[Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium
der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Zur Kenntnis des Anthracens.

VI. Über die Desmotropie der Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone:

von Kurt H. Meyer und Albert Sander.

(Eingelaufen am 7. Juli 1919.)

Vor längerer Zeit hat Kurt H. Meyer¹⁾ gezeigt, daß das 9-Oxyanthracen in zwei desmotropen Formen auftritt, dem Anthron (stabil) und dem Anthranol (labil); die gleiche Desmotropie fand sich beim 9,10-Dioxyanthracen, dessen desmotrope Formen das Oxanthron (labil) und das Anthrahydrochinon (stabil) sind. Der Eintritt der Hydroxylgruppe in p-Stellung hatte die Gleichgewichtsverhältnisse vollständig verschoben; während beim Anthron die Ketoform die stabile ist, ist beim Oxanthron die Ketoform labil und nur auf Umwegen zu erhalten.

Dementsprechend zeigte sich auch bei einer Gleichgewichtsbestimmung, die von Kurt H. Meyer und A. Sander²⁾ mit einer besonderen Titrationsmethode ausgeführt wurde, daß das Anthron beim Gleichgewicht in alkoholischer Lösung etwa 11 Proz. Phenolform, das Oxanthron dagegen etwa 96 Proz. der Anthrahydrochinonform enthielt.

Wir haben nun im folgenden die Desmotropieverhältnisse der im Seitenkern durch Hydroxyl substituierten Anthrone und Oxanthrone studiert, um über den Einfluß, den die Hydroxylgruppen ausüben, Klarheit zu erhalten.

¹⁾ Diese Annalen 379, 37 (1911).

²⁾ Diese Annalen 396, 141 (1913).

1. *α -Oxyanthron und α -Oxyanthranol.*

Durch Reduktion von α -Oxyanthrachinon mit Hydro-sulfit und Alkali oder mit Zinn und Salzsäure haben die Höchster Farbwerke¹⁾ einen gelblichen, krystallisierten Körper vom Schmelzp. 133—135° erhalten, den sie als α -Oxyanthranol (I) bezeichnen. Eine eingehende Betrachtung zeigte uns, daß in ihm zweifellos das α -Oxyanthron vorliegt; ob es sich dabei um die Verbindung II oder die Verbindung III handelt, ist vorerst nicht zu entscheiden. Der Einfachheit halber wird im folgenden stets die Formel II gebraucht werden.

Der Körper zeigt nämlich, in Alkohol gelöst, keine Fluoreszenz und entfärbt nicht Bromlösung; beides müßte er tun, falls er das echte Oxyanthranol wäre. Dagegen stellt sich blaugrüne Fluoreszenz, also Umlagerung zum Anthranol, ein beim Kochen der alkoholischen Lösung, besonders rasch auf Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure. Fügt man nunmehr Brom hinzu, so wird es entfärbt und bei genügendem Bromzusatz — wenn alles Oxyanthranol bromiert ist — verschwindet die Fluoreszenz. Eine quantitative Titration ergab, daß in der alkoholischen Gleichgewichtslösung 3—4 Proz. Oxyanthranol vorhanden sind.

Interessant ist das Verhalten gegen Alkali. Verdünnte Natronlauge löst den Körper mit hellgelber Farbe; die Lösung ist anscheinend kurze Zeit ganz luftbeständig. Beim Erwärmen jedoch wird die Lösung orangerot und nunmehr wird sie rasch an der Luft oxydiert, was man

¹⁾ D.R.P. 242053 Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 10, 532 (1910—12). A.P. 1025174 R. Welde und B. Homolka.

leicht an der roten Farbe des alkalischen Oxyanthrachinons erkennen kann. Offenbar ist erst durch das Erwärmen die Umlagerung in die autoxydable Anthranolform bewirkt worden. Es gelang übrigens nicht, das Enol aus der alkalischen Lösung herauszupräparieren, stets wurde nur das rückisomerisierte Oxyanthron erhalten.

Durch diese Beobachtungen findet auch eine Reaktion ihre Erklärung, die in dem oben erwähnten Patent¹⁾ beschrieben wird. Der Körper kondensiert sich mit Isatinchlorid oder -anilid zu indigoiden Farbstoffen, und zwar tritt die neue Gruppe in den Seitenkern in o-Stellung zur Hydroxylgruppe. Durch die Formulierung als α -Oxyanthron wird es erst verständlich, warum die Kondensation nicht an dem meso-Kohlenstoffatom eintritt; denn als Anthranol würde der Körper den Ort der größten Reaktionsfähigkeit in seiner meso-Stelle, in p-Stellung zur meso-Hydroxylgruppe haben; wissen wir doch, daß das Anthranol zu den allerreaktionsfähigsten Phenolen gehört.

Der Vergleich zwischen Anthron und α -Oxyanthron lehrt also, daß die Hydroxylgruppe in α -Stellung die Anthronform begünstigt.

2. 1-Oxy-oxanthron und 1-Oxyanthrahydrochinon.

Wir haben weiterhin auch die Desmotropie des 1-Oxy-oxanthrons (I) und 1-Oxyanthrahydrochinons (II) untersucht. Nach den Erfahrungen am Oxanthron selbst

begünstigt die Hydroxylgruppe in 10-Stellung die Enolform, während sie in 1-Stellung nach den eben beschriebenen Versuchen den entgegengesetzten Einfluß ausübt. Es war so zu erwarten, daß das Gleichgewicht

¹⁾ D.R.P. 242 053.

zwischen dem des α -Oxyanthrons (3 Proz. Enol) und dem des Oxanthrons (96 Proz. Enol) liegt. Tatsächlich ergibt die Titration der Gleichgewichtslösung in Alkohol einen Enolgehalt von etwa 10 Proz.

Das 1-Oxy-oxanthron stellten wir durch Hydrolyse des 1-Oxy-10-bromanthrons mit verdünntem Aceton dar; letzteres war leicht durch Bromieren des α -Oxyanthrons zu erhalten. Der Körper löst sich fluorescenzlos in Alkohol auf, zeigt aber beim Kochen auf Zusatz von etwas Salzsäure bald starke Fluorescenz, ein Zeichen, daß er sich teilweise zum 1-Oxyanthrahydrochinon isomerisiert.

Das durch alkalisches Verköhlen des α -Oxyanthrachinons gewonnene 1-Oxyanthrahydrochinon ist in festem Zustande beständig, in Lösung isomerisiert es sich rasch zum größten Teil in das Keton.

3. *1,4-Dioxy-oxanthron und 1,4-Dioxyanthrahydrochinon.*

Das von Liebermann zuerst durch Reduktion von Chinizarin mit Zinn und Salzsäure erhaltene „Chinizarinhydrür“ ist das 1,4-Dioxy-oxanthron. Das isomere 1,4-Dioxyanthrahydrochinon konnten wir leicht durch alkalische Reduktion des Chinizarins oder durch Erwärmen des „Chinizarinhydrürs“ mit verdünnter Alkalilauge erhalten. Es ist die instabile Form, beim Umkrystallisieren lagert es sich sofort in das isomere Keton um. Die zweite α -ständige Hydroxylgruppe verstärkt also in so hohem Grade den ketisierenden Einfluß der ersten, daß hier sogar im Gegensatz zum unsubstituierten Anthrahydrochinon das Hydrochinonderivat instabil, das Oxanthronderivat stabil ist.

Überblicken wir die so gewonnenen Resultate, so läßt sich folgendes über die Beständigkeit der Phenol- bzw. Ketonformen aussagen: Die Phenole sind eher zur Ketisierung befähigt als die Hydrochinone; die Tendenz zur Ketisierung wächst durch Eintritt von Hydroxylgruppen im Seitenkern in α -Stellung. Dies läßt einen Schluß ziehen auf die Möglichkeit der Keto-Enolisomerie auch

bei Naphthalinphenolen; am ehesten wird es möglich sein, die Ketoform eines α -Naphthols zu erhalten, das im Seitenkern eine oder besser noch zwei Hydroxylgruppen in α -Stellung enthält (I und II):

Tatsächlich ist nun eine Isomerie bei 1,4,5-Trioxy-naphthalin (Hydrojuglon) bekannt; sie wird von Willstätter und Wheeler¹⁾ als Keto-Enolisomerie gedeutet, und die Formeln III und IV werden als Beispiele derartiger Möglichkeiten für die Hydrojuglone angeführt. Wenn wir nun unsere Ergebnisse aus der Anthracenreihe auf die Naphthalinreihe übertragen dürfen, so ist für das Hydrojuglon aus Analogiegründen die oben ausgeführte Formel (II) vorzuziehen.

4. Enol- und Ketoform des Leukopurpurins.

Wir haben im Anschluß hieran noch eine merkwürdige Verbindung untersucht, die durch Reduktion von Purpurin entsteht, bei der Oxydation der alkalischen Lösung in Chinizarin übergeht und als Leukochinizarin I in der Patentliteratur²⁾ beschrieben ist. Der Körper hat nun zweifellos die Formel $C_{14}H_{10}O_6$, ist also aus Purpurin ($C_{14}H_8O_6$) durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen entstanden, und ist ein Isomeres des Leukopurpurins (1,2,4-Trioxyanthrahydrochinons) (I), aus dem er — wie wir fanden — durch Erwärmen in Eisessig entsteht. Der Körper geht nicht durch Oxydation, sondern durch Wasserabspaltung in Chinizarin über, und gibt auf keine Weise das Purpurin zurück. Wir glauben ihm

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2796 (1914).

²⁾ D.R.P. 89027 Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV, 322 (1894—97).

demnach Formel II zuschreiben zu müssen, die eine Ketoform des Leukopurpurins darstellt und gut die ganzen Verhältnisse, namentlich die Entstehung aus Leukopurpurin (I) durch Ketisierung und den Übergang in Chinizarin durch Anhydrisierung (III und IV) erklärt.

Endlich haben wir auch noch das von Liebermann zuerst beschriebene β -Oxyanthranol näher betrachtet, ohne jedoch etwas Endgültiges über die Desmotropieverhältnisse aussagen zu können. Doch scheint der stabile Körper hier das Enol zu sein; denn es bildet schon in der Kälte mit wäßrigen Alkalien rote, luftempfindliche Lösungen und löst sich mit starker Fluorescenz in Alkohol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit alkoholischem Kali und säuert an, so ist die Fluorescenz nicht vermehrt, was der Fall sein müßte, wenn der Körper erst durch diese Behandlung in das Enol verwandelt worden wäre. Eine quantitative Bestimmung des Gleichgewichts war jedoch nicht möglich, da auch durch überschüssiges Brom die Fluorescenz nicht zum Verschwinden zu bringen war.

Experimenteller Teil.

1-Oxyanthron.

Bestimmung des Gleichgewichts.

Es wurden 0,1—0,2 g Substanz in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Eine gleiche Probe wurde mit alkoholischem Alkali in das Enol verwandelt und sofort mit

konz. Salzsäure angesäuert. Beide Lösungen wurden dann etwa 5 Stunden unter Rückfluß gekocht und am nächsten Tage mit titrierter alkoholischer Bromlösung bis zum Aufhören der Fluoreszenz titriert. Als Lichtquelle diente der Lichtbogen zwischen Eisenelektroden, der abgeblendet war und dessen Licht durch eine Linse von 1 cm Durchmesser in einem scharf begrenzten Kegel in die Lösung fiel.

g Substanz	ccm $\frac{1}{10}$ -Br	% Enol
0,1542	0,44	3,0
0,1458	0,48	3,5

Läßt man auf α -Oxyanthron in Pyridin Säurechloride einwirken, so entstehen in guter Ausbeute die Diacylverbindungen des α -Oxyanthranols. Das Diacetat bildet farblose bis schwach gelbstichige Nadeln, die noch in starker Verdünnung in Alkohol prachtvoll kornblumenblau fluorescieren. Schmelzp. (zweimal aus Benzin) 148 bis 149°. In der Kälte ist es in verdünnten wäßrigen Alkalien unlöslich; beim Erwärmen findet Verseifung statt.

0,1392 g gaben 0,3749 CO₂ und 0,0642 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Gef.
C	73,47	73,45
H	4,76	5,02

Das entsprechende *Dibenzoat* bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 191°.

α -Oxyanthron wird in warmem Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der eventuell filtrierten Lösung solange

eine konz. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugesetzt, bis die Bromfarbe eben bestehen bleibt. Die ursprünglich gelbe Farbe der Oxyanthronlösung schlägt beim Bromieren nach grün um, so daß das Auftreten der Bromfärbung recht gut zu erkennen ist. Man stellt die bromierte Lösung in Eis, worauf sich der Bromkörper in gelben Krystallen ausscheidet. Gießt man vorsichtig ab und verwendet die Mutterlauge zu neuen Bromierungen, so erhält man das α -Oxybromanthron in sehr guter Ausbeute.

Aus Benzin in großen gelben, glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln. Von 130° an sintern die Krystalle zu einer schwarzen Masse zusammen: Schmelzp. 273° unter Zersetzung.

0,2120 g gaben 0,993 AgBr.

Ber. für $C_{14}H_8O_2Br$

Br 27,65

Gef.

26,91

Der Körper spaltet leicht Bromwasserstoff ab, daher der niedrige Bromwert der Analyse. Beim Kochen der Xylollösung mit Kupferpulver konnte ein bromfreier Körper erhalten werden, der in hellgelben, platten Prismen von rhombischem Querschnitt krystallisiert. Schmelzpunkt nach vorhergehendem Sintern bei $188-189^{\circ}$. In fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Alkalien in der Wärme löslich mit tiefgelber Farbe, die beim Schütteln an der Luft oder auf Zusatz eines Tropfens Ferricyanalkalilösung rasch dunkelbraun wird. Auf Zusatz von Zinkstaub kehrt die ursprüngliche Farbe wieder.

Vermutlich liegt das α, α -Dioxyderivat des Dianthrone vor, das zu dem entsprechenden Zweikernchinon, dem α, α -Dioxybianthron, oxydiert wird.

1 g 1-Oxy-9-bromanthron wird in 10 ccm Aceton, das mit 2 ccm Wasser verdünnt ist, kürzere Zeit gekocht.

Die grünliche Farbe der Lösung geht in ein gelbliches Orange über. Man versetzt vorsichtig mit Wasser, bis Trübung eintritt. Beim Abkühlen krystallisiert das 1-Oxy-9-oxanthron in hellgelben Nadeln aus, die sich in der Kälte in den meisten Lösungsmitteln schwer lösen. Aus Benzin in prachtvollen, tiefgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 135—137°. Ausbeute: 0,5 g.

0,1630 g gaben 0,4458 CO₂ und 0,0680 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₃	Gef.
C	74,34	74,59
H	4,43	4,67

Kocht man eine Probe des Oxanthrons in Alkohol mit zwei Tropfen konz. Salzsäure, so wird die hellgelbe Farbe der Lösung vertieft und es tritt prachtvolle blaugrüne Fluorescenz auf, ein Zeichen der teilweisen Umlagerung in das Enol.

Das 1-Oxyoxanthron löst sich mit tief gelbroter Farbe in verdünnten wäßrigen Alkalien. Beim Kochen geht die Farbe in ein dunkles, braunstichiges Rot über. Die Lösung ist jetzt luftempfindlich und gibt beim Schütteln an der Luft die bläulichrote Farbe des α -Oxyanthrachinonsalzes. Alkoholisches Alkali löst sofort mit der Farbe des Enols.

5 g α -Oxyanthrachinon werden in einem Überschuß verdünnter, wäßriger Natronlauge gelöst und in der Wärme mit etwa 10 g Zinkstaub verküpt. Die rasch gekühlte Küpe gießt man in einem mit Kohlensäure gefüllten Scheidetrichter in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure; hierbei und während der folgenden Operationen arbeitet man ständig im Kohlensäurestrom, um Oxydationen durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Die ausgeschiedenen dunkelgrünen Flocken werden ausgeäthert; die olivbraune, stark grün fluorescierende Ätherlösung

wird mehrfach mit Wasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet. So erhält man dunkelolivgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 204—206°. Beim Erhitzen tritt Gelbfärbung ein, wahrscheinlich durch teilweise Umlagerung in das Keton.

Die Analyse dieses äußerst oxydablen Körpers ergab zu niedrige Werte für Wasserstoff. Vermutlich war ein Teil trotz der Vorsichtsmaßregeln bereits oxydiert.

0,1448 g gaben 0,3951 CO₂ und 0,0515 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₄	Gef.
C	74,34	74,42
H	4,43	3,98

Der Körper isomerisiert sich rasch. Alkoholische Lösungen verlieren rasch, besonders auf Zusatz von Katalysatoren, die Fluoreszenz.

Der von Liebermann als Chinizarinhydrür bezeichnete und als 1,4-Dioxyanthrahydrochinon formulierte Körper ist zweifellos das Ketonderivat; das isomere echte 1,4-Dioxyanthrahydrochinon entsteht beim Verküpen des Chinizarins. Die Fluoreszenz, die das Keton zeigt, ist hier auf die 1,4-Hydroxyle des Seitenkerns zurückzuführen — Chinizarin fluoresciert ja auch — und kein Anzeichen für ein Anthracenderivat.

Folgende Darstellung ist die zweckmäßigste:

10 g Chinizarin werden in 75 ccm Eisessig mit 10 g Zinn unter Rückfluß gekocht und im Laufe von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden portionsweise 25 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Das Chinizarin geht nach und nach in Lösung, deren Farbe schließlich durchsichtig gelb, in dicken Schichten orange wird. Auf Zusatz von 20 ccm kochendem Wasser zur abfiltrierten Eisessiglösung krystallisieren sofort 9 g gelber Nadeln aus, so daß die ganze Masse

breiig erstarrt. Schmelzpunkt aus Benzin 157—158° nach vorhergehendem Weichwerden.¹⁾

Löslich in Alkohol mit gelber Farbe und starker blauer Fluorescenz. Kocht man die Lösung mit einer Spur Salzsäure, so vertieft sich die gelbe Farbe und die Fluorescenz geht ins Grünliche über. Mit 20prozentigem wäßrigen Alkali entsteht in der Kälte eine gelbbraune Lösung, die durchaus luftbeständig ist. Erwärmt man aber die Lösung, so geht die bräunliche Farbe in ein leuchtendes Rot über und die Lösung wird enorm luftempfindlich. Es bildet sich sofort das blauviolette Chinizarinsalz.

Bemerkenswert ist die Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung der alkalischen Lösung. In sehr stark verdünnter Natronlauge geht die braune Farbe des Oxanthrons auch in der Kälte rasch in die rote des Enols über, das dann an der Luft augenblicklich zum Chinizarin oxydiert wird.

läßt sich durch Fällen der roten alkalischen Zinkstaubküpe des Chinizarins mit verdünnter Säure als brauner Niederschlag erhalten, der getrocknet bei 131—136° schmilzt; peinlichster Ausschluß von Sauerstoff ist erforderlich. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit leuchtend roter Farbe; die Lösung in Alkohol reagiert, im Gegensatz zur isomeren Ketoform, sofort mit Brom und ist autoxydabel.

Fügt man zu der stark grün fluorescierenden alkoholischen Lösung des Enols einige Tropfen alkoholischer Bromlösung zu, so verschwindet die grüne Fluorescenz, die Lösung wird gelbrot und bläulich fluorescierend und

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV, 322: Schmelzp. 150°.

es fallen rote Nadeln aus, die sich durch den Schmelzpunkt (198—199°) als Chinizarin erweisen.

Das Enol färbt sich im Exsiccator zuweilen rot durch oberflächliche spurenweise Oxydation zum Chinizarin. Auch beim Umkrystallisieren, wobei sich das Enol stets in das stabilere Keton umlagert, erhält man rotgefärbte Nadeln. Die gleichen Krystalle erhält man, wenn man das gelbe Keton mit einer Spur Chinizarin zusammen umkrystallisiert.

Besonders rasch erfolgt die Umlagerung des Enols in das Keton in alkoholischer Lösung auf Zusatz einer Spur ätherischer Salzsäure. Kocht man eine solche Lösung des Enols, so wird die tiefrote Farbe rasch heller und die starke grüne Fluoreszenz geht zurück. Beim Erkalten fallen rote Nadeln des mit Chinizarin verunreinigten Ketons aus, die in Alkohol viel schwerer löslich sind als das isomere Enol.

Enol- und Ketoform des Leukopurpurins.

1,2,4-Trioxyanthrahydrochinon und 1,4-Diketo-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydroanthrahydrochinon.

Versetzt man eine Suspension von fein gepulvertem Purpurin in Eisessig in der Kälte mit Zinkstaub, so geht das Purpurin mit hellgrüngelber Farbe in Lösung. Die Lösung ist dann äußerst autoxydabel. Sie wurde unter peinlichem Luftabschluß filtriert und in zwei Teile geteilt. Durch den einen Teil wurde Luft durchgeleitet, wobei sofort eine orangegelbe bis rote Färbung auftrat. Es wurde Wasser zugefügt und der sich ausscheidende Zinklack des Purpurins durch etwas konz. Salzsäure zersetzt. Es fielen rote Nadeln aus, die durch Schmelzpunkt, Misch-

probe und Absorptionspektrum als Purpurin identifiziert wurden. Die Lösung enthielt also das Leukopurpurin, aus dem sich durch Oxydation das Purpurin zurückbildete.

Der zweite Teil der abfiltrierten Lösung wurde unter Luftabschluß aufgeköcht. Er war nunmehr gegen Luft-sauerstoff vollkommen beständig und ließ beim Versetzen mit Wasser die dem Leukopurpurin isomere als Leukochinizarin I in der Patentliteratur beschriebene Verbindung ausfallen; Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 162—163°.

0,1237 g gaben 0,2950 CO₂ und 0,0454 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₅	Gef.
C	65,09	65,00
H	3,91	4,10

Die Verbindung ist gegen Brom in Alkohol auch beim Erwärmen beständig. Sie löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe, die bald durch Chinizarinbildung erst rötlich, dann bläulich wird. Die Chinizarinbildung tritt auch in ausgekochter, vollständig sauerstoffreier Natronlauge bei Luftabschluß auf, ist also keine Oxydation. Die Verbindung löst sich ferner in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in die charakteristische Farbe des Chinizarins übergeht. Schweflige Säure tritt hierbei nicht auf; es handelt sich nicht um eine Oxydation, sondern um Abspaltung von Wasser.