

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

## III. Mitteilung<sup>1</sup>

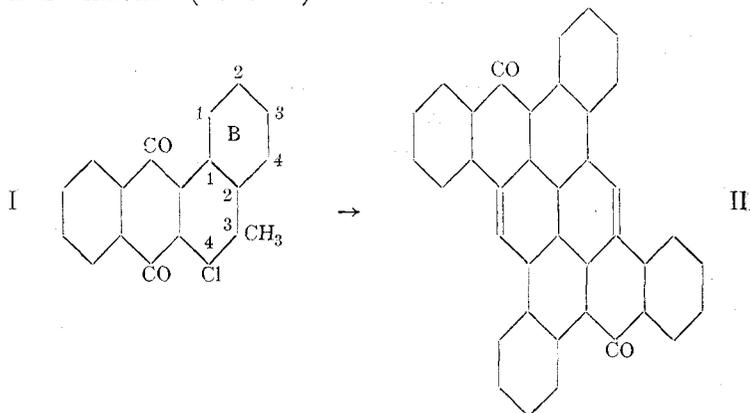
Von

R. Scholl, k. M. Akad. Wiss., Christian Seer und Alois Zinke

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Oktober 1920)

Die im Folgenden mitgeteilten, schon vor dem Kriege abgeschlossenen Untersuchungen gingen parallel und bilden eine Ergänzung zu den auf die Darstellung von Dibenzpyranthronen (vgl. Formel II) abzielenden Versuchen von Scholl und Tritsch (a. a. O.), sowie Scholl und Neuberger (a. a. O.) und steuerten wie diese zunächst hin auf die Gewinnung des noch unbekanntem 3-Methyl-4-chlor-1, 2-benzanthrachinons<sup>2</sup> (Formel I):

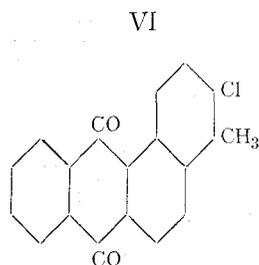
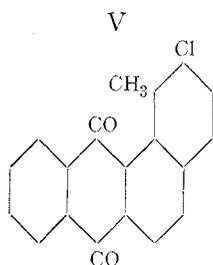
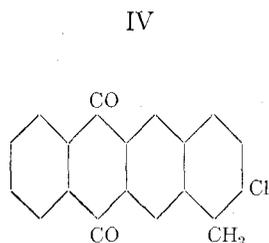
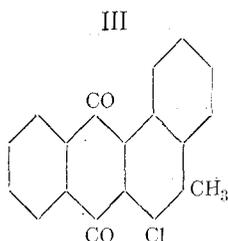


<sup>1</sup> I. und II. Mitteilung Scholl, Tritsch, M. 32, 997 (1911); Scholl, Neuberger, M. 33, 507 (1912).

<sup>2</sup> Zur Nomenklatur siehe B. 44, 1662 (1911); M. 32, 1043 (1911), M. 33, 507 (1912).

in dem die Substituenten die für die Bildung des Pyranthronkernes erforderliche Stellung besitzen würden.

Wir gingen bei unseren Versuchen, die gleich denen von Scholl, Tritsch und Neuberger zu einer Zeit begonnen wurden, da die Substitutionsverhältnisse des Naphtalins wenig geklärt waren, aus vom 1-Methyl-2-chlornaphtalin, das sich aus dem bekannten 1-Methyl-2-aminonaphtalin leicht gewinnen ließ. Das Methylchlornaphtalin ließ sich durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und  $\text{AlCl}_3$  ohne Schwierigkeit zu einer Naphtoylbenzoesäure und diese weiterhin zu einem Methylchlor-benzanthrachinon kondensieren. Für dieses war zwischen den folgenden vier Konstitutionsformeln zu entscheiden:



Die Probe auf Formel III konnte auf einfachstem Wege durch einige Reagenrohrversuche ausgeführt werden, wobei wir uns an die von Scholl und Neuberger<sup>1</sup> mit dem Methyl-Jod-Benzanthrachinon aus 1-Methyl-2-naphtol gemachten Erfahrungen halten konnten. Wird der Chlorkörper mit Kupfer- oder Silberpulver erhitzt und das Produkt mit alkoholischem Kali verschmolzen, also unter den Bedingungen der Umwandlung von 1-Jod-2-methylantrachinon über 2, 2'-Dimethyl-

<sup>1</sup> M. 33, 532 (1912).

1, 1'-bianthrachinonyl in Pyranthron<sup>1</sup> zur Reaktion gebracht, so erhält man keinen Farbstoff von der Art des Pyranthrons, beziehungsweise der Dibenzpyranthron<sup>2</sup> (vgl. Formel I → II), was beweist, daß der Phtalsäurerest keinesfalls in den substituierten Kern des 1-Methyl-2-chlor-Naphtalins eingetreten war, Formel III also nicht richtig sein kann.

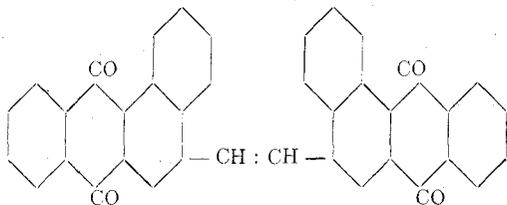
Derselbe Schluß ergibt sich aus dem weiteren Befunde, daß das Methyl-Chlor-Benzanthrachinon mit alkoholischem Kali verschmolzen, keinen Farbstoff von der Art des Anthraflavons,<sup>3</sup> beziehungsweise Dibenzanthraflavons<sup>4</sup> liefert — es zeigt viel-

<sup>1</sup> Scholl, B. 43, 346 (1910).

<sup>2</sup> Scholl, Seer, A. 394, 121 (1912).

<sup>3</sup> B. A. S. F., D. R.-P. 179.893 (M. H. Isler); R. Bohn, B. 43, 1001 (1910); Hepp, Uhlenhuth, Römer, B. 46, 709 (1913); Ullmann, Klingenberg, B. 46, 712 (1913). Siehe auch die folgende Fußnote.

<sup>4</sup> Scholl, Tritsch, M. 32, 997 (1911); vgl. auch Scholl, B. 44, 2373 (1911). — Die Formulierung von Scholl und Tritsch für das 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon aus 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon und alkoholischem Kali war auf die damals allgemein anerkannte Isler'sche Formel des Anthraflavons gegründet, aber unter der Annahme, daß dieses nicht nach Isler als Abkömmling des Anthracens, sondern des *meso*-Dihydroanthracens aufzufassen sei. Die zur Prüfung dieser Annahme angestellten sorgfältigen Elementaranalysen und Versuche ließen bald und schon vor den Veröffentlichungen von Hepp, Uhlenhuth und Römer und von Ullmann und Klingenberg (siehe die vorhergehende Fußnote) erkennen, daß die von Isler aufgestellte Konstitutionsformel des Anthraflavons nicht aufrecht zu erhalten sei. Anthraflavon gab nämlich, über Zinkstaub destilliert, 2-Methylanthracen und, wie Scholl und Rogowski feststellten, in konzentrierter Schwefelsäure mit Kaliumnitrat oxydiert, entsprechend dem später veröffentlichten Befunde von Ullmann und Klingenberg, die mit Chromsäure in konzentrierter Salpetersäure oxydierten, Anthrachinon-2-carbonsäure. Die von Scholl und Tritsch für 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon angenommene Formel ist also falsch und durch die der nunmehr sichergestellten Formel des Anthraflavons entsprechende Formel:



zu ersetzen.

mehr ein unerwartetes, merkwürdiges Verhalten (siehe unten) - während aus 1-Jod-2-methylantrachinon, wie wir feststellen konnten, in ähnlicher Weise wie aus 2-Methylantrachinon selbst, beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali ein gelber Farbstoff dieser Art gebildet wird.

Zwischen den Formeln IV einerseits und V und VI andererseits mußte sich durch oxydativen Abbau eine Entscheidung treffen lassen. Aus einem Körper von linearer Anellierung (IV) mußte dabei Anthrachinon-2, 3-dicarbonensäure, aus einem von angularer Anellierung (V und VI) Anthrachinon-1, 2-dicarbonensäure entstehen.

Bei dem Versuche, die Oxydation nach den Angaben von Scholl und Schwinger<sup>1</sup> für den Abbau des 1, 2-Benzanthrachinons mittels Kaliumpermanganats und Schwefelsäure durchzuführen, konnten wir keine Anthrachinondicarbonensäure erhalten. Wahrscheinlich ist der aufgepfropfte und substituierte Benzolkern durch das Chlor gegen das Oxydationsmittel geschützt, das Methyl-chlor-benzanthrachinon konnte unverändert zurückgewonnen werden. Erst als uns ein glücklicher Zufall die chlorfreie Verbindung, das entsprechende Methylbenzanthrachinon in die Hände spielte, konnte die Oxydation mit Erfolg durchgeführt werden.

Das Methyl-chlor-benzanthrachinon gibt bei Verschmelzen mit alkoholischem Kali, wie oben erwähnt, kein Dibenzanthraflavon, zeigt vielmehr ein unerwartetes Verhalten. Es wird nicht nur die Anthrachinongruppe zur Anthrahydrochinongruppe reduziert, sondern auch das Chlor herausgenommen, aber nicht wie früher von Scholl und Seer<sup>2</sup> auf Grund von Analysen mit nicht ganz reiner Substanz vermutet, unter gleichzeitiger Abgabe eines Wasserstoffatoms durch das Methyl und Bildung eines Dihydroanthracenkernes durch Zusammentritt zweier Molekeln. Das Chlor wird vielmehr einfach durch Wasserstoff ersetzt, der offenbar dem alkoholischen Kali entstammt. Das Methyl-chlor-benzanthrachinon wird also zu Methylbenzanthrahydrochinon reduziert,

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

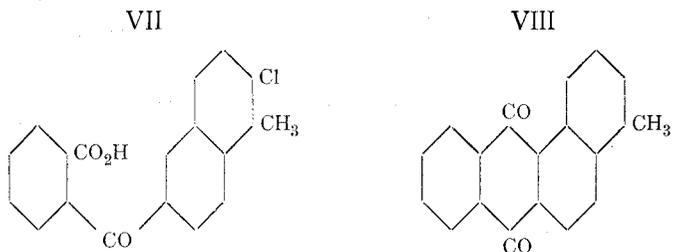
<sup>2</sup> M. 33, 514 (1912).

das in alkalischer Lösung mit Luft in das entsprechende Methylbenzanthrachinon übergeht. Ein ähnlicher Fall reduzierender Wirkung der alkoholischen Kalischmelze auf kernhalogenierte aromatische Verbindungen ist uns nicht bekannt.

Dieses Methylbenzanthrachinon ließ sich nun leicht nach der angeführten Vorschrift von Scholl und Schwinger zu einer Säure oxydieren, die sich als Anthrachinon-1, 2-dicarbonensäure erwies.

Es liegt also im Methylchloranthrachinon eine angulare Verbindung vor. Von den jetzt noch zur Erörterung stehenden Formeln V und VI entspricht die zweite der des von Scholl und Neuberger<sup>1</sup> beschriebenen *Bz-4-Methyl-Bz-3-amino-1, 2-benzanthrachinons*. Die Entscheidung war leicht zu führen. Das Amin von Scholl und Neuberger wurde nach Sandmeyer in das Chlorid verwandelt. Das erhaltene *Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon* (Formel VI) erwies sich als identisch mit unserer Verbindung aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin.

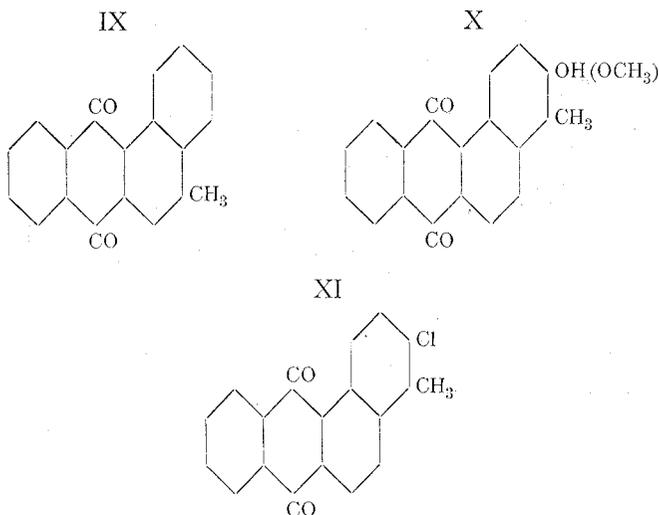
Die Naphtoylbenzoesäure aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid ist daher in Analogie mit der entsprechenden Aminosäure von Scholl und Neuberger (a. a. O. p. 513 und 528) höchstwahrscheinlich 5-Metho-6-chloro-2-naphtylphenylketon-2'-carbonensäure oder 1-Methyl-2-chlornaphtalin-6-phtalylsäure (Formel VII), die durch Reduktion des Methyl-chlorbenzanthrachinons (Formel VI) in der alkoholischen Kalischmelze entstehende chlorfreie Verbindung ist *Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon* (Formel VIII):



<sup>1</sup> M. 33, 513, 530 (1912).

Die bisherigen Versuche zur Synthese von 3-Methyl-4-chlor-1, 2-benzanthrachinon (Formel I) und weiterhin des Dibenzpyranthrone der Formel II haben somit folgendes ergeben:

1-Methylnaphtalin (Scholl und Tritsch, a. a. O.) reagiert mit Phtalsäureanhydrid und  $\text{AlCl}_3$  im methylierten Kerne unter Bildung von 1-Methylnaphtalin-4-phtalylsäure, die zu 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon (Formel IX) kondensiert, aber nicht in das gesuchte 3-Methyl-4-chlor-1, 2-benzanthrachinon (Formel I) verwandelt werden kann. 1-Methyl-2-oxy- und 1-Methyl-2-methoxy-Naphtalin (Scholl und Neuberger, a. a. O.) und das als Ausgangspunkt unserer Versuche dienende 1-Methyl-2-chlornaphtalin zeigen ein davon abweichendes, aber unter sich gleichartiges Verhalten. Sie reagieren mit dem nicht substituierten Kerne, der Phtalsäurerest tritt in die Stellung 6, aus den Phtalylsäuren erhält man Derivate des angularen oder 1, 2-Benzanthrachinons (Formel X und XI):



Das Endziel wurde also von uns ebenso wenig erreicht wie früher von Scholl, Tritsch und Neuberger. Der einzige Weg zur Gewinnung von Dibenzpyranthronen — allerdings mit anderer als bei diesen Untersuchungen ins Auge gefaßten Stellung der dem Anthrachinon angegliederten Benzolkerne —

ist daher auch heute noch der in der Arbeit von Scholl und Seer<sup>1</sup> über die katalytische Abspaltung von Wasserstoff aus aromatischen Kernen und den Aufbau kondensierter Systeme durch Aluminiumchlorid eingeschlagene, durch Verbacken von 3,8-Dinaphthoylpyrenen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid.

In einem Anhang berichten wir über Vorversuche, die auf ein ähnliches Ziel gerichtet waren, wie die vorstehend umrissenen, nämlich die Darstellung der 4-Hologen-3-amino-1,2-benzanthrachinone und weiterhin des 3,4,3',4'-Dibenzflavanthrens<sup>2</sup>, aus  $\alpha$ -Methoxynaphtalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid. Sie konnten vor dem Kriege nicht zum Abschlusse gebracht werden, auch ist ihre Fortsetzung heute nicht mehr beabsichtigt.

## Versuche.

### 1-Methyl-2-chlornaphtalin.

26 g rohes 1-Methyl-2-naphtylaminchlorhydrat<sup>3</sup> werden mit 260 g konzentrierter Salzsäure zu einer Paste angerieben und unter Kühlung in einer Eis-Kochsalzmischung mit einer Lösung von Natriumnitrit in Wasser bis zur Endreaktion mit Jodkaliumstärkepapier diazotiert. Nachdem nach 1 $\frac{1}{2}$  Stunden bei 0 bis 5° turbiniert worden, läßt man die Diazoniumsalzlösung schnell durch ein Faltenfilter in eine Lösung von 13 g Kupferchlorür in 130 g konzentrierter Salzsäure einfließen. Am nächsten Tage wird zur Beendigung der Reaktion noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und das Chlormethylnaphtalin mit Wasserdampf übergetrieben. Das in der Vorlage angesammelte Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung von etwas Methylnaphtol mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und der

<sup>1</sup> M. 33, 1 (1912); A. 394, 120 (1912).

<sup>2</sup> Vgl. die Flavanthrensynthese von Scholl und Dischendorfer B 51, 452 (1918); ferner D. R.-P. 230.455, 183.629, 205.881.

<sup>3</sup> Nach Scholl und Neuberger, M. 33, 514 (1914).

beim Verdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Bei einem Drucke von 12 mm geht das 1-Methyl-2-chlornaphtalin bei 144 bis 145°, unter 23 mm bei 155° als hellgelbes Öl über.

0·1007 g gaben 0·0802 g AgCl.

Gef. Cl. 19·69%. Ber. für  $C_{11}H_9Cl$  (176·5) 20·11%.

### Isomere Nitro-1-methyl-2-chlornaphtaline.

1·3 g 1-Methyl-2-chlornaphtalin wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Salpetersäure vom spez. Gew. 1·4 48 Stunden bei einer Temperatur von etwa 5° sich selbst überlassen. Der größte Teil des Öles ist nach dieser Zeit zu einem gelben Körper erstarrt. Das nach dem Eintragen in Wasser, Filtrieren und Nachwaschen mit Wasser verbleibende Rohprodukt ist ein Gemisch von zwei isomeren Mononitrokörpern, von denen man das höher schmelzende Isomere durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhält.

*Isomeres vom Schmelzpunkt 133 bis 134°.* Nach dreimaligem Umkrystallisieren bildet es lange, feine, hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 114 bis 116°. Bei weiterem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt langsam an, um bei 133 bis 134° stehen zu bleiben.

0·1236 g gaben 7·4 cm<sup>3</sup> N bei 18° und 711 mm.

Gef. N 6·57%. Ber. für  $C_{11}H_8O_2NCl$  (221·5) N 6·32%.

*Isomeres vom Schmelzpunkt 70 bis 80°.* Die Mutterlauge der ersten Krystallisation hinterläßt beim Eindampfen ein schmieriges Produkt, das wahrscheinlich noch unverändertes Ausgangsmaterial enthält. Aus den vereinigten Mutterlaugen der zweiten und dritten Krystallisation wurde ein gelber, fester Körper erhalten, der in den meisten Lösungsmitteln (Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Äther) sehr leicht löslich ist, weniger in Ligroin.

Zur weiteren Reinigung löst man den Mutterlaugenrückstand in heißem Ligroin, filtriert von den nach einigen Stunden

ausgeschiedenen Krystallen ab und dampft das Filtrat zur Trockene. Der Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 70 und 80° liegt.

0·1469 g gaben 8·3  $cm^3$  N bei 19° und 729 mm.

Gef. N 6·34 0/0. Ber. für  $C_{11}H_8O_2NCl$  (221·5) N 6·32 0/0.

Da das 1-Methyl-2-chlor-Naphtalin bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in 1-Methyl-2-chlor-Naphtalin-6-phtalylsäure übergeht (Formel VII), ist anzunehmen, daß eines der vorstehend beschriebenen isomeren Nitroderivate 1-Methyl-2-chlor-6-nitro-Naphtalin ist.

### 1-Methyl-2-chlor-naphtalin-6-phtalylsäure (Formel VII).

1 g 1-Methyl-2-chlor-naphtalin wurde mit 1 g Phtalsäureanhydrid (Theorie 0·84 g) und 1 g Aluminiumchlorid in 10  $cm^3$  Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stunden wurde nochmals 1 g Aluminiumchlorid zugegeben und weitere 4 Stunden gekocht. Die Schwefelkohlenstofflösung wird über Gelb dunkelrot, während sich das Reaktionsprodukt als schwarze, zähe Masse ausscheidet. Man verdampft den Schwefelkohlenstoff, zersetzt die Aluminiumchloriddoppelverbindung durch Zugeben von Wasser, verdünnt mit 400  $cm^3$  Wasser und kocht längere Zeit unter Einleiten von Wasserdampf. Der ungelöste Teil wird in verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Phtalylsäure durch Salzsäure in weißen Flocken ausgefällt.

1-Methyl-2-chlor-naphtalin-6-phtalylsäure löst sich in fast allen organischen Mitteln sehr leicht, weshalb das Umkrystallisieren mit großen Verlusten verbunden ist. Am besten eignet sich Benzol. Aus diesem erhält man die Säure in Form kleiner, farbloser, prismatischer Krystalle, die an der Luft verwittern. Die reine Verbindung schmilzt bei 182° (unkorr.).

0·1340 g gaben 0·0612 g AgCl.

Gef. Cl 11·29 0/0. Ber. für  $C_{19}H_{13}O_3Cl$  (324·5) Cl 10·94 0/0.

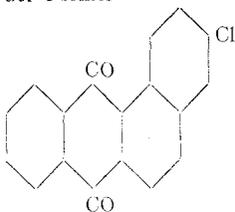
**Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon**<sup>1</sup> (Formel VI).

Die Kondensation der Phtalysäure zum Anthrachinon-derivate läßt sich mit konzentrierter Schwefelsäure oder über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid bewerkstelligen.

1. Mit konzentrierter Schwefelsäure. Man löst 2 g rohe 1-Methyl-2-chlor-6-naphtalinphtalysäure in 30 *cm*<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure von 14% Anhydridgehalt und erhitzt 4 Stunden auf 50 bis 52°. Die Lösung wird über braun violett. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, erhitzt zum Zwecke besseren Filtrierens zum Sieden, filtriert, und wäscht etwas gebildete Sulfosäure mit heißem Wasser heraus, bis das Filtrat völlig farblos läuft. Ausbeute 1.3 g.

2. Über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid. Man löst 0.5 g Rohsäure in 2.5 g Thionylchlorid und kocht eine halbe Stunde am Wasserbade. Die Lösung nimmt hierbei eine violette Farbe an. Das nach dem Abdampfen des Thionylchlorids im Vakuum verbleibende Säurechlorid wurde mit 10 *cm*<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff und 0.3 g Aluminiumchlorid 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung

<sup>1</sup> Da dieser aus 1-Methyl-2-chlor-Naphtalin entstandenen Verbindung höchstwahrscheinlich diese Konstitution zukommt, dürfte wohl die von Heller (B. 46, 1499 [1913]) aufgestellte Formel für das aus 2-Chlor-Naphtalin erhaltene »β-Chlor-β, β-naphtanthrachinon« mit einem Fragezeichen zu versehen sein, um so mehr, als die durch oxydativen Abbau daraus gewonnene Anthrachinondicarbonsäure (a. a. O., 1504) nach einer dem Einem von uns gewordenen brieflichen Mitteilung des Herrn Heller (vom 27. Mai 1913) bei erneuter Prüfung »bei ungefähr 319 bis 321°« schmolz, d. i. der uncorr. Schmelzpunkt des von Scholl und Schwinger (B. 44, 2994, 2997 [1911]) beschriebenen Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure-Anhydrids, der bei langsamem Erhitzen der Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure beobachtet wird. Der korrigierte Schmelzpunkt ist, wie wir neuerdings festgestellt haben, 323 bis 325°. Das Heller'sche »Chlornaphtanthrachinon« dürfte demnach wohl als Bz-3-Chlor-1, 2-benzanthrachinon der Formel



aufzufassen sein.

wird über Rot violett. Man verdampft den Schwefelkohlenstoff, zersetzt den Rückstand mit Wasser, filtriert und wäscht den Filtrückstand zur Entfernung von zurückgebildeter Säure mit Natriumcarbonat und schließlich mit Wasser aus.

Das nach diesen Methoden erhältliche Methylchlorbenzanthrachinon krystallisiert aus Eisessig (schwer löslich) oder aus Nitrobenzol (ziemlich leicht löslich) in gelben oder grünlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 268° (unkorr.). Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braun.

0·1430 g gaben 0·3892 g CO<sub>2</sub> und 0·0516 g H<sub>2</sub>O.

0·1229 g gaben 0·0580 g AgCl.

Gef. C 74·23, H 4·04, Cl 11·67 %.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl (306·5) C 74·39, H 3·62, Cl 11·58 %.

***Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon aus  
Bz-4-Methyl-Bz-3-amino-1, 2-benzanthrachinon.***

0·2 g *Bz-4-Methyl-Bz-3-amino-1, 2-benzanthrachinon*<sup>1</sup> wurden in 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung vorsichtig mit 0·1 g Natriumnitrit versetzt. Nach 6 Stunden wurde das gebildete Diazoniumsulfat durch Eiswasser abgeschieden, auf dem Filter gesammelt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Es wurde sodann in eine Lösung von 2 g Kupferchlorür in 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure eingetragen, die Flüssigkeit eine halbe Stunde im siedenden Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 270 bis 271° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin dargestellten *Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon* lag bei 270°. Auch die Löslichkeit, das Verhalten in der Schmelze mit alkoholischem Kali und der Chlorgehalt stimmten mit dem Präparat aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin überein.

4·487 mg gaben 2·125 mg AgCl.

Gef. Cl 11·72 %. Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl 11·57 %.

<sup>1</sup> Scholl, Neuberger, M. 33, 530 (1912).

Die Verbindung ist somit das Chloranalogon des von Scholl und Neuberger<sup>1</sup> dargestellten *Bz-4-Methyl-Bz-3-jod-1, 2-benzanthrachinons*.

***Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon*<sup>2</sup> aus reinem  
*Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon*.**

1 g *Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon* wurde mit 20 g gepulvertem Ätzkali, 0·5 g entwässertem Natriumacetat und 20 g Alkohol im offenen, kleinen Kolben erhitzt, bis der Siedepunkt des alkoholischen Kalis auf 175° gestiegen war. Dann wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt und weitere 5 Stunden im Sieden erhalten. Die Schmelze wird durch Bildung der Anthrahydrochinonstufe violett. Man löst die beim Erkalten braun gewordene Schmelze in Wasser und leitet Luft durch die Flüssigkeit, bis sie farblos geworden ist. Dabei scheidet sich ein grüner Körper ab. Es wird mit Salzsäure übersättigt, wobei die grüne Farbe des Niederschlages, die wahrscheinlich auf die Entstehung kleiner Mengen der durch Luft schwer oxydierbaren Anthranolstufe zurückzuführen ist, in Rotbraun umschlägt. Das rotbraune Produkt wird auf dem Filter gesammelt und mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bildet die Verbindung zu Büscheln vereinigte, hellbraune Nadeln und schmilzt bei 215 bis 216° (unkorr.), also um etwa 40° höher als das von Scholl und Tritsch<sup>3</sup> beschriebene 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon. Sie ist leichter löslich als der Chlorkörper, aus dem sie erhalten. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzigrün. Die alkalische Hydrosulfit-Küpe ist dunkelrotbraun, die Anfärbung hellbraun und oxydiert sich an der Luft zu einem lichten Gelb. Sie entspricht der Anfärbung mit 1, 2-Benzanthrachinon (Naphtanthrachinon nach Graebe).

3·545 mg gaben 10·895 mg CO<sub>2</sub> und 1·30 mg H<sub>2</sub>O.

0·1110 g gaben 0·3374 g CO<sub>2</sub> und 0·426 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 83·82, 83·35, H 4·10, 4·31 %.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> C 83·79, H 4·44 %.

<sup>1</sup> M. 33, 531 (1912).

<sup>2</sup> Vgl. Scholl, Neuberger, M. 33, 533 (1912).

<sup>3</sup> M. 32, 1009 (1911).

*Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl in siedendem Benzol.*<sup>1</sup>  $K = 2 \cdot 70$ .

1. 10·28 mg Substanz erhöhten den Siedepunkt von 1·34 g Benzol um 0·079°.
2. 17·71 mg Substanz erhöhten den Siedepunkt von 1·34 g Benzol um 0·128°.

Gef. M. 263, 279. Ber. für  $C_{19}H_{12}O_2$  272·1.

**Abbau des Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinons zur Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure.**

0·2 g Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon wurden in 8 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung unter Umrühren in 16 cm<sup>3</sup> heißes Wasser eingetragen, 0·8 g Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen hinzugefügt und der abgeschiedene Braunstein mit Oxalsäure in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der Filtrerrückstand mit heißem Ammoniak ausgelaugt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure die Dicarbonsäure als gelben Niederschlag. Durch viertelstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde sie in das Anhydrid übergeführt, das sich beim Erkalten der Lösung in blätterigen Krystallen abscheidet. Auf dem Filter mit Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen, schmilzt dieses bei 317° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit einem nach Scholl und Schwinger<sup>2</sup> dargestellten Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäureanhydrid lag bei 319° (unkorr.).

**Isomeres Methylbenzanthrachinon aus unreinem Methyl-chlorbenzanthrachinon.**

Aus der alkoholischen Kalischmelze eines ebenfalls aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin und Phtalsäureanhydrid dargestellten, aber nur einmal umkrystallisierten, unreinen Chlormethylbenzanthrachinons wurde einmal ein Produkt erhalten, das mit dem vorhin beschriebenen Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon nicht identisch war.

<sup>1</sup> Den Herren Prof. Dr. F. Pregl und Dr. Hans Lieb sagen wir für diese schon Anfang 1913 ausgeführte Bestimmung auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

<sup>2</sup> B. 44, 2992 (1911).

Das Produkt krystallisierte aus Alkohol, Aceton und Eisessig in gelbbraunen Nadeln, die bei 225 bis 226° schmolzen und in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich waren.

0·1041 g gaben 0·3205 g CO<sub>2</sub> und 0·0459 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 83·97, H 4·90 0/0. Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> C 83·79, H 4·44 0/0.

Aus der Analyse geht hervor, daß ein Produkt von der Zusammensetzung eines Methylbenzanthrachinons vorlag.

Es wurde auf die früher angegebene Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert und die dabei erhaltene Säure wie oben mit Essigsäureanhydrid behandelt. Das Produkt (Anhydrid?) schmolz bei 323°. Der Mischschmelzpunkt mit Anthrachinon-1, 2-dicarbon säureanhydrid war ganz unscharf. Die Mischung schmolz von 300 bis 314° unter Aufschäumen. Durch Sublimieren im Kohlendioxidstrom wurden farblose Blätter erhalten. Der Schmelzpunkt stieg hierbei auf 336 bis 337° (unkorr.).

Die Verbindung war demnach kein Anthrachinon-1, 2-dicarbon säureanhydrid, auch kann es nicht identisch sein mit dem Anhydrid der Anthrachinon-2, 3-dicarbon säure, das nach Elbs bei 290° schmilzt.<sup>1</sup>

## Anhang.

Bringt man 1-Methoxynaphtalin mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff zur Reaktion, so erhält man nebeneinander zwei Säuren.

Die erste vom Fp. 192 bis 193° löst sich zunächst in verdünnter Natronlauge mit gelblicher Farbe, krystallisiert aber bald darauf in Form ihres Mononatriumsalzes (vielleicht eines Ketonhydrats), verbraucht bei der Titration 1 Äquivalent NaOH und enthält nach der Methoxylbestimmung 1 OCH<sub>3</sub>. Die Analyse steht mit diesen Beobachtungen im Einklang. Die Säure ist eine Methoxynaphtalin-Phtaloylsäure.

<sup>1</sup> J. pr. Ch. (2), 41, 9 (1890).



Dampfstrom, um den größten Teil des unveränderten Methoxynaphtalins abzutreiben, filtriert kalt, wobei nur die Phtalsäure in Lösung bleibt, nimmt den Rückstand in ganz verdünnter Natronlauge auf, äthert etwa noch vorhandenes Methoxynaphtalin aus und fällt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure. Ausbeute  $12\frac{1}{2}$  g. Man löst nun rasch in möglichst wenig kalter 12prozentiger Natronlauge und läßt über Nacht stehen. Es krystallisieren 7 g Natriumsalz der Methoxynaphtalin-phtaloylsäure in hellgelben Blättchen, während das Salz der Oxynaphtalinphtaloylsäure in Lösung bleibt (Filtrat *F*). Zur vollständigen Reinigung der Säure dürfte dieser Prozeß öfters zu wiederholen sein.

Das Natriumsalz der Methoxynaphtalinphtaloylsäure löst sich schon in der Kälte leicht in reinem Wasser und in Alkohol, die daraus freigemachte Säure ist roh ein fast weißes, amorphes Pulver, löst sich verhältnismäßig leicht in heißem Benzol und Toluol und krystallisiert aus letzterem oder besser aus Eisessig in gelblichen, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193°, die für die Analyse bei 140° getrocknet wurden.<sup>1</sup>

0·1764 g gaben 0·4808 g CO<sub>2</sub> und 0·0738 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (306·11) C 74·48, H 4·61.

Gef. C 74·34, H 4·68.

Frei von der Säure vom Fp. 206 bis 208° scheint diese Säure zu entstehen, wenn man Methoxynaphtalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid mit dem zwölffachen des Methoxynaphtalins an Nitrobenzol 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Ausbeute an Rohprodukt aus 3 g Methoxynaphtalin 3·4 g. Schmelzpunkt (aus Toluol) bei 193 bis 194°.

4-Methoxy-Naphtalin-1-phtaloylsäure löst sich in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung zunächst mit gelblicher Farbe, um nach kurzer Zeit als Salz auszukrystallisieren, vielleicht in Form eines schwerlöslichen Keton-

<sup>1</sup> Die Verbrennung gibt nur bei Benutzung eines Dennstedt'schen Platinsternes brauchbare Werte für Kohlenstoff. Vgl. Holdermann, Scholl, B. 43, 342 (1910).

hydrats. In wässrigem Ammoniak löst es sich schwer und krystallisiert aus der heiß bereiteten Lösung als hellgelbes Ammonsalz in Nadeln. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot und wird beim Erwärmen dunkelbraunrot, dann violettrot.<sup>1</sup>

Titration der Methoxysäure (enthält wahrscheinlich etwas Oxysäure) mit  $\frac{1}{10}$  norm. NaOH:

0·1429 g verbrauchten  $5\cdot53\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH = 0·0221 g NaOH.

Ber. für 1 Äquiv. NaOH 0·0186 g.

Methoxybestimmung nach Zeisel:

0·2152 g gaben 0·1362 g AgJ.

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\cdot\text{OCH}_3$  (306·11)  $\text{OCH}_3$  10·13. Gef.  $\text{OCH}_3$  8·36.

Natriumsalz. Die Säure (wahrscheinlich verunreinigt durch etwas Oxysäure) wurde in wenig heißer 12-prozentiger Natronlauge gelöst und das beim Erkalten in farblosen zu Warzen vereinigten, kleinen Nadeln auskrystallisierende Salz nach dem Trocknen bei 110° analysiert.

0·1201 g gaben 0·0315 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Na}$  (328·1) Na 7·01. Gef. Na 8·49.

Calciumsalz. Durch Fällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium. Das Salz fällt krystallinisch, ist schwer löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in farblosen, glänzenden Blättchen. Für die Analyse wurde es bei 115° getrocknet.

0·2560 g gaben 0·0216 g CaO.

Ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{Ca}$  (650·3) Ca 6·16. Gef. Ca 6·03.

## 2. 4-Oxynaphtyl-phenylketon-2'-carbonsäure oder 4-Oxy-naphtalin-1-phtaloylsäure (Formel II).

Diese Säure ist im alkalischen Filtrate *F* vom Natriumsalz der 4-Methoxynaphtyl-phenylketon-2'-carbonsäure enthalten.

<sup>1</sup> Für die Verseifung zur unten beschriebenen Oxysäure kommen in erster Linie Aluminiumchlorid (Hartmann, Gattermann, B. 25, 3531 [1892]), Eisessig mit Bromwasserstoff (Störmer, B. 41, 321 [1908]), und Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure (Schlenk, A. 368, 294 [1909]) in Betracht.

Dieses wird mit Wasser auf  $\frac{1}{2}$  l verdünnt und mit Salzsäure gefällt, wobei etwa noch vorhandene Phtalsäure in Lösung bleibt. Die gefällte Säure löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol und Aceton, leicht in heißem Äther und Eisessig, schwer in siedendem Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig scheidet sie sich in langen, feinen, gelblichen Nadeln aus, mit Krystalleisessig, den sie bei  $130^\circ$  verliert. Sie schmilzt nach vorherigem Sintern bei  $206$  bis  $208^\circ$ , ist also noch nicht ganz rein. Aus alkalischer Lösung wird sie durch Salzsäure krystallinisch gefällt.

$0\cdot1540\text{ g}$  gaben  $0\cdot4158\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot0551\text{ g H}_2\text{O}$ .

$0\cdot1106\text{ g}$  gaben  $0\cdot2998\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot0429\text{ g H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$  ( $292\cdot1$ ) C  $73\cdot95$ , H  $4\cdot15$ .

Gef. C  $73\cdot64$ ,  $73\cdot93$ ; H  $4\cdot00$ ,  $4\cdot34$ .

Die 4-Oxy-Naphtalin-1-phtaloylsäure löst sich in Alkalien und Ammoniak mit grüner Farbe und bildet darin im Gegensatz zur Methoxysäure, aber in Übereinstimmung mit der 1-Oxy-Naphtalin-2-phtaloylsäure<sup>1</sup> leicht lösliche Salze. Aus heiß gesättigter Lösung in mäßig konzentrierter Natronlauge läßt sich ein Natriumsalz krystallisiert erhalten. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorcalcium und Barytwasser keine Niederschläge, mit Silbernitrat nach Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks aus nicht zu verdünnten Lösungen einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure rot. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab ein negatives Resultat.

Titration der Säure vom Fp.  $206$  bis  $208^\circ$ :

$0\cdot1348\text{ g}$  verbrauchten  $9\cdot87\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH =  $0\cdot0395\text{ g NaOH}$ .

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Na}_2$   $0\cdot0369\text{ g NaOH}$ .

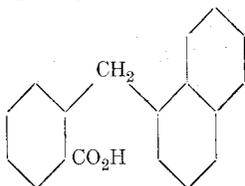
Für die Kondensation der Oxy- und Methoxy-Naphtalin-phtaloylsäure zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten kommt in erster Linie Phosphorpentoxyd,<sup>2</sup> für die der Oxy-

<sup>1</sup> Deichler, Weizmann, B. 36, 554 (1903).

<sup>2</sup> Phosphorpentoxyd eignet sich für die Kondensation von *o*-Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon vortrefflich, wenn man, dem Rate von Behr und van Dorp (B. Z, 578 [1874]) folgend, die Temperatur nicht auf  $200^\circ$  ansteigen läßt, sondern bei etwa  $120^\circ$  hält.

naphtalinphtaloylsäure auch Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Frage, da konzentrierte Schwefelsäure schon bei 120° sulfurierend wirkt. Verbacken der Oxysäure mit Aluminiumchlorid mit Ansteigen der Temperatur im Laufe von 6 Stunden von 105 auf 160° gab in der Tat ein Produkt von den Eigenschaften eines Oxyanthrachinons.

### 3. 1-Naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure.



Die Reduktion der Naphtoylbenzoesäure wurde als Vorstudie zu der geplanten, aber nicht mehr zur Ausführung gelangten Reduktion der Methoxy- und Oxy-Naphtoylbenzoesäure ausgeführt.

10 g 1-Naphtylphenylketon-2'-carbonsäure ( $\alpha$ -Naphtoyl-*o*-benzoesäure vom Schmelzpunkt 172°)<sup>1</sup> wurde mit 150 cm<sup>3</sup> 2-norm. Natronlauge und 12 g Zinkstaub 15 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man filtriert, fällt das Filtrat mit Salzsäure und den Niederschlag aus kalter, verdünnter Sodalösung um, worin er bis auf einige wenige Flocken löslich ist. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt (Ausbeute an einmal umkrystallisierter Säure = 6 g), bildet die Säure farblose Tafeln und schmilzt bei 145 bis 146°. Für die Analyse (Dennstedt'scher Platinstern!) wurde sie bei 110° getrocknet.

0·1249 g gaben 0·3782 g CO<sub>2</sub> und 0·0590 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (262·11) C 82·41, H 5·38.

Gef. C 82·58, H 5·29.

Sie ist in der Kälte unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, leichter in Äther, sehr leicht in Chloroform, in der Hitze sehr leicht in allen genannten Mitteln, ausgenommen Ligroin, und verleiht in reinem Zustande diesen

<sup>1</sup> Gabriel, Colman, B. 33, 448, 719 (1900); Heller, B. 45, 665 (1912).

Lösungen keine Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich gelb; beim Erwärmen wird die Farbe erst braun, dann grün.

#### Nitro-1-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure.

Von den zahlreichen Nitrierversuchen gab nur der folgende ein einigermaßen brauchbares Resultat.

In eine kalt bereitete Mischung von  $10\text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  ( $1\cdot52$ ),  $6\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid,  $20\text{ cm}^3$  Eisessig und etwas Harnstoff trägt man bei  $6^\circ$   $1\text{ g}$  amorphe 1-Naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure (aus Eisessig durch Wasser gefällt) ein und läßt unter häufigem Schütteln 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Die Säure ist nun fast ganz in Lösung gegangen. Man filtriert, trägt das Filtrat in Wasser ein, filtriert vom gelben Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach, löst in kalter, verdünnter Soda und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Ausbeute  $1\text{ g}$ . Für die Analyse wurde bei  $75^\circ$  getrocknet.

$0\cdot1776\text{ g}$  gaben  $7\cdot0\text{ cm}^3$  N ( $22^\circ$ ,  $737\text{ mm}$ ).

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$  ( $307\cdot11$ ) N  $4\cdot56$ . Gef. N  $4\cdot42$ .

Ob das Produkt rein oder eine Mischung von Isomeren ist, wurde nicht festgestellt.

---