Darstellung von Oxyanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen;

von

Erw. Schwenk.

(Eingegangen am 2. August 1921.)

Der Ersatz der Nitrogruppe in den Nitroanthrachinonen durch die Hydroxylgruppe zum Zwecke der Gewinnung der technisch wichtigen Oxyanthrachinone ist bisher auf verschiedenen Wegen angestrebt worden. So hat man vorgeschlagen, die Nitrokörper über die Aminokörper durch Diazotieren und Verkochen in die Oxyanthrachinone überzuführen. Ein anderes Verfahren stellt durch Behandlung der Nitrokörper mit alkoholischem Kali die Methyläther der gesuchten Stoffe¹⁾ und durch Verseifung derselben mit wasserhaltigen Säuren die gewünschten Körper dar. Ein direkter Ersatz der Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe findet beim Erhitzen der Nitroanthrachinone unter Druck mit Pyridin²⁾ bzw. mit den Erdalkalhydroxyden statt.³⁾ In geringen Mengen als Zwischenprodukt entstehen Oxyanthrachinone beim Erhitzen der Nitrokörper mit Kaliumcarbonat, wobei als Hauptprodukt Dianthrachinonoxyde gebildet werden.⁴⁾ Die genannten Verfahren sind jedoch mangelhaft, denn entweder geben sie nur schlechte Ausbeuten, oder die eingeschlagenen Wege sind umständlich, und die erhaltenen Produkte nicht besonders rein.

Bei der Einwirkung von geschmolzenem saurem Kaliumacetat haben wir beobachtet, daß sich der Austausch der Nitrogruppe gegen die Hydroxylgruppe in guter Ausbeute und ohne Anwendung von Druck vollzieht, wenn man ein Gemisch von Nitroanthrachinon mit saurem Kaliumacetat längere Zeit im

¹⁾ D.R.P. 75054 u. 77818 von M. L. B. Frdl. III, S. 268 u. IV, S. 304.

²⁾ D.R.P. 145238 By. Frdl. VII, S. 188.

³⁾ D.R.P. 158891 By. Frdl. VIII, S. 253.

⁴⁾ D.R.P. 283482 Agfa. Frdl. XII, S. 430.

Ölbad auf etwa 170—180° erhitzt. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion entsprechend der nachstehenden Gleichung verläuft:

Das entstehende Acetylderivat wird gleich weiter verseift zu dem Oxykörper, denn es ist uns nicht gelungen, ein Acetyloxyanthrachinon zu fassen. Überdies zeigte ein Versuch mit Diacetylanthrachinon, daß schon ein kurzes Erhitzen mit saurem Kaliumacetat genügt, um die Abspaltung der Acetylgruppen durchzuführen. Auch bei dem Versuch, das Diacetylanthrachinon zu sublimieren, erhält man ein aus Anthrachinon bestehendes Sublimat. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man diese leichte Abspaltung der Acetylgruppe in Zusammenhang bringt mit der vor einiger Zeit von Dimroth, Friedemann und Kämmerer¹⁾ hervorgehobenen erschwerten Acetylierbarkeit von α -Oxyanthrachinonen.

Die Durchführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen.

1-Oxyanthrachinon aus 1-Nitroanthrachinon.

10 g 1-Nitroanthrachinon werden mit 200 g Kaliumacetat (es wurde immer technisches benutzt) und 25 g Eisessig gut vermengt und im Kolben mit Steigrohr in einem auf 170—180° geheizten Ölbad etwa 13 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln erhitzt. Aus der Schmelze sublimiert ein Teil des Reaktionsproduktes in den Kolbenhals in gelben Krystallen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, löst die Schmelze in Wasser auf und saugt den unlöslichen flockigen Anteil ab. Er wird gewaschen und zur weiteren Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen abfiltriert und mit Säure gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen zur völligen Reinigung sublimiert. Das Sublimat wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert und ist reines 1-Oxy-(erythrooxy)anthrachinon. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bei Verwendung von technischem 1-Nitroanthrachinon 6,2 g, das sind 70% der Theorie. Der wie vorstehend beschriebene, gereinigte Körper wurde analysiert.

¹⁾ Ber. 53, 431 (1920).

108 Schwenk: Darstellung von Oxyanthrachinonen.

6,884 mg gaben 18,856 mg CO₂ und 2,27 mg H₂O.

Berechnet für C₁₄H₈O₃:

C	74,98
H	3,60

Gefunden:

74,7	%
3,69	„

1,5-Dioxyanthrachinon aus 1,5-Dinitroanthrachinon.

10 g 1,5-Dinitroanthrachinon gaben beim 15stündigen Erhitzen mit saurem Kaliumacetat 5,9 g gleich 73% der theoretischen Ausbeute an 1,5-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin), das sublimiert und aus Chlorbenzol umkrystallisiert, bei der Analyse die nachstehende Zusammensetzung zeigte.

5,632 mg gaben 14,38 g CO₂ und 1,76 mg H₂O.

Berechnet für C₁₄H₈O₄:

C	69,98
H	3,86

Gefunden:

69,64	%
3,50	„

1,8-Dioxyanthrachinon aus 1,8-Dinitroanthrachinon.

10 g 1,8-Dinitroanthrachinon gaben bei der Schmelze mit saurem Kaliumacetat, die wie in den vorstehenden Beispielen durchgeführt wurde, 5,1 g rohes 1,8-Dioxyanthrachinon (Chryazin) gleich 63,3% der theoretischen Ausbeute, das durch Sublimation und Umkrystallisieren aus Chlorbenzol gereinigt wurde.

8,628 mg gaben 22,085 mg CO₂ und 2,704 mg H₂O.

Berechnet für C₁₄H₈O₄:

C	69,98
H	3,86

Gefunden:

69,81	%
3,51	„

Auch weiter substituierte Nitroanthrachinone scheinen dieser Reaktion zu unterliegen.

Dagegen ließ sich die Umwandlung der Nitrogruppe durch geschmolzenes Kaliumacetat in der Naphtalin- und Benzolreihe nicht erzielen. Nur im Falle der 3-Nitrophthalsäure tritt Reaktion ein, die aber noch nicht näher untersucht wurde. Dieses auffällige Verhalten würde aber mit der Tatsache übereinstimmen, daß Kaufmann und Beiswenger¹⁾ beim 3-Nitrophthalimid die Austauschbarkeit der Nitrogruppe gegen Anilin festgestellt haben, eine Verwandtschaft, die sich auch in den Formelbildern des 3-Nitrophthalimids und der α -Nitroanthrachinone wiederfindet. Die daraus sich ergebende Folgerung, daß z. B. 1,6-Dinitroanthrachinon bei der Kaliumacetatschmelze etwa 1-Oxy-6-nitroanthrachinon geben müßte, konnte nicht geprüft werden.

¹⁾ Ber. 36, 2497 (1905).