

# Über ein Dimethyltetraoxyanthrachinon

Von  
Gilbert Flumiani

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck<sup>1</sup>

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1924)

K. Brunner erhielt aus der von ihm als Homooxysalicylsäure bezeichneten Toluhydrochinoncarbonsäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ein Kondensationsprodukt, das er wegen des Verhaltens bei der Destillation mit Zinkstaub und des Ergebnisses der Analyse für ein Tetraoxyanthrachinon hielt.<sup>2</sup> Er hat jedoch die eingehendere Untersuchung des Kondensationsproduktes und des bei der Zinkstaubdestillation erhaltenen Kohlenwasserstoffes für spätere Zeit in Aussicht gestellt.

Es oblag mir nun festzustellen, ob dieses Kondensationsprodukt ein Tetraoxyanthrachinon und der daraus gewonnene Kohlenwasserstoff ein Dimethylantracen ist.

Liegt hier wirklich ein Tetraoxyanthrachinon vor, so läßt sich schon aus dem Bildungsprozeß der Rufireaktion sogleich ein Schluß auf die Stellung der Substituenten im Dimethyltetraoxyanthrachinon und im davon hergestellten Dimethylantracen ziehen.

Schon C. Liebermann und St. v. Kostanecki<sup>3</sup> wiesen in ihrer Abhandlung »Über einige von der Stellung bedingte Reaktionen« darauf hin, daß für das Dimethyltetraoxyanthrachinon aus der Homooxysalicylsäure Brunners die Konstitution durch die Bildung gegeben sei.

Noch sicherer konnte die Konstitution später erschlossen werden, nachdem Hans Schmid<sup>4</sup> hierorts durch die Überführung der Homooxysalicylsäure in die Hydrochinondikarbonsäure, welche Herrmann<sup>5</sup> aus Succinylobernsteinsäureester erhielt, für die später v. Baeyer<sup>6</sup> den Nachweis erbrachte, daß sie Paradioxyterephthalsäure ist, die Konstitution  $C_6H_2COOH, OH; OH; CH_3 = 1:2:5:4$  sichergestellt hat.

Aus einer Säure dieser Konstitution könnte nur ein Anthrachinonderivat und zwar ein 1, 4, 5, 8-Tetraoxy—2.6—Dimethyl—9, 10-Anthrachinon entstehen.

---

<sup>1</sup> Die Arbeit wurde 1914 durch den Krieg unterbrochen und nach 1919 an der Universität Zagreb beendigt.

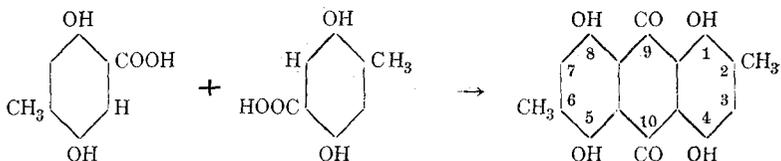
<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie. 2, 466 (1881).

<sup>3</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges. 18, 2149 (1885).

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie. 32, 444 (1911).

<sup>5</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges. 10, 111 (1877).

<sup>6</sup> Ber. d. Deutschen chem. Ges. 19, 428 (1886).



### I. Darstellung des Kondensationsproduktes.

Die als Ausgangsmaterial dienende Homooxysalicylsäure habe ich aus Toluhydrochinon, das ich zum Teil selbst herstellte, zum Teil käuflich bezog, nach dem von Brunner<sup>1</sup> modifizierten Verfahren der direkten Einführung von Karboxylgruppen nach Senhofer und Brunner<sup>2</sup> hergestellt. Die als Rohprodukt erhaltene Säure wurde aus Wasser unter Zugabe von schwefliger Säure umkrystallisiert. Die bei 100° getrocknete Säure wurde mit der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure vermischt und die dabei erhaltene grüngelb gefärbte Lösung vier bis fünf Stunden einer Temperatur von 120—130° ausgesetzt. Nach dem Erkalten habe ich die Mischung allmählich in viel Wasser eingegossen, wobei sich reichlich rote Flocken ausschieden. Durch Erwärmen dieser Suspension und mehrstündiges Stehen wurde die flockige Ausscheidung dichter und konnte leicht durch mehrmaliges Dekantieren, dann auf dem Filter durch Waschen mit heißem Wasser von der Schwefelsäure befreit werden.

Nach dem Trocknen hinterblieb ein dunkelrotes Pulver, das noch kein einheitliches Produkt darstellte. Erhitzt man nämlich davon eine Probe im Kohlensäurestrom, so bildet sich unter geringer Verkohlung ein Sublimat, das zum größeren Teil aus roten, zum kleineren Teil aus gelbgrünen Nadeln besteht. Die roten Kristalle lösen sich in Kalilauge mit grüner, beim Erwärmen blauer Farbe und werden beim Ansäuern als rote Flocken gefällt; die gelbgrünen Nadeln hingegen werden von Kalilauge mit gelbroter Farbe gelöst und geben beim Ansäuern keine Ausscheidung mehr. Zur Trennung dieser Produkte versuchte ich verschiedene Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton; die Löslichkeit des Produktes ist jedoch so gering, daß die Reinigung der Substanz damit nicht möglich war.

Erst die Anwendung von Benzoesäureäthylester, der beim Kochen das Produkt einigermaßen reichlich löste, ließ eine Reinigung durch Umkrystallisieren zu.

Beim Erkalten der vorher heiß filtrierten Lösung schied sich die Substanz als karminrotes, körnig krystallinisches Pulver ab, es wurde auf dem Filter gesammelt, sorgfältig mit Äther gewaschen

<sup>1</sup> Liebigs Ann. 351, 321 (1907).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie. 2, 458 (1881).

und getrocknet. Diese Substanz liefert beim Sublimieren im Kohlen säurestrom kein gelbgrünes Sublimat mehr.

Das Umkrystallisieren des Kondensationsproduktes aus Benzoesäureäthylester ist mit großem Substanzverluste verbunden, jedoch unentbehrlich, da man sonst bei weiterer Verwendung der Substanz zu ganz unreinen Produkten gelangt. So z. B. lieferten 10 g reiner Homooxysalicylsäure etwas über 6 g bei 130° getrocknetes, rohes Kondensationsprodukt, aus welchem nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzoesäureäthylester ungefähr 1 g reiner Verbindung gewonnen wurde.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes im Kupferblock unter Anwendung eines Quecksilberthermometers für hohe Temperaturen konnte bei langsamem Erhitzen beobachtet werden, daß die Substanz bei 200° zusammensintert, ihre schön rote Farbe verliert und von 260° ab unter Zurückbleiben eines geringen verkohlten Rückstandes absublimiert. Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Substanz zwischen 290—300° und sublimiert gleichzeitig der größte Teil fort.

Die Analyse der durch Umkrystallisieren aus Benzoesäureäthylester, wie oben angegeben, gereinigten und bei 130° getrockneten Substanz ergab:

0·3212 g gaben 0·7531 g Kohlendioxyd und 0·1179 g Wasser.

Gef.: C 63·95, H 4·080/0; ber. für: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, C 64·00, H 4·000/0.

Der Substanz kommt also die empirische Formel eines Tetraoxydimethylanthrachinons zu.

Zur Charakterisierung der Verbindung wurde das Absorptionsspektrum ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure untersucht. Dazu wurde 0·01 g Substanz in 100 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure gelöst in einem planparallelen Gefäß von zirka 8 mm Dicke bei direktem Tageslicht beobachtet. Das rote Ende ist bis 690 μμ. Wellenlänge vollständig verdunkelt, eine starke Absorption tritt dann von 630—600 μμ auf, dann ist noch ein Absorptionsstreifen bei 580 μμ bemerkbar und ist endlich von 460 μμ. das violette Ende des Spektrums vollständig verdunkelt.<sup>1</sup>

Außerdem wurden folgende Derivate des Kondensationsproduktes dargestellt.

### Benzoylprodukt.

Die Substanz wurde mit der vierfachen Menge Benzoesäureanhydrid fünf Stunden hindurch auf 130—135° erhitzt und nach

<sup>1</sup> C. Liebermann und St. v. Kostanecki, welche seinerzeit eine von K. Brunner zur Verfügung gestellte Probe dieser Substanz bezüglich des Färbemögens und des Spektrums prüften, fanden das Spektrum dem des Chinizarins ähnlich. Liebigs Annalen. 240, 259, Anm. \*\*\* (1887).

dem Erkalten der Überschuß an Benzoesäureanhydrid mittels Äther entfernt. Um noch unverändertes Kondensationsprodukt auszuschalten, wurde die Masse durch etwa zwei Tage mit 2%iger Kalilauge stehen gelassen. Man gelangt so zu einer orangeroten Masse, deren Lösung in Benzol in der Wärme mit Tierkohle behandelt wurde. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich die letzten Spuren der in Benzol schwerlöslichen gefärbten Verunreinigungen aus. Die nun fast farblose Lösung des Benzoylproduktes wurde eingeeengt. Die Verbindung krystallisierte beim Erkalten völlig weiß aus und stellte unter dem Mikroskope feine Nadeln dar. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol zeigte die Substanz einen konstanten Schmelzpunkt von 220°. Die Ausbeute betrug zirka 40%.

Die Mikroelementaranalyse nach Pregl ergab:

4.195 mg gaben 1.55 mg Wasser, 10.89 mg Kohlendioxyd.

Gef.: C 70.80, H 4.100%; ber. für:  $C_{30}H_{20}O_8$ , C 70.84, H 3.970%.

Da die Prozente an Kohlenstoff für das ein-, drei- und viermal benzoyleerte Produkt, beziehungsweise C., 68.30, 72.52 und 73.72 betragen, so lag hier nur ein zweimal benzoyleertes Derivat vor.

### Acetylprodukt.

Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzoesäureäthylester gereinigte Kondensationsprodukt wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas frisch geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden hindurch gekocht. Nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser schied sich nach längerem Stehen im Eisschrank ein krystallisiertes Produkt ab, das in Äther, Alkohol, Benzol sehr schwer, in Eisessig sehr leicht löslich war; zum Umkrystallisieren eignete sich am besten Essigester. Daraus schied sich das Produkt in gelblich gefärbten, wetzsteinförmigen Krystallen aus, deren Menge zirka 50% des verwendeten Kondensationsproduktes betrug. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester schmolzen die Krystalle bei 235—236°.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen habe ich eine abgewogene Menge des Acetylproduktes mit 30 *cm*<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure (1:2) am Rückflußkühler bis zur vollständigen Auflösung erwärmt und nach dem Abkühlen mit einer konzentrierten Lösung von Natriumphosphat versetzt, sodann die Essigsäure abdestilliert und durch Titration bestimmt.

---

1 Herr Dr. H. Lieb, damals Assistent bei Herrn Prof. Pregl, hatte die Güte, die Bestimmung auszuführen.

0.2568 g des Acetylproduktes gaben ein Destillat, das zur Neutralisation  $21.1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$  Lauge benötigte.

Gef.: 35.29% Acetyl; ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6(\text{CH}_3\text{CO})_4$ , 36.75% Acetyl.

Die Bestimmung erlaubt den Schluß, daß ein vierfach acetyliertes Tetraoxydimethylantrachinon vorlag, denn ein nur dreifach acetyliertes Produkt würde bloß 30.49% Acetyl enthalten.

Das Kondensationsprodukt aus der Homooxysalicylsäure enthält demnach vier Hydroxylgruppen. Es läßt sich bei der Destillation mit Zinkstaub zu dem im folgenden beschriebenen Kohlenwasserstoff reduzieren.

## II. Dimethylantracen.

Die im Wasserstoffstrom ausgeführte Destillation des Kondensationsproduktes mit Zinkstaub ergab ein festes Destillat, das aus schwach gelblichen, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, leicht löslichen Krusten bestand, dessen Menge 20% des verwendeten Kondensationsproduktes betrug. Aus einer heiß gesättigten Lösung in 96%igen Alkohol scheidet sich das Produkt in fast rein weißen Krystallen aus, die unter dem Mikroskop flache, stumpf zugespitzte Prismen darstellen. Nach dem Abpressen zwischen Papier und nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den nach abermaligem Krystallisieren gleich gebliebenen Schmelzpunkt 242—243°.

4.79 mg gaben 16.35 mg Kohlendioxyd und 3.01 mg Wasser.

Gef.: C 93.08, H 6.94%; ber. für:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ , C 93.15, H 6.84%.

Die Zusammensetzung entspricht einem Dimethylantracen, dieses müßte gemäß der Konstitution des Ausgangsmaterials mit dem schon bekannten 2.6-Dimethylantracen identisch sein. Um zum Vergleiche noch zuverlässige Anhaltspunkte zu erhalten, habe ich zunächst den Kohlenwasserstoff der Oxydation mit Chromsäure unterworfen.

### Dimethylantrachinon.

Ungefähr 4 g des gereinigten Kohlenwasserstoffes wurden unter Erwärmen in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge von in Eisessig gelöstem Chromtrioxyd etwa zwölf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Eingießen in viel Wasser in Flocken abgeschiedene Oxydationsprodukt wurde auf dem Filter gesammelt, mit verdünnter Sodalösung, dann mit verdünnter Schwefelsäure, endlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Menge des Produktes betrug 3.5 g.

Die Substanz sublimierte im Kohlendioxydstrome in gelben Nadeln, die in Eisessig, Toluol und Nitrobenzol ziemlich leicht, in siedendem Alkohol dagegen sehr schwer löslich waren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, dann aus Nitrobenzol, war der Schmelzpunkt der Krystalle konstant bei 236°.

Zur Analyse wurde das Produkt mit 96%igem Alkohol gekocht, wodurch geringe Mengen einer bei 230—233° schmelzenden Substanz in Lösung gingen. Das in Alkohol ungelöst gebliebene Produkt wurde dann in Eisessig auf dem kochenden Wasserbad größtenteils gelöst, warm filtriert. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen nadelförmigen Krystalle wurden auf der Saugplatte gesammelt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen analysiert.<sup>1</sup>

7·118 mg gaben 21·30 mg Kohlendioxyd und 3·10 mg Wasser.

Gef.: C 81·63, H 4·870/0; ber. für: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, C 81·36, H 5·090/0.

Dieses Oxydationsprodukt ist somit ein Dimethylanthrachinon und stimmt bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse, dann der hellroten Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, der Höhe des Schmelzpunktes, der allerdings bei der analysierten Probe bei 239° lag, mit dem Dimethylanthrachinon überein, welches Chr. Seer<sup>2</sup> auf Anregung des Herrn Prof. R. Scholl im Chemischen Institute der Universität Graz aus *m*-Toluylsäurechlorid und ferner durch Oxydation des aus *m*-Xylyltolylketon entstehenden Dimethylanthracens erhalten hat.

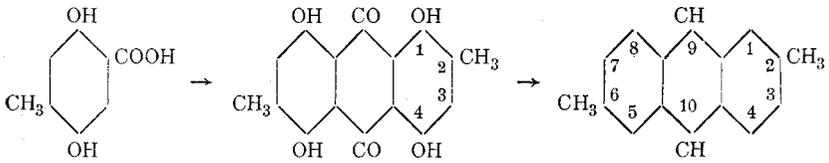
Um ganz sicher die Identität dieser Anthrachinone festzustellen, habe ich dann noch unter genauer Einhaltung der von Chr. Seer für die Darstellung dieser Derivate angegebenen Vorschriften aus dem von mir gewonnenen Dimethylanthrachinon ein Dinitroprodukt und daraus durch Reduktion mit Natriumsulphydrat ein Diaminoanthrachinon hergestellt, das aus Eisessig in dunkelroten Nadeln krystallisierte und bezüglich des Schmelzpunktes, der bei 255° zu beobachten war, mit dem von Seer unter Mitarbeit von A. Stanka beschriebenen Diaminodimethylanthrachinon übereinstimmte.

Durch den Nachweis der Identität der Dimethylanthrachinone ist auch der Beweis der Übereinstimmung des Dimethylanthracens aus dem Kondensationsprodukte der Homooxysalicylsäure mit dem von Seer erhaltenen Dimethylanthracen erbracht.

Die hier untersuchten Verbindungen führen, wie folgende Formeln überblicken lassen, genetisch zu einem 2·6-Dimethylanthracen.

<sup>1</sup> Diese Mikroanalyse hat Walter Kling, Demonstrator am Chemischen Institut der Universität Innsbruck, ausgeführt.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie. 32, 143 (1911).



Dadurch bringt die vorliegende Arbeit eine willkommene Bestätigung für die scharfsinnigen Schlüsse, welche Seer dazu zwangen, von seinem und dem schon vor ihm von R. Anschütz<sup>1</sup> und einem der von J. Lavaux<sup>2</sup> dargestellten Dimethylanthracene die 2·6-Stellung der Methylgruppen anzunehmen.

<sup>1</sup> Liebigs Annalen. 235, 319 (1886).

<sup>2</sup> Chem. Zentralbl. 1910, II., 1386.

Innsbruck, 7. Jänner 1924.