius, Berl. Ber., 40, 1048; D. R. P. 145.188, 202.398.

die bei 281° schmelzen. Es ist in Nitrobenzol und Xylol ziemlich schwer löslich.

0·1078 g gaben 0·1328 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Br	52·43	52·29

Beim Erhitzen mit Kalkmilch auf 180° erhält man β -Anthrachinoncarbonsäure, die man nach dem Zersetzen des gebildeten Kalksalzes mit Salzsäure leicht am Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften erkennen kann.

Beim Behandeln des ω -Tribrommethylantrachinons mit Kupferpulver in Nitrobenzollösung erhält man das von Ullmann¹ aus 2,2-Diantrachinoylacetylendibromid erhaltene 2,2-Diphthaloyltolan. 2 g des Tribromides wurden mit 1·5 g Kupferbronze und 5 cm³ Nitrobenzol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, mit Alkohol das Nitrobenzol und darauf mit Salpetersäure und Ammoniak das überschüssige Kupfer und das gebildete Cuprobromid entfernt. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man das Produkt rein. Fp. 348 bis 350° .

0·1311 g gaben 0·3955 g CO₂ und 0·0385 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	82·27	82·19
H	3·29	3·19

¹ Berl. Ber., 46, 724 (1913).