

Über Reduktionen mittels Aluminiumpulver in konzentriert-schwefelsaurer Lösung

Von

Alfred Eckert und Rudolf Pollak

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1916)

Im D. R. P. 190656¹ ist eine Methode zur Reduktion von Anthrachinonderivaten beschrieben, die darin besteht, daß man das Anthrachinonderivat in konzentriert-schwefelsaurer Lösung mit einem Metallpulver (Cu oder Al) behandelt. In einer Reihe weiterer Patente¹ ist diese Methode zur Darstellung einiger Küpenfarbstoffe angewendet worden. R. Scholl und J. Mansfeld² haben auf diese Weise 1,1'-Dianthraquinonyl zu Mesobenzdianthron reduzieren können. Durch gelinde Einwirkung der genannten Reduktionsmittel erhält man, wie im D. R. P. 201542 gezeigt wird, aus Anthrachinon Anthron.

Wir haben diese Reaktion näher studiert und konnten zeigen, daß man aus Anthrachinon zunächst Anthrahydrochinon erhält, welches dann bei weiterer Reduktion in Anthron übergeht. Das Anthrahydrochinon haben wir sowohl als solches, als auch in Form seiner beständigeren Diacetyl- und Dibenzoylverbindung dargestellt. Der glatte Verlauf der Reaktion bei

¹ D. R. P., 194197, 203436, 205422.

² Berl. Ber., 43 (1910) und D. R. P. 190799.

Gegenwart von Säureanhydriden veranlaßte uns, auch einige andere Anthrachinonderivate auf diese Weise reduzierend zu acylieren. Im weiteren zeigte sich, daß derselbe Effekt erreicht wird, wenn man an Stelle der Säureanhydride die entsprechenden Säuren verwendet.

Schließlich haben wir auch andere aromatische Ketone mit diesen Reduktionsmitteln behandelt. Aus Benzophenon erhielten wir β -Benzpinakolin, aus Benzoylbenzoesäure das bereits von Ullmann dargestellte Dilakton der Dioxy-tetraphenyläthandicarbonsäure. Acridon ließ sich auf diese Weise nicht reduzieren.

Zur Ausführung der Reduktion haben wir die Substanz in der 20- bis 30fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung nach und nach unter stetem Umschwenken ein Fünftel der angewendeten Substanzmenge Aluminiumbronze gegeben. Da sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt, muß für gute Kühlung gesorgt werden. Das Ende der Reaktion gibt sich gewöhnlich durch starkes Schäumen des Gemisches kund. Man gießt dann in Wasser und extrahiert das entstandene Reaktionsprodukt mit einem passenden Lösungsmittel.

Experimenteller Teil.

Behandelt man Anthrachinon in der eben angegebenen Weise, so färbt sich die Lösung bald stark dunkel. Unterbricht man nun die Reaktion (bei Verwendung von 5 g Anthrachinon etwa nach 10 Minuten) durch Eingießen in Wasser, so erhält man Anthrahydrochinon, welches man aus dem noch feuchten Niederschlag durch rasches Extrahieren mit Äther isolieren kann. Der Rückstand enthält das überschüssige Aluminium und nicht in Reaktion getretenes Anthrachinon. Das so dargestellte Anthrahydrochinon löst sich in Lauge mit der bekannten roten Farbe und zeigt auch sonst alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Läßt man die Reduktion weiter gehen, als eben beschrieben wurde, so hellt sich die dunkle Flüssigkeit bald wieder auf. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man nun Anthron.

Reduzierende Acylierung.

Behandelt man eine Lösung von 5 g Anthrachinon in 100 g Schwefelsäure und 30 g Eisessig mit 1 g Aluminiumpulver, so erhält man nach dem Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Eisessig das Diacetylanthrahydrochinon in Form schöner Nadeln, die bei 260° unter Dunkelfärbung schmelzen.

Analog wurde das Dibenzoylanthrahydrochinon dargestellt. Schmelzpunkt 292°.

Reduziert man 1,5-Dichloranthrachinon nach der angegebenen Weise, so erhält man das Diacetyl-1,5-dichloranthrahydrochinon. Orange gelbe, bei 249° schmelzende Nadeln aus Eisessig.

4·824 mg gaben 3·808 mg AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_6Cl_2O_2(C_2H_3O)_2$	Gefunden
Cl	19·5	19·5

Setzt man der Reduktionsflüssigkeit keine Essigsäure zu und verdünnt man das Gemisch erst dann, wenn die auftretende blaue Färbung wieder verschwunden ist, so erhält man das 1,5-Dichloranthron. Gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmelzpunkt 178 bis 180°.

4·712 mg gaben 5·160 mg AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_3Cl_2O$	Gefunden
Cl	26·98	27·09

Es sei bemerkt, daß es nicht gelang, das 1·5-Dichloranthrachinon nach der Methode von Liebermann und Gimbel¹ mit Zinn und Salzsäure in essigsaurer Lösung zu reduzieren.

Liebermann hat durch Reduktion von Anthrachinon-sulfosäuren und Derivaten derselben mit Zinn und Salzsäure

¹ B. 20, 1854 (1887).

Anthranolsulfosäuren dargestellt.¹ Reduziert man Anthraquinonsulfosäuren in der oben angegebenen Weise, so erhält man leicht die bisher unbekanntenen Sulfosäuren des Anthrahydrochinons in Form ihrer Acylderivate.

Man reduziert in gewöhnlicher Weise, vermeidet aber bei der Verdünnung einen allzu großen Überschuß von Wasser. Durch Aussalzen der Filtrate mit viel Kochsalz erhält man die Natriumsalze der betreffenden Sulfosäuren. Die Ausbeuten sind hier etwas geringer, da die Salze in Wasser leicht löslich sind. Mit Zink und Lauge geben die erwähnten Salze keine Färbung mehr. Kocht man ihre wässrige Lösung mit starker Lauge, so tritt Verseifung ein und man erhält die rote Lösung der Anthrahydrochinonderivate. Gereinigt wurden die Salze durch Umkrystallisieren aus Wasser.

Diacetylanthrahydrochinon-1-sulfosaures Natrium, hellgelbe Blättchen.

4·908 mg gaben 9·72 mg CO₂, 1·36 mg H₂O, 0·922 mg Na₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₇SO₃Na(C₂H₃O)₂</u>	Gefunden
C	54·7	54·0
H	3·1	3·1
Na	5·8	6·1

Dibenzoylanthrahydrochinon-1-sulfosaures Natrium: graue Blättchen, die etwas schwerer löslich sind als das Acetylderivat.

5·311 mg gaben 12·49 mg CO₂, 1·61 mg H₂O, 0·712 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₇SO₃Na(C₇H₅O)₂</u>	Gefunden
C	64·6	64·1
H	3·3	3·4
Na	4·4	4·4

¹ Berl. Ber., 43, 1007 (1910).

Diacetylanthrahydrochinon-2-sulfosaures Natrium: hellgelbe Kryställchen.

5·111 mg gaben 10·19 mg CO₂, 1·47 mg H₂O, 0·98 mg Na₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_7SO_5Na(C_2H_3O)_2$	Gefunden
C	54·7	54·4
H	3·1	3·2
Na	5·8	6·4

Dibenzoylanthrahydrochinon-2-sulfosaures Natrium: hellgraue Blättchen.

5·210 mg gaben 12·21 mg CO₂, 1·55 mg H₂O, 0·704 Na₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_7SO_5Na(C_7H_5O)_2$	Gefunden
C	64·6	63·9
H	3·3	3·3
Na	4·4	4·4

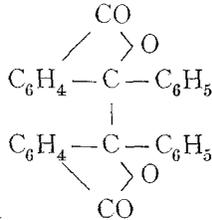
Reduktion von Benzophenon.

Das in gewöhnlicher Weise dargestellte Reduktionsprodukt wird durch Ausschütteln mit Äther vom unverändert gebliebenen Benzophenon befreit. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt der restliche Teil bei 178°. Das Reaktionsprodukt war identisch mit dem von Körner und Zincke¹ dargestellten β-Pinakolin. Ein Gemisch unseres Produktes und von nach Körner und Zincke dargestelltem Pinakon zeigte keine Depression des Mischungsschmelzpunktes. Zwischenprodukte der Reaktion konnten wir nicht erhalten, auch als wir um etwa entstandene labile Hydroxylderivate durch Veresterung zu schützen, Eisessig zusetzten.

¹ Berl. Ber., 10, 1473 (1877); 11, 65, 1396 (1878).

Reduktion der Benzoylbenzoesäure.

Als Reduktionsprodukt erhielten wir das Lakton der Dioxytetraphenyläthandicarbonensäure:



Schmelzpunkt 265°. Die Bildung des Dilaktone verläuft quantitativ. Ein Gemisch unseres Produktes mit einem nach Ullmann¹ aus Benzoylbenzoesäure mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellten ergab keine Depression des Schmelzpunktes. Auch die Spaltung unseres Präparats mit Alkalien verläuft genau so, wie es Ullmann für das Dilakton angibt.

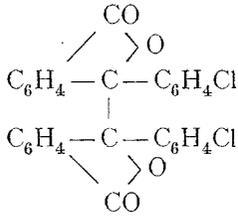
Die entstandene Benzoylbenzoesäure und das Phenylphthalid wurden isoliert und identifiziert.

Verhalten des Dilaktone gegen Schwefelsäure.

Erhitzt man das Dilakton mit der zehnfachen Menge 20prozentigem Oleum 3 Stunden im Ölbad auf 180°, so erhält man eine dunkelrote Lösung, die mit Wasser verdünnt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Kochsalz ausgesalzen, erwies sich als Anthrachinonderivat und ließ sich durch Behandeln mit Salzsäure und chloresurem Kalium nach dem D. R. P. 205105 in β -Chloranthrachinon überführen. Dieses konnte durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt als solches identifiziert werden. Bei der Sulfurierung des Dilaktone erhält man also β -Anthrachinonsulfosäure.

Reduziert man Parachlörbenzoylbenzoesäure in analoger Weise, so erhält man ebenfalls das entsprechende Dilakton. Es krystallisiert aus Eisessig, in dem es in der Hitze leicht löslich ist, in weißen Nadeln, die bei 247° schmelzen.

¹ Annalen, 291, 17 (1896).



0·1870 g gaben 0·4724 g CO₂ und 0·0618 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C.....	69·2	68·9
H.....	3·3	3·7