

deren Richtung statt. Die Lösung des Farbstoffes in Natriumsulfid färbt Baumwolle direkt in echten, schön braunen Tönen an.

Die Versuche mußten hier unterbrochen werden wegen des Eintritts des einen von uns in die Technik.

Genf, den 23. Mai 1910. Universitätslaboratorium.

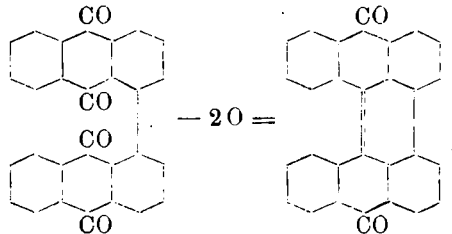
**269. Roland Scholl und Johannes Mansfeld:**

*meso*-Benzdianthron (Helianthron), *meso*-Naphthodianthron,  
und ein neuer Weg zum Flavanthron.

[15. Mitteilung über Küpenfarbstoffe der Anthacenreihe<sup>1)</sup>].

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

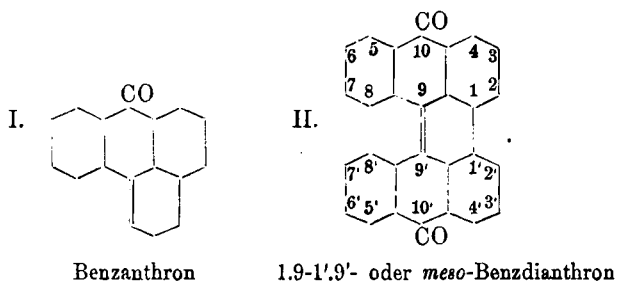
Die Beschäftigung mit 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl, dem Ausgangsprodukt für die Synthesen des Flavanthrens<sup>2)</sup> und Pyranthrons<sup>3)</sup>, hat uns wiederholt nach Mitteln fahnden lassen, diese u. a. in der Kupferschmelze des 2-Methyl-1-jodanthrachinons entstehende Verbindung in einfacher Weise von Kupferjodür und unverändertem Kupfer zu trennen. Unter anderem versuchten wir auch, durch Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel zum Ziele zu gelangen, mußten aber hierbei die zunächst enttäuschende Beobachtung machen, daß das Dimethyldianthrachinonyl vollkommen verändert und in eine in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliche Verbindung verwandelt wird. Indem wir dieser Erscheinung am 1.1'-oder  $\alpha$ -Dianthrachinonyl nachgingen, an dem wir dieselbe Beobachtung machen konnten, wie an der methylierten Verbindung, gelang es uns alsbald, das Umwandlungsprodukt in reiner Form zu isolieren und durch Ermittlung seiner Zusammensetzung seine Entstehungsweise aufzuklären. Dabei stellten wir fest, daß Kupferpulver bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht in der Weise reduzierend auf  $\alpha$ -Dianthrachinonyl einwirkt, daß dieses unter Verlust zweier Sauerstoffatome in ein Zweikernchinon übergeht, entsprechend dem Reaktionsschema:



<sup>1)</sup> 14. Mitteilung, diese Berichte **43**, 512 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 1691 [1907].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **43**, 346 [1910].

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des so schon vor 4 Jahren von uns erhaltenen, aber bisher nur kurz beschriebenen<sup>1)</sup> Kondensationsproduktes ist, daß es, selbst von gelber Farbe, beim Erwärmen mit alkalischer Natriumhydrosulfidlösung eine smaragdgrüne Küpe gibt, deren Anfärbungen auf ungebeizter Baumwolle an der Luft wieder in Gelb verwandelt werden. Im Hinblick auf diese gelben Färbungen haben wir den Farbstoff seinerzeit als Helianthron bezeichnet<sup>2)</sup>. Da aber an Namen, die über die Konstitution keinen Aufschluß geben, in der Anthracen-Chemie kein Mangel besteht, halten wir es für angebracht, dem neuen Kondensationsprodukt einen seiner Konstitution angepaßten Namen zu geben. In Anlehnung an die Bezeichnung Benzanthron für die vor einigen Jahren von O. Bally und R. Scholl<sup>3)</sup> erhaltene Verbindung der Formel I nennen wir die neue Verbindung (II), indem wir zur Kennzeichnung der Kohlenstoffatome dieselben Zahlen benutzen wie beim  $\alpha$ -Dianthrachinonyl, 1,9-1'.9'- oder *meso*-Benzdianthron.

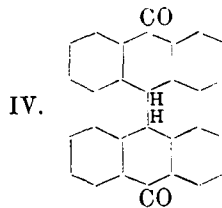
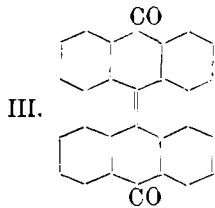


<sup>1)</sup> Verhandlungen deutscher Naturforscher und Ärzte 1906, Stuttgart, Bd. II, 1, 129 und Bericht in der Chemiker-Zeitung **30**, 968 [1906]; D. R.-P. 190799, 195076, 197933.

<sup>2)</sup> Die später von der Badischen Anilin- und Sodafabrik im D. R.-P. 190656 vom 16. 10. 1906 und den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld in den D. R.-P. 205422 vom 28. 11. 1906 und 203436 vom 29. 11. 1906 (vergl. auch D. R.-P. 194197 vom 13. 12. 1906 und D. R.-P. 201542 vom 21. 2. 1907) niedergelegten Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen durch Reduktion von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten mittels Metallen und konzentrierter Schwefelsäure beruhen wahrscheinlich auf ähnlichen Vorgängen, wie die Bildung des Helianthrons. Die direkte Umwandlung von Ketonen in Äthylenkörper ist übrigens auch mit anderen Reduktionsmitteln wiederholt durchgeführt worden (Willstätter und Goldmann, diese Berichte **39**, 3765 [1906], wo auch Zusammenstellung der Literatur; siehe auch im experimentellen Teil dieser Arbeit).

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 194 [1905].

*meso*-Benzdianthron ist ein höher kondensiertes Derivat des im letzten Jahre von H. Meyer<sup>1)</sup> und von Padowa<sup>2)</sup> beschriebenen Zweikernchinons der Formel III, das von Decker<sup>3)</sup> als Bianthron bezeichnet worden ist. Da dieser Name, nur in wenig anderer Fassung — als Dianthron —, früher von Dimroth<sup>4)</sup> zur Bezeichnung des Diketons der Formel IV verwendet worden ist, das Be-



stehenbleiben dieser 2 Namen neben einander aber notwendigerweise zu Verwechslungen führen müßte, wollen wir den Namen Dianthron oder Bianthron in Zukunft für das Zweikernchinon (III) allein benutzen. Das Dimrothsche Diketone (IV) wäre also künftighin als 9,9'-Dihydro-dianthron zu bezeichnen, womit sich auch Hr. O. Dimroth einverstanden erklärt hat.

Wenn man Betrachtungen über die Natur der grünen Küpe des *meso*-Benzdianthrons anstellt, erkennt man leicht, daß sich dieser Farbstoff in seinem Verhalten gegen alkalisches Hydrosulfit von Indanthren, Flavanthren und Pyranthron unterscheiden muß. Die drei letzteren enthalten zwei von einander unabhängige, den beiden am Aufbau der Molekeln beteiligten Anthrachinonkernen entsprechende Chromophore, Indanthren zwei Chinon-, Flavanthren zwei Chinonimid-, Pyranthron zwei Chinomethan-Chromophore. Dementsprechend sollten alle drei mit alkalischem Hydrosulfit zwei verschiedene Kupensäuren bilden können, je nachdem 2 oder 4 Atome Wasserstoff aufgenommen werden und einer oder zwei Kerne vom Anthrahydrochinon-Typus entstehen. In der Tat kennen wir eine blaue Küpe (Dihydroindanthren) und eine braune Küpe (Tetrahydroindanthren) des Indanthrens<sup>5)</sup>, eine blaue (Dihydroflavanthren) und eine braune Küpe ( $\alpha$ -Tetrahydroflavanthren) des Flavanthrens<sup>6)</sup>. Zwei Pyranthronküpen sind allerdings nicht bekannt, aber nur, weil dieser Farbstoff, viel leichter reduzierbar als Indanthren und Flavanthren, durch alkalisches Hydrosulfit

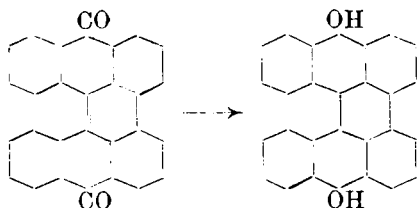
<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 143 [1909]; Monatsh. f. Chem. **30**, 165 [1909].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **148**, 290 [1909].    <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **362**, 323. [1908].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **34**, 222 [1901].

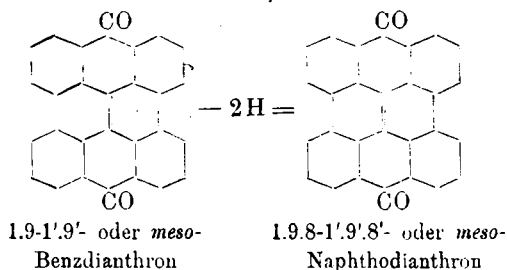
<sup>5)</sup> Diese Berichte **36**, 3428 [1903].    <sup>6)</sup> Diese Berichte **41**, 2304 [1908].

sofort in ein Tetrahydropyranthron (fuchsinrote Küpe) verwandelt wird<sup>1)</sup>. Im Gegensatz zu diesen 3 Farbstoffen enthält *meso*-Benzdianthron die beiden Chromophore in konjugierter Lage, ähnlich wie Diphenochinon. Die Folge davon muß sein, daß sich hier nur eine einzige Reduktionsstufe von Anthrahydrochinon-Typus und zwar nur in Form einer Dihydroverbindung bilden kann:



Dem entspricht die Tatsache, daß *meso*-Benzdianthron nur eine einzige — grüne — Küpe gibt, aus welcher durch *p*-Brombenzoylchlorid ein Di-*p*-brombenzoyl-dihydro-*meso*-benzdianthron entsteht.

Wird *meso*-Benzdianthron mit wasserfreiem Aluminiumchlorid etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden auf 140—145° erhitzt, so verwandelt es sich unter Verlust zweier Wasserstoffatome quantitativ in ein noch höher kondensiertes Derivat des Dianthrons,



das wir in sachgemäßer Weiterentwicklung des bei der Wahl des Namens Benzdianthron benutzten Grundgedankens als 1.9.8-1'.9'.8'- oder *meso*-Naphthodianthron bezeichnen. Dieses kompakte Zweikernchinon läßt sich durch alkalisches Natriumhydrosulfit allein nicht in Lösung bringen, langsam dagegen durch nachträglichen Zusatz von Zinkstaub unter Bildung einer orange- bis fleischroten Küpe, die ungebeizte Baumwolle orangerot anfärbt. Diese Färbung wird an der Luft in Gelb verwandelt.

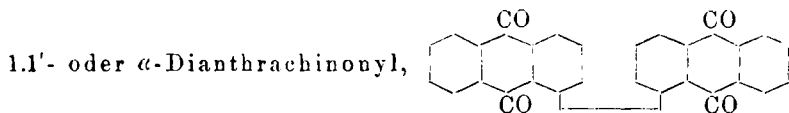
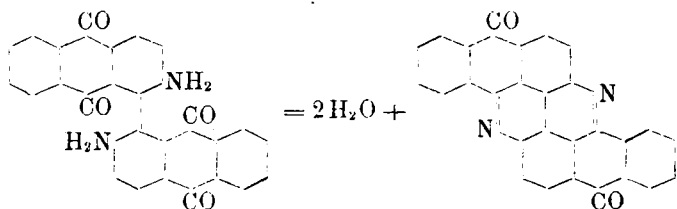
Daß Aluminiumchlorid in obigem Sinne Wasserstoff abspalten und aromatische Kerne verknüpfen kann, ist nicht neu. Es sei daran

<sup>1)</sup> Diese Berichte 43, 346 [1910].

erinnert, daß Naphthalin beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid z. T. in  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyl verwandelt wird<sup>1)</sup>, ferner an die Umwandlung von 2-Amidoanthrachinon durch Backen mit Aluminiumchlorid in Flavanthren<sup>2)</sup>. Daß es aber in der oben geschilderten glatten Weise diese Wirkung zu entfalten vermag, dürfte bisher nicht bekannt gewesen sein. Es sollen demnächst weitere Beispiele für diese Wirkungsweise mitgeteilt werden, aus denen hervorgeht, daß wasserfreies Aluminiumchlorid mit sehr gutem Erfolg häufig zur Verknüpfung aromatischer Kerne verwendet werden kann in Fällen, wo man bisher Bleioxyd bei hohen Temperaturen benutzte.

Das 1.1'- oder  $\alpha$ -Dianthrachinonyl ist uns schließlich noch Ausgangspunkt für einen neuen Weg zum Flavanthren geworden. Bei seiner Nitrierung erhielten wir ein Gemisch von Dinitroderivaten, deren Reduktion mittels Schwefelkalium uns Flavanthren, freilich nur in Spuren, aber bei den charakteristischen Eigenschaften des Farbstoffs leicht identifizierbar, in die Hände spielte.

Bei der Nitrierung muß also auch das bisher unbekannte 2.2'-Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl entstanden sein, welches dann bei der Reduktion zur Bildung des bekanntlich spontan in Flavanthren übergehenden 2.2'-Diamino-1.1'-dianthrachinonyls<sup>3)</sup> Veranlassung gibt:



Das Ausgangsmaterial bildete ein uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestelltes 1-Amidoanthrachinon, das aus Anthrachinon-1-sulfosäure mittels Ammoniak gewonnen war und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 245—246° schmolz. Es wurde im wesentlichen nach dem später

<sup>1)</sup> Roux, Ann. chim. phys. [6] **12**, 294, 306 [1887]; Wegscheider, diese Berichte **23**, 3200 [1890]; Homer, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 66.

<sup>2)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 136015 (R. Bohn).

<sup>3)</sup> R. Scholl und J. Mansfeld, diese Berichte **40**, 1699 [1907].

von Laubé<sup>1)</sup> veröffentlichten Verfahren diazotiert und in die Jodverbindung verwandelt. Wir machten dabei die Beobachtung, daß Anthrachinon-1-diazoniumsulfat in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich ist und sich aus wäßriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure in hellgelben Krystallblättchen ausfällen läßt. Die Jodverbindung haben wir nach dem Fr. Ullmannschen Verfahren<sup>2)</sup> in das Dianthrachinonyl verwandelt. Es ist aber wahrscheinlich, daß man letzteres mit besseren Ausbeuten nach den neuerdings bekannt gewordenen Methoden direkt aus dem Diazoniumsalz wird erhalten können<sup>3)</sup>.

15 g 1-Jodanthrachinon werden mit 12 g Kupferpulver innig zerrieben und in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre im Metallbade auf 210° erhitzt, dann die Temperatur langsam bis 275° gesteigert und etwa 10 Minuten auf dieser Höhe gehalten. Die erkaltete Reaktionsmasse wird fein gepulvert und zur Entfernung leicht löslicher Verunreinigungen einige Stunden mit 30 ccm kaltem Benzol stehen gelassen, dann der Rückstand erschöpfend mit siedendem Xylol extrahiert. Die so erhaltenen Lösungen werden stark konzentriert und scheiden dann beim Erkalten das 1.1'-Dianthrachinonyl in gelben bis braungelben Krystallen aus. Zur Trennung des Dianthrachinonyls von Kupfer und Kupferjodür kann man auch, wie beim Dimethyldianthrachinonyl angegeben<sup>4)</sup>, alkalisches Natriumhydrosulfit oder verdünnte Salpetersäure benutzen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 20% vom angewandten 1-Amidoanthrachinon. Die Verbindung wurde für die Analyse 2-mal aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 170° getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 340—345°.

0.1117 g Subst.: 0.3322 g CO<sub>2</sub>, 0.0382 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 81.16, H 3.38.

Gef. » 81.11, » 3.79.

#### Tetrabrom-1.1'-dianthrachinonyl.

1.1'-Dianthrachinonyl wird in siedendem Eisessig und bei Gegenwart von Jod auch bei beträchtlichem Überschusse von Brom äußerst langsam bromiert.

Nach 72-stündigem Erhitzen enthielt das Rohprodukt nur 5.4% Brom. Glatt erfolgt dagegen die Bromierung bei 48-stündigem Erhitzen von 1.1'-Dianthrachinonyl (0.5 g) mit überschüssigem Brom (3 ccm) und wenig Jod

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3566 [1907]; vgl. Kačer und Scholl, diese Berichte **37**, 4185 [1904].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **332**, 38 [1904].

<sup>3)</sup> Scholl und Kunz, diese Berichte **40**, 1697 [1907] und D. R.-P. 215006 der Badischen Anilin- und -Sodafabrik [1908].

<sup>4)</sup> Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907].

im Bombenrohre bei 100°. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit Bisulfittlösung von anhaftendem Brom befreit und aus Eisessig umkrystallisiert: Dunkle Krystallnadeln.

0.2344 g Sbst.: 0.2393 g AgBr.

$C_{28}H_{10}O_4Br_4$ . Ber. Br 43.83. Gef. Br 43.45.

Nitrierung des 1.1'-Dianthrachinonyls und Bildung von Flavanthren.

Wird 1.1'-Dianthrachinonyl mit einer etwa gleichtheiligen Mischung von gewöhnlicher konzentrierter (spez. Gew. 1.42) und stärkster Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) kurz zum Sieden erhitzt, das Nitrierungsprodukt durch Wasser ausgefällt und durch Kochen mit Natriumsulfid reduziert, so erhält man ein Reduktionsprodukt welches unter anderem *Flavanthren* enthält. Durch Erwärmen mit alkalischem Natriumsulfid entsteht nämlich eine rote Lösung, aus welcher ungebeizte Baumwolle schwach blau angefärbt wird. Und diese Färbung geht an der Luft in Flavanthren gelb über. In dem Nitrierungsprodukt muß also eine kleine Menge 2.2'-Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl enthalten sein. Durch die Reduktion wird es in 2.2'-Diamido-1.1'-dianthrachinonyl und dieses unmittelbar darauf unter Abspaltung zweier Mol. Wasser in Flavanthren verwandelt.

Das 2.2'-Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl haben wir nicht isolieren können, da es in zu geringer Menge entsteht. Der Hauptsache nach entstehen zu etwa gleichen Teilen zwei andere isomere

#### Dinitro-1.1'-dianthrachinonyle,

die durch verschiedene Löslichkeit in Eisessig ausgezeichnet und dadurch leicht von einander trennbar sind. Zu ihrer Darstellung wurden 3 g 1.1-Dianthrachinonyl mit 180 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.42 neun Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach etwa 3 Stunden tritt klare Lösung ein. Das durch Wasser gefällte Nitrierungsprodukt wird durch siedenden Eisessig in die beiden von uns als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung unterschiedenen Isomeren getrennt.

#### *Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl* ( $\alpha$ -Verbindung).

Gelbes, in siedendem Eisessig unlösliches Pulver, schmilzt oberhalb 360°.

0.1549 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 774 mm).

$C_{28}H_{12}O_8N_2$ . Ber. N 5.56. Gef. N 5.67.

Wird der Körper mit Natriumsulfid (aus 10-prozentiger Natronlauge) 20 Minuten zum Sieden erhitzt, so entsteht die entsprechende Amido-Verbindung, das *Diamido-1.1'-dianthrachinonyl* ( $\alpha$ -Verbindung) als leuchtend rotes Pulver.

0.1723 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N_2$ . Ber. N 6.31. Gef. N 6.19.

Sein leuchtendes Rot macht es wahrscheinlich, daß sich die beiden Amidogruppen — also auch die Nitrogruppen der ( $\alpha$ )-Dinitroverbindung — in  $\alpha$ -Stellungen der Anthrachinonkerne befinden, also in den Stellungen 4.4'.

*Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl* ( $\beta$ -Verbindung). Gelbes, in siedendem Eisessig lösliches Pulver; zersetzt sich bei 240°.

0.1620 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 776 mm).

$C_{28}H_{12}O_8N_2$ . Ber. N 5.56. Gef. N 5.89.

Die entsprechende Amidoverbindung, das Diamido-1.1'-dianthrachinonyl ( $\beta$ ) erhält man als dunkelbraunrotes Pulver in derselben Weise wie die  $\alpha$ -Verbindung. Seine Farbe ähnelt mehr der des 2-Aminoanthrachinons. Die Aminogruppen befinden sich also wahrscheinlich in den  $\beta$ -Stellungen der Anthrachinonkerne, worunter aber die 2.2'-Stellungen auszunehmen sind, da die Verbindung sonst leicht in Flavanthren übergeben müßte, was nicht der Fall ist.

Durch Diazotieren der Diamido-1.1'-dianthrachinonyle und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol erhält man dunkelrote Azofarbstoffe, deren einer vielleicht als Diphthaloylderivat eines entsprechenden Benzidin-Azofarbstoffs zu betrachten ist.

#### Umwandlung des 1.1'-Dianthrachinonyls in 1.9.1.9'- oder *meso*-Benzdianthron.

Diese Umwandlung läßt sich durch saure und alkalische Reduktionsmittel bewerkstelligen, z. B. Zinkstaub mit Eisessig bei 60—70°, Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure bei 150°, Zinkstaub mit geschmolzenem Chlorzink bei 280—290°, alkoholisches Kali bei 200°<sup>1)</sup>. Das beste Mittel ist Kupferpulver mit konzentrierter Schwefelsäure. Man verfährt damit folgendermaßen:

1 Tl.  $\alpha$ -Dianthrachinonyl wird in 30 Tln. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 1 Tl. Kupferpulver (»Naturkupfer C« von B. Ullmann, Fürth) hinzugefügt. Die gelbbraune Lösung wird durch den Kupferzusatz fast sofort dunkelgrün. Es wird einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder besser 20 Minuten bei 40—50° turbiert, dann sofort auf Eis und Wasser gegossen, filtriert und der Farbstoff aus dem getrockneten, kupferhaltigen Rückstand mit siedendem Xylol erschöpfend ausgezogen<sup>2)</sup>. Auch kann man ihn durch Erwärmen mit

<sup>1)</sup> Über die Einzelheiten s. Joh. Mansfeld, Inauguraldissertation, Zürich 1907.

<sup>2)</sup> Bei höherer Temperatur und zu langer Einwirkung des Reduktionsmittels entsteht nebenher eine in Xylol so gut wie unlösliche braune Sulfosäure



alkalischem Hydrosulfit in Lösung bringen und aus dem Filtrat durch Lufteinleiten wieder fällen<sup>1)</sup>. Aus den stark konzentrierten Xylollösungen krystallisiert er in gelbbraunen, halbkugeligen Krystalldrusen, nach wiederholtem Umkrystallisieren bei sehr langsamem Erkalten in stahlblauen, hämatitartigen Aggregaten oder bis zentimeterlangen, derben, gezähnten Nadeln. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

An Stelle von Kupfer und mit demselben Erfolg wie dieses läßt sich Nickelpulver für die Reaktion verwenden; weniger gute Resultate erzielt man mit Eisen- oder Magnesiumpulver oder Zinkstaub.

Es ist übrigens nicht nötig, für die Darstellung des Helianthrone von reinem  $\alpha$ -Dianthrachinonyl auszugehen. Man kann, wie zuerst Scholl und Sarch festgestellt haben, mit demselben Erfolg die erhitzte Mischung von Kupferpulver mit  $\alpha$ -Jodanthrachinon verwenden, welche einen für die Reduktion ausreichenden Überschuß an Kupfer enthält. Dieselbe wird nach dem Erkalten ohne weiteres mit 15 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 20 Minuten bei 40–50° turbiert. Der gebildete Farbstoff steht dem aus reinem  $\alpha$ -Dianthrachinonyl an Reinheit nicht nach, und die Ausbeute ist, auf das Jodanthrachinon berechnet, sogar besser als nach dem ersten Verfahren.

Für die Analyse wurde die zweimal aus Xylol krystallisierte Substanz bei 150° getrocknet.

0.1391 g Sbst.: 0.4478 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O. — 0.1128 g Sbst.: 0.3639 g CO<sub>2</sub>, 0.0406 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 87.96, H 3.66.

Gef. » 87.80, 87.98, » 4.16, 4.03.

*meso*-Benzdianthron löst sich in organischen Mitteln ziemlich schwer mit gelber bis braungelber Farbe und grüner Fluorescenz, in konzentrierter Schwefelsäure leicht mit grüner Farbe. Es ist ein Küpenfarbstoff wie Indanthren, Flavanthren und Pyranthron und gibt in amorpher Form, wie man es z. B. durch Fällen aus konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser erhält, mit alkalischem Natriumhydrosulfit bei 70° eine grüne Küpe. In krystallinischer Form läßt es sich nur schwer verküpen. Man färbt die ungebeizte Baumwolle am besten aus der kalten Küpe, da die Färbungen durch heißes, alkalisches Hydrosulfit wieder abgezogen werden. An der Luft gehen die grünen Färbungen in Gelb über, das durch kurzes Erhitzen der Faser mit Bromwasser infolge der Bromierung des Farbstoffs vertieft und in ein flavanthrenähnliches Goldgelb verwandelt wird.

In konzentrierter Schwefelsäure wird *meso*-Benzdianthron bei längerem Verweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verändert, wahrschein-

<sup>1)</sup> Vergl. Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907].

lich oxydiert und sulfoniert, mit rauchender Säure von etwa 8% Anhydridgehalt bei 150° unter gleichzeitigem Übergang der grünen Lösungsfarbe über Blau nach Rot in wenigen Minuten in schwer lösliche Sulfosäuren verwandelt, die aus heißer, wäßriger Suspension Wolle gelb anfärben, sich aber wahrscheinlich nicht mehr vom *meso*-Benzdianthron, sondern von dem unten beschriebenen *meso*-Naphthodianthron ableiten.

Beim Erhitzen auf 250° wird *meso*-Benzdianthron langsam unter Erhöhung des Kohlenstoffgehalts zersetzt.

#### Tetrabrom-*meso*-benzdianthron.

1 Tl. *meso*-Benzdianthron wird mit etwa 10 Tln. Brom im Rohr 20 Stunden auf 100° erhitzt, das Rohprodukt mit verdünnter Natronlauge gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde das Produkt 2-mal aus siedendem Nitrobenzol und 1-mal aus siedendem Chinolin umkrystallisiert. Gelbbraune Nadeln.

0.2365 g Sbst.: 0.2452 g AgBr<sub>4</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 45.84. Gef. Br 44.13.

Tetrabrom-*meso*-benzdianthron löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Seine Küpe, zu deren Bereitung man es in amorpher Form wie die nichtbromierte Verbindung verwendet, ist grün wie die des *meso*-Benzdianthrons. Man färbt aus ihr ein glänzendes Goldgelb von denselben Echtheitseigenschaften wie Flavanthren. Mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, werden die Färbungen wie beim Flavanthren<sup>1)</sup> grünstichig (Reduktionswirkung der Baumwollfaser), im Dunkeln kehrt der ursprüngliche Farbenton langsam wieder zurück. Mit Hypochlorit behandelt, nehmen die Färbungen an Tiefe und Reinheit zu.

Anscheinend dasselbe Tetrabrom-*meso*-benzdianthron erhält man, wenn man das oben beschriebene Tetrabrom- $\alpha$ -dianthrachinonyl nach dem für die Darstellung von *meso*-Benzdianthron angegebenen Verfahren mit Kupfer und konzentrierter Schwefelsäure reduziert.

Auch andere substituierte  $\alpha$ -Dianthrachinonyle wurden diesem Reduktionsverfahren unterworfen. In allen Fällen erhielten wir Küpenfarbstoffe von demselben Typus. Mit dem Farbstoff aus 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl<sup>2)</sup> wurden helianthrongelbe, mit den Farbstoffen aus den oben beschriebenen Diamido- $\alpha$ -dianthrachinonylen violettbraune Anfärbungen erhalten.

Auch Anthrachinon selbst und seine Derivate werden, wie wir schon vor Bekanntwerden der in der Einleitungsfußnote angeführten Patentanmeldungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der

<sup>1)</sup> Scholl, diese Berichte **40**, 1692 [1907].

<sup>2)</sup> Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907]; **43**, 348 [1910].

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. festgestellt haben, durch Kupferpulver und konzentrierte Schwefelsäure anscheinend in analoger Weise verändert, wie die  $\alpha$ -Dianthrachinonyle. Das aus  $\beta$ -Amidoanthrachinon bei 100—105° erhaltene Produkt hat die Eigenschaften eines braunen Küpenfarbstoffs.

Die grüne Küpe des *meso*-Benzdianthrone  
(bearbeitet mit Julius Potschiwauscheg).

Durch Behandeln von *meso*-Benzdianthron mit heißer alkalischer Hydrosulfitlösung erhält man eine Küpe von rein grüner Farbe. Ihre Verwandtschaft zu ungebeizter Baumwolle ist wesentlich geringer wie bei Indanthren, Flavanthren und Pyranthron. Die in der Küpe enthaltene Hydroverbindung in reiner Form zu gewinnen ist uns wegen ihrer großen Luftempfindlichkeit nicht gelungen. Aber wir konnten sie leicht in ein *p*-Brombenzoylderivat verwandeln, dessen Bromgehalt den Eintritt zweier Brombenzoylreste erkennen und damit auf das Vorhandensein zweier Hydroxyle in der Hydroverbindung schließen ließ. Die Küpensäure ist damit als ein Dihydro-*meso*-benzdianthron festgelegt.

*Di-p-brombenzoyl-dihydro-meso-benzdianthron.*

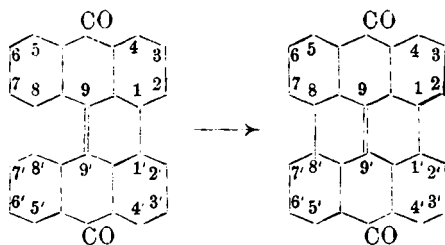
0.5 g *meso*-Benzdianthron wurden mit 5 g Ätznatron, 90 g Wasser und 2 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit in einem wasserstoffdurchströmten Kolben 1 Stunde bei 70° digeriert, zur Entfernung etwa ungelösten Farbstoffs rasch filtriert und das Filtrat, nach Zusatz von 1 g Natriumhydrosulfit und abermaligem einstündigem Erwärmen im Wasserstoffstrom nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur tropfenweise unter kräftigem Schütteln mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid versetzt, bis die grüne Küpenlösung entfärbt und die gesamte Küpensäure in einen luftbeständigen rotvioletten Niederschlag verwandelt war. Die Flüssigkeit, welche noch alkalische Reaktion besitzen muß, wird filtriert, der Niederschlag zur Entfernung überschüssigen Brombenzoylchlorids und rückgebildeten *meso*-Benzdianthrone einige Zeit mit einer verdünnten, warmen, alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit behandelt, dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen. In krystallinische Form konnte die Verbindung nicht gebracht werden. Für die Analyse wurde sie bei 140° getrocknet.

0.1062 g Sbst.: 0.2624 g CO<sub>2</sub>, 0.0310 g H<sub>2</sub>O. — 0.1082 g Sbst.: 0.0531 g AgBr.

C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 67.20, H 2.93, Br 21.33.  
Gef. » 67.38, » 3.26, » 20.88.

Di-*p*-brombenzoyl-dihydro-*meso*-benzdianthron löst sich in Nitrobenzol und in heißem Alkohol rot mit brauner Fluorescenz, in Chloroform, heißem Benzol und Pyridin rot mit blutroter Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst blaugrün; diese Lösung wird bei 200° tief blau, bei 240° violett.

Umwandlung des 1.9.1'.9'- oder *meso*-Benzdianthrone in  
1.9.8.1'.9'.8'- oder *meso*-Naphthodianthron.



Versetzt man die grüne Lösung von *meso*-Benzdianthron in konzentrierter Schwefelsäure mit der für die vorstehende Formulierung berechneten Menge Kaliumbichromat, so geht die Farbe alsbald in ein bläulichiges Rot über. Die Reaktion nimmt aber keinen glatten Verlauf. Auch nach Verschwinden der Chromsäure ist *meso*-Benzdianthron noch in beträchtlicher Menge vorhanden und kann dem durch Wasser gefällten und getrockneten Rohprodukt durch siedendes Xylol entzogen werden. Der unlösliche Rückstand läßt sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren, löst sich nun tief weinrot in konzentrierter Schwefelsäure und zeigt auch im übrigen die unten angeführten Eigenschaften des *meso*-Naphthodianthrone. Dieses konnten wir aber nicht in reiner Form daraus gewinnen, da das Produkt wahrscheinlich durch sauerstoffreichere Derivate stark verunreinigt ist.

In glatter Weise erhält man *meso*-Naphthodianthron auf folgendem Wege. 5 g *meso*-Benzdianthron werden mit 15—20 g wasserfreiem Aluminiumchlorid rasch innig zerrieben und die Mischung unter Chlorcalcium-Verschluß  $\frac{3}{4}$  Stunden im Ölbade auf 140—145° erhitzt. Diese Temperatur ist genau einzuhalten. Das Produkt wird nach dem Erkalten in mit einigen ccm Salzsäure versetztes Wasser eingetragen, das erhaltene hellbraune Pulver getrocknet und ein wenig unverändertes *meso*-Benzdianthron durch siedendes Xylol ausgezogen. Für die Analyse wurde dann zweimal aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 210° getrocknet. Braune Nadeln.

0.1109 g Sbst.: 0.3575 g CO<sub>2</sub>, 0.0362 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 88.41, H 3.18.

Gef. » 87.92, » 3.65.

*meso*-Naphthodianthron löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe und brauner Fluorescenz. Durch Erhitzen mit alkalischem Natriumhydrosulfit geht es, auch in amorpher Form, nicht in Lösung, langsam dagegen bei nachträglichem Zusatz von Zinkstaub<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Mit Natronlauge und Zinkstaub allein entsteht auch keine Küpe.

unter Bildung einer orange- bis fleischroten Küpe, die ungebeizte Baumwolle orangerot anfärbt. An der Luft wird diese Färbung in gelb verwandelt.

Weitere Angaben über *meso*-Naphthodianthron sollen in einer späteren Mitteilung erfolgen.

Graz, April 1910.

## 270. Julius Potschiwanscheg: Über einige Reduktionsprodukte des *meso*-Benzdianthrons (Hellanthrons).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

Wird *meso*-Benzdianthron<sup>1)</sup> mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid behandelt, so entstehen je nach der Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer Acetylderivate verschiedener Reduktionsstufen, deren einige im Folgenden kurz betrachtet werden mögen.

### Diacetyl-dihydro-*meso*-benzdianthron.

0.5 g *meso*-Benzdianthron werden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 5 g Zinkstaub bei Zimmertemperatur so lange (etwa 10 Stunden) auf der Maschine geschüttelt, bis die Lösungsfarbe über dunkelblau (Dihydro-*meso*-benzdianthron) in violettrot übergegangen ist. Es wird filtriert, das Filtrat durch Erhitzen eingeengt und die Acetylverbindung durch Schütteln mit Wasser ausgefällt. Etwa unverändert gebliebenes *meso*-Benzdianthron bzw. Dihydro-*meso*-benzdianthron wird durch Erwärmen mit verdünntem, alkalischem Hydrosulfit herausgeküpt. Die Verbindung stellt ein braunes, nicht krystallinisch zu erhaltendes Pulver dar, löslich in Essigsäureanhydrid und Chloroform rotbraun mit olivgrüner bzw. grüner Fluorescenz, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei 200° in blaugrün, dann in violett übergeht.

0.1004 g Stbst.: 0.3002 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 82.05, H 4.27.

Gef. » 81.54, » 4.31.

Mit dem Befunde der Analyse, wonach ein Diacetyl-dihydro-*meso*-benzdianthron vorliegt, stimmt überein die große Ähnlichkeit der Verbindung hinsichtlich der Lösungsfarben in konzentrierter Schwefelsäure mit dem in der vorangehenden Mitteilung beschrie-

<sup>1)</sup> Siehe die vorangehende Abhandlung von Scholl und Mansfeld.