

Über Anthrachinon-2.1, 6.5-dixanthon

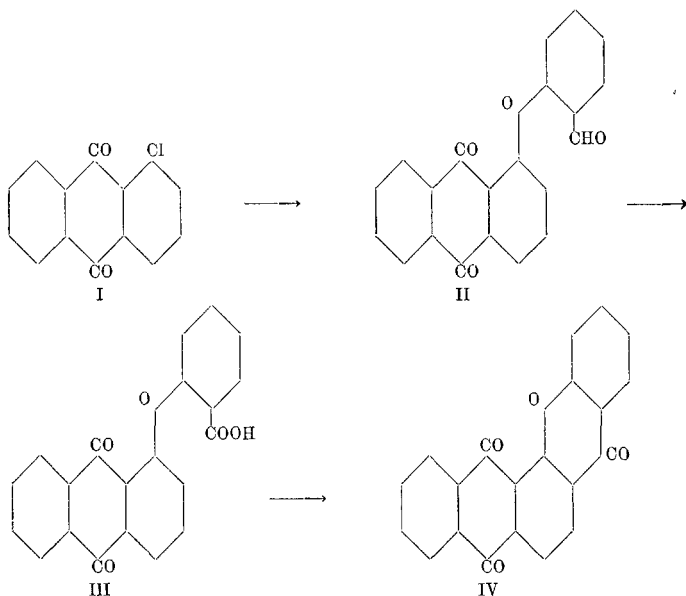
Von

OTTO DISCHENDORFER und ELIO FRANSEVIĆ

Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1931)

F. ULLMANN und D. ÜRMENYI¹ haben 1-Chlor-anthrachinon (Formel I) mit freiem Salizylaldehyd bei Gegenwart von Pottasche unter Verwendung von Kupfer und Kupferazetat als Katalysatoren zum Anthrachinonyl-1-salizylaldehyd (Formel II) kondensiert, welcher sich durch kräftige Behandlung mit Chromsäureanhydrid in Eisessig zur Anthrachinonyl-1-salizylsäure (III) oxydieren ließ. Letztgenannte Säure konnte durch Behandlung mit Phosphor-pentachlorid in Nitrobenzol leicht über das nicht isolierte Chlorid der Säure in Anthrachinon-2.1-xanthon (IV) übergeführt werden:

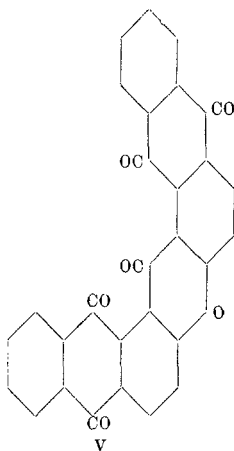


Das so gewonnene Anthrachinon-xanthon lieferte bei der Anfärbung aus der Küpe nur sehr schwach gelbe Nuancen.

F. ULLMANN und sein Mitarbeiter prüften des weiteren, ob vielleicht durch Anhäufung von Anthrachinonkernen im Moleküle

¹ Ber. D. ch. G. 45 (1912) S. 2259.

stärker gefärbte und eventuell auch färbende Produkte erhalten werden. Sie synthetisierten zu diesem Zwecke auf verschiedenen Wegen das Di-1.2, 1'.2'-anthrachinon-xanthon (V):

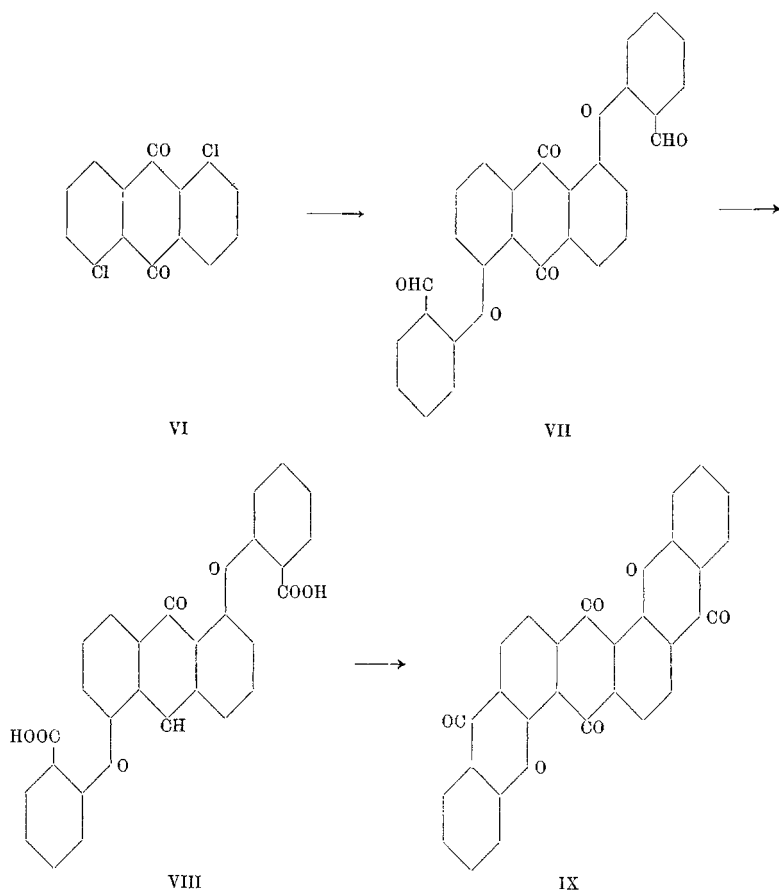


Aber auch die mit diesem Di-anthrachinon-xanthon erzielten Töne waren von leerer gelber Farbe.

Wir trachteten nunmehr zu prüfen, ob nicht der umgekehrte Weg, nämlich die Anhäufung von Xanthonkernen im Molekül, zu stärker gefärbten und färbenden Produkten führen würde. Wir untersuchten zu diesem Zwecke zunächst das Anthrachinon-2.1, 6.5-di-xanthon, das sich leicht darstellen läßt.

Als Ausgangsmaterial diente sehr reines technisches 1.5-Dichloranthrachinon (Formel VI), das bei der Kondensation mit zwei Molekülen Salizylaldehyd nach der vorhin beschriebenen Methode von F. ULLMANN den in goldgelben Blättchen kristallisierenden Anthrachinonylen-1.5-di-salizylaldehyd $C_{28}H_{16}O_6$ (VII) vom F. P. 324° gab. Die letztere Verbindung konnte durch ein Di-oxim $C_{28}H_{18}N_2O_6$ (F. P. 256°) sowie ein Di-phenylhydrazon $C_{40}H_{28}N_4O_4$ (F. P. 136°) charakterisiert werden. Die Oximierung mußte wegen der Schwerlöslichkeit des Aldehyds in Pyridin vorgenommen werden. Die Oxydation des Anthrachinonylen-1.5-di-salizylaldehyds führte uns zur Anthrachinonylen-1.5-di-salizylsäure $C_{28}H_{16}O_8$ (VIII) vom F. P. 281° . Ihr hellgelber Dimethylester $C_{30}H_{20}O_8$ vom F. P. 175° entsteht leicht, wenn man sie, in Nitrobenzol gelöst, mit Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt und hierauf absoluten Methylalkohol hinzufügt. Auf eine Isolierung des hiebei zuerst gebildeten Säurechlorids haben wir verzichtet. Erhitzt man die in Nitrobenzol gelöste Säure nach Zusatz von Phosphorpentachlorid bei gelinder Wärme allmählich bis auf die

Siedetemperatur des Nitrobenzols, so erhält man unter Entwicklung von Salzsäuregas das Anthrachinon-2.1, 6.5-di-xanthon $C_{28}H_{12}O_6$ (IX), welches bis 400° nicht schmilzt, aber von 380° an sich allmählich durch Zersetzung dunkler färbt.



Die violette Küpe des dargestellten Anthrachinon-di-xanthons zog auf Baumwolle mit gleichen Tönen auf, die aber beim Verhängen an der Luft nur ganz schwach hellgelb wurden.

Experimenteller Teil.

Anthrachinonylen-1.5-di-salizylaldehyd,
 $C_{28}H_{12}O_6$ (Formel VII).

11.08 g 1.5-Dichlor-anthrachinon werden mit einer fein gepulverten Mischung von 0.04 g Naturkupfer „C“, 0.16 g Kupfer-

azetat und 6 g Kaliumkarbonat vermengt. Nach Zugabe von 10.4 g Salizylaldehyd und 68 g Nitrobenzol erhitzt man in einem offenen 200-cm³-Jenenser-Kolben durch drei Stunden auf dem Drahtnetze derart zum gelinden Sieden, daß wohl das vorhandene Wasser, nicht aber wesentliche Mengen an Nitrobenzol entweichen können. Die zunächst gelbe Masse wird hiebei allmählich dunkelbraun. Nach dem Erkalten und längeren Stehen werden die ausgeschiedenen braunen Kristalle abgesaugt, durch Waschen mit Ligroin von Nitrobenzol möglichst befreit und auf dem Wasserbade getrocknet. Hierauf wird zur Entfernung der Kupfersalze und des Kupfers zweimal mit verdünnter Salzsäure und dann einmal mit Sodalösung ausgekocht, filtriert und getrocknet. Das dunkelbraune Rohprodukt wiegt nunmehr 11 g. Es wird in wenig siedendem Nitrobenzol (im ungefähren Verhältnisse 1 : 10) gelöst und heiß durch ein Faltenfilter filtriert. Die aus dem Filtrate ausfallenden Kristalle werden nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und jedesmaligem Waschen der abgeschiedenen Kristalle mit Alkohol erhält man goldgelbe, glänzende Blättchen, die beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen nach vorheriger schwacher Sinterung bei 324° unter Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, Äther, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Essigester, sie löst sich nur spurenweise in siedendem Chloroform und Benzol. Siedender Eisessig löst im ungefähren Verhältnisse 1 : 300, viel leichter löst heißes Pyridin und Nitrobenzol (letzteres ca. 1 : 10). Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper leicht mit roter Farbe. Mit heißer Lauge und Natriumhydrosulfit gibt er eine hellgelbe Küpe.

Zur Analyse wurde die fünfmal aus Nitrobenzol umkristallisierte Substanz vier Stunden bei 130° im Vakuum getrocknet.

4.239 mg Substanz gaben 11.67 mg CO₂ und 1.38 mg H₂O.

Ber. für C₂₈H₁₆O₆: C 75.00, H 3.58 %.

Gef.: C 75.08, H 3.64 %.

Dioxim des Anthrachinonylen-1.5-di-salizylaldehyds, C₂₈H₁₆N₂O₆.

Zu 0.1 g Anthrachinonylen-1.5-di-salizylaldehyd, der in 13 cm³ siedendem reinem Pyridin gelöst ist, gibt man eine Lösung von 0.2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.15 g Natriumkarbonat in 2 cm³ Wasser. Es tritt sofort eine Fällung von Natriumchlorid

auf. Nach einstündigem Stehen auf dem siedenden Wasserbade wird die inzwischen dunkelrot gewordene Lösung in die mehrfache Menge Wasser eingerührt. Die entstandene Fällung wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz wurde nunmehr durch eineinhalbstündiges Kochen in der ungefähr hundertfachen Menge Alkohol in Lösung gebracht, die Lösung wurde nach dem Filtrieren durch Destillation eingeengt und in der Hitze vorsichtig mit wenig Wasser versetzt. Die so erhaltene Substanz wurde noch zweimal in gleicher Weise aus Alkohol umkristallisiert. Das bräunlichgelbe, kristallinische Pulver schmilzt nach kurzem Sintern unter plötzlicher starker Gasentwicklung bei 256° zu einer dunkelroten Schmelze.

Es ist unlöslich in Ligroin, Äther, Azeton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es löst sich sehr schwer in siedendem Methylalkohol, Essigester und Eisessig, etwas besser in siedendem Benzol. Siedender Alkohol löst ungefähr im Verhältnisse 1 : 100, kochendes Nitrobenzol löst leicht, kaltes wenig, Pyridin löst leicht schon in der Kälte. Konzentrierte kalte Schwefelsäure gibt eine orangerote Lösung. Mit heißer Natronlauge und Natriumhydrosulfit erhält man eine rote Lösung.

Für die Analyse wurde die Substanz drei Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet.

7.176 mg Substanz gaben $0.39592 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (19° , 732 mm).

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$: N 5.85 %.

Gef.: N 6.21 %.

Di-phenylhydrazon des Anthrachinonylen- 1.5-di-salizyaldehyds, $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$.

0.02 g Anthrachinonylen-1.5-di-salizyaldehyd werden in 500 cm^3 siedendem Eisessig aufgelöst. Die klare Lösung wird nach der vollständigen Abkühlung mit einer Lösung von 0.15 g NaCl in 1 cm^3 Wasser und mit $1\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ frisch im Vakuum destilliertem Phenylhydrazin versetzt. Das Gemisch wird unter öfterem Schütteln im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach zwei Tagen findet allmählich Ausscheidung der rotbraunen Kristalle des Phenylhydrazons statt. Diese hatte sich nach acht Tagen wesentlich vermehrt. Sie wurde auf einem Hartfilter abgenutscht und mit Eisessig nachgewaschen. Das rotbraune kristallinische Pulver schmilzt unter Gasentwicklung bei 136° zu einer rotbraunen Flüssigkeit zusammen.

Es ist unlöslich in Ligroin, es löst sich spurenweise in siedendem Methylalkohol, etwas besser in Schwefelkohlenstoff und Äther, ziemlich leicht in siedendem Äthylalkohol, noch besser in Eisessig. Es ist leicht löslich schon bei Zimmertemperatur in Azeton, Essigester, Pyridin, Benzol und Nitrobenzol, sehr leicht in Chloroform. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit braun-roter Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz durch drei Stunden bei 105° im Vakuum getrocknet.

5·110 *mg* Substanz gaben 0·421 *cm*³ N (23°, 736 *mm*).

Ber. für C₄₀H₈N₄O₄: N 8·91%.

Gef.: N 9·20%.

Anthrachinonylen-1.5-di-salizylsäure,
C₂₈H₁₆O₈ (Formel VIII).

2 *g* reiner Anthrachinonylen-1.5-di-salizylaldehyd werden in 600 *cm*³ Eisessig unter Zusatz von 1·2 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure in der Siedehitze gelöst. Dann werden im Laufe von sieben Stunden 8 *g* Chromsäureanhydrid in kleinen Anteilen hinzugefügt, wobei die Flüssigkeit jedesmal aufwallt. Hierauf wird die Lösung durch Destillation auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingengt und sodann in viel Wasser eingegossen. Die ausgeschiedenen gelben Flocken werden abgesaugt und mit 150 *cm*³ 2%iger Natronlauge heiß ausgezogen. Aus dem dunkelroten Filtrate scheidet Salzsäure die hellgelbe Säure ab, die nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen 0·75 *g* (34% der Theorie) wog. Man löst in 500 *cm*³ siedendem Eisessig durch längeres Kochen, filtriert, wenn nötig, und engt das Filtrat durch Destillation stark ein. Das ausgefallene gelbe Pulver stellt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig mikroskopisch kleine würfelige Prismen mit teilweise abgeschrägten Kanten dar. Sie sintern bei 278° und schmelzen bei 281° unter Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, Äther, Azeton und Essigester, fast unlöslich in siedendem Chloroform, Methylalkohol und Benzol, sie löst sich nur wenig in siedendem Äthylalkohol und in siedendem Eisessig (ca. 1:600). In Nitrobenzol löst sie sich in der Kälte nur wenig, leicht in der Hitze. In Pyridin löst sie sich leicht schon in der Kälte. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Alkalien lösen leicht mit rotgelber Farbe, die Küpe ist rot.

Zur Analyse wurde die Substanz vier Stunden im Vakuum bei 110° getrocknet.

4·261 *mg* Substanz gaben 10·93 *mg* CO₂ und 1·39 *mg* H₂O
 4·372 *mg* „ „ „ verbrauchten 19·261 *mm*³ 1/1 n. Natronlauge.

Ber. für C₂₈H₁₆O₈: C 69·98, H 3·33, COOH 18·75%.

Gef.: C 69·96, H 3·65, COOH 19·83%.

Anthrachinonylen-1.5-di-salizylsäure-
methylester, C₃₀H₂₀O₈.

0·1 *g* Anthrachinonylen-1.5-di-salizylsäure wird in 3 *cm*³ warmem Nitrobenzol aufgelöst, bei gelinder Wärme mit 0·05 *g* Phosphorpentachlorid versetzt und kurze Zeit geschüttelt. Dann fügt man 2 *cm*³ absoluten Methylalkohol hinzu und erwärmt kurze Zeit am Wasserbade. Beim Versetzen der erkalteten Lösung mit zirka 15 *cm*³ Ligroin erhält man ein gelbes, kristallinisches Produkt, welches abgesaugt und mit Ligroin gewaschen wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser bis zur Trübung der entstandenen Lösung erhält man zu Büscheln angeordnete gelbe, flache Stäbchen, die bei 170° zu sintern beginnen und bei 175° ohne Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, Äther, Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, leicht in warmem. Sie löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Azeton, Chloroform, Essigester, Eisessig, Pyridin, Benzol und Nitrobenzol. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst mit hellroter Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz drei Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet.

4·135 *mg* Substanz gaben 10·66 *mg* CO₂ und 1·40 *mg* H₂O
 1·968 *mg* „ „ „ 1·72 *mg* AgJ.

Ber. für C₃₀H₂₀O₈: C 70·86, H 3·94, OCH₃ 12·20%.

Gef.: C 70·31, H 3·79, OCH₃ 11·55%.

Anthrachinon-2.1, 6.5-di-xanthon, C₂₈H₁₂O₆
(Formel IX).

0·6 *g* Anthrachinonylen-1.5-di-salizylsäure (1 Mol), 5·5 *cm*³ frisch destilliertes Nitrobenzol und 0·26 *g* Phosphorpentachlorid werden in einem Kölbchen vorsichtig mit kleiner Flamme gelinde erwärmt. Die Säure geht dabei unter Salzsäuregasentwicklung

mit rotbrauner Farbe in Lösung. Dann wird unter ständigem Umschwenken allmählich bis auf die Siedetemperatur des Nitrobenzols erhitzt, wobei abermalige Salzsäuregasentwicklung stattfindet und die Flüssigkeit eine grünliche Färbung annimmt. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei. Das ausgeschiedene Anthrachinondixanthon wird abgenutscht, mit Alkohol ausgekocht, nochmals abgenutscht und getrocknet. Es war von dunkelgrüner Farbe und wog 0.40 g (74% der Theorie). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus möglichst wenig Nitrobenzol und jedesmaligem Auswaschen mit Alkohol erhält man eine feinkristallinische, zitronengelbe Substanz, die bei 380° sich dunkel zu färben beginnt und sich gegen 400° allmählich schwärzt, ohne zu schmelzen.

Sie ist unlöslich in Ligroin, Äther, Azeton, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Benzol. In der Hitze löst sie sich in Spuren in Schwefelkohlenstoff und Eisessig, viel besser in Pyridin. In heißem Nitrobenzol und Chinolin löst sie sich leicht. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit orangegelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit erhält man eine violette Küpe, die auf Baumwolle in gleicher Farbe aufzieht. Beim Verhängen an der Luft werden die Anfärbungen ganz schwach hellgelb.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 125° durch vier Stunden getrocknet.

4.304 mg Substanz gaben 11.93 mg CO₂ und 1.03 mg H₂O.

Ber. für C₂₈H₁₂O₆: C 75.66, H 2.72%.

Gef.: C 75.60, H 2.68%.
