

Zur Kenntnis der Diphthalylakridone

von

Alfred Eckert und Ottokar Halla.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1914.)

Akridone der Anthrachinonreihe sind bereits mehrfach dargestellt worden. Ullmann¹ beschreibt eine Anzahl von Substanzen, die durch Kondensation von Halogenanthrachinonen mit aromatischen Aminen und Ringschluß der entsprechenden Carbonsäuren dargestellt wurden. Eine Anzahl von Derivaten dieser Phthalylakridone beschreibt die B. A. S. F. in den D. R. P. 237.236, 237.237.² Diese Derivate sind gute Küpenfarbstoffe und als Indanthrenrot und Indanthrenviolett auch im Handel erhältlich.

Es war nun interessant auch Diphthalylakridone darzustellen. Vertreter dieser Körperklasse sind ebenfalls schon beschrieben in dem D. R. P. 237.546. Außerdem sind nach der Patentanmeldung, Klasse 22 *b* 42097 (Schaarschmidt) derartige Substanzen erhalten worden durch Kondensation von 1-Cyan-2-Bromanthrachinon mit Amidoanthrachinonen und Verseifen des entstandenen Cyandianthrimides mit konzentrierter Schwefelsäure, Ullmann³ hat das 3-4-6-7-Diphthalylakridon dargestellt. Da nach Friedländer⁴ nur jene Akridone praktisches Interesse beanspruchen, die sich vom 1-1'-Dianthrimid ableiten,

¹ Annalen, 381, 1 (1911).

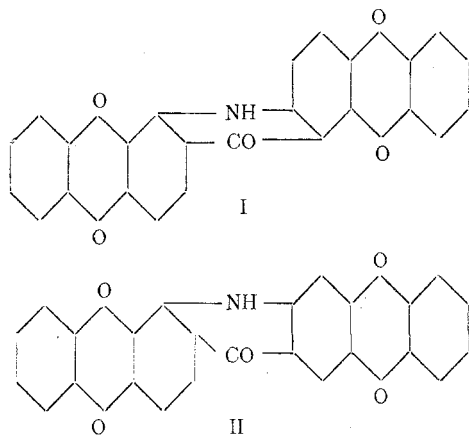
² Siehe dazu die Zusatzpatente: 234.977, 240.002, 243.586, 239.543, 240.327, 245.875, 246. 966.

³ Berl. Ber., 47, 565 (1914).

⁴ Friedländer, X, 712.

so haben wir es unternommen, solche Derivate darzustellen. Im D. R. P. 192.436 beschreibt die B. A. S. F. zwar ein Diphthalylakridon, welches aus 2-Methyl-1-2'-Dianthrimid durch Schmelzen mit Bleioxyd und Kali entstehen soll. Nun ist aber der Verlauf einer derartigen Kalischmelze keineswegs eindeutig bestimmt und tatsächlich unterscheiden sich die von uns dargestellten Verbindungen in ihrem Verhalten wesentlich von dem erwähnten Produkt der B. A. S. F.¹

Wir sind von der 1-Amido-2-Anthrachinoncarbonsäure ausgegangen und haben diese mit Halogenanthrachinonen kondensiert. An Stelle der erwarteten 2'-Carbonsäure des Dianthrimides erhielten wir gleich die durch Wasseraustritt aus derselben entstehenden Akridone in nahezu theoretischer Ausbeute. Bei Verwendung von 2-Chloranthrachinon können zwei isomere Akridone I und II entstehen,



so daß man entweder das 1-2-5-6-Diphthalylakridon (I) oder das 2-3-5-6-Diphthalylakridon (II) erhalten würde. War es auch von vornherein wahrscheinlich, daß bei unseren Versuchen eine Substanz der Formel I entstehen würde, so haben wir es doch nicht unterlassen im Hinblick auf das Patent der B. A. S. F. die Konstitution I durch Synthese nachzuweisen.¹

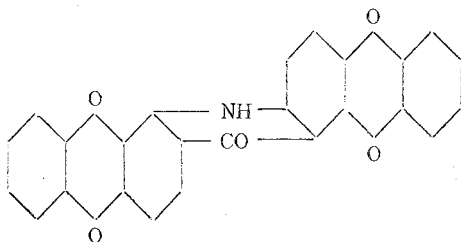
Wir haben zu diesem Zweck die 1-Amino-2-anthrachinoncarbonsäure mit einem 3 substituierten 2-Bromanthrachinon

¹ Über den analogen Fall des D. R. P. 199.756 siehe auch Ullmann.

kondensiert. Wir verwendeten zunächst das 3-Acetylamino-2-Bromanthrachinon und hofften nach der Kondensation durch Verseifen der Acetylgruppe und Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff zur Substanz I zu gelangen. Es gelang uns jedoch nicht, die entstehenden Produkte in vollständig reiner Form darzustellen. Als wir jedoch an Stelle des acetylierten Amins die entsprechenden Benzalverbindungen verwendeten, erhielten wir ein schön krystallisierendes 4-Benzalamino-1-2-5-6-Diphthalylakridon, das durch Verseifen in das Aminoakridon übergeführt wurde. Durch Diazotieren des Aminoderivates erhielten wir ein Produkt, das in seinen Eigenschaften vollständig mit dem aus 2-Chloranthrachinon erhaltenen Akridon übereinstimmte.

Versuchsteil.

1-2-5-6-Diphthalylakridon.



5 g 1-Amino-2-Anthrachinoncarbonsäure, 5 g 2-Chloranthrachinon, 4.8 g Natriumacetat, 1 g Kupferchlorür und 30 cm^3 Nitrobenzol werden 15 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das in hübschen Krystallnadeln abgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert, zur Entfernung des Nitrobenzols mehrmals mit Alkohol ausgekocht und durch Behandeln mit Wasser und Ammoniumchloridlösung von den anorganischen Beimengungen getrennt. Wie schon erwähnt, findet bei dieser Kondensation Wasserabspaltung statt und man erhält nicht die erwartete Carbonsäure, sondern direkt das Akridon. Beim Auskochen mit einem großen Überschuß von Natronlauge bleibt die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ungelöst. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Das rohe Produkt bildet rotbraune Nadelchen, die in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Die Reinigung bereitet

daher einige Schwierigkeiten. Sie gelingt noch am besten durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol (es lösen sich etwa 0·5 g in einem Liter) oder Methyldiphenylamin, in dem es etwas leichter löslich ist. Der Versuch, die Substanz über ein Salz zu reinigen, schlug ebenfalls fehl.¹

0·1680 g gaben 5·1 cm³ feuchten Stickstoff bei 24° und 744 mm.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₂₉H₁₉O₅N</u> | Gefunden |
|---------|--|----------|
| N | 3·01 | 3·37 |

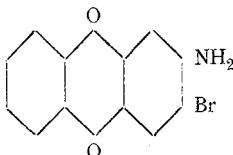
0·2112 g gaben 0·5906 g Kohlendioxyd und 0·0563 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₂₉H₁₉O₅N</u> | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C | 76·48 | 76·26 |
| H | 2·86 | 2·84 |

Die reine Substanz krystallisiert in schönen roten Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grüngelber Farbe. In krystallinischem Zustande gibt die Substanz nur schwer eine Küpe. Die durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser erhaltenen amorphen Flocken geben jedoch leicht eine rotgelbe Küpe, die Baumwolle rotgelb ausfärbt. Beim Verhängen geht diese Farbe in ein blaustichiges Violett über.

2-Amino-3-Bromanthrachinon.



Diese Verbindung wurde nach dem D.R.P. 236.604 dargestellt. 10 g 1-3-Dibrom-2-Aminoanthrachinon, 70 g Pyridin, 1·5 g Eisenspäne und 4 g Eisessig werden 5 bis 6 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und aus Pyridin oder Nitrobenzol umkrystallisiert.

¹ D. R. P. 255.090.

0.1976 g gaben 8.1 cm³ feuchten Stickstoff bei 21° und 748 mm.

In 1000 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₁₄H₈O₂NBr</u> | Gefunden |
|---------|---|----------|
| N | 4.63 | 4.63 |

0.1213 g gaben 0.0748 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

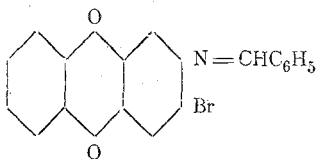
| | Berechnet für <u>C₁₄H₈O₂NBr</u> | Gefunden |
|----------|---|----------|
| Br | 26.46 | 26.25 |

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in heißem Chlorbenzol, Nitrobenzol und Pyridin und krystallisiert daraus in orangegelben Blättchen, die bei 307° schmelzen.

Zur Darstellung des Acetylderivates wird die Substanz mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Das Acetylderivat ist leicht löslich in Chlorbenzol und Nitrobenzol, schwer in Eisessig. Es krystallisiert in silberglänzenden, fast weißen Blättchen. Schmelzpunkt 259°.

Durch Kondensation des erhaltenen Acetylderivates mit 1-Amino-2-Anthrachinoncarbonsäure (die Kondensation wurde genau so ausgeführt wie die oben erwähnte) wurde eine dunkelbraune Substanz erhalten, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe löst, die sich aber trotz aller darauf verwendeter Mühe nicht in reinem Zustande darstellen ließ. Wir haben daher die rohe Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbad erwärmt um die Acetylgruppe zu verseifen. Doch kamen wir keineswegs zu einem reinen Aminoakridon.

2-Benzalamino-3-Bromanthrachinon.



Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man 2-Amino-3-Bromanthrachinon im dreifachen Gewichte Benzaldehyd

2 Stunden am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz in Form hellgelber Blättchen aus. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

6·638 mg gaben ¹ 0·209 cm³ Stickstoff bei 21° und 739 mm.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₂₁H₁₂O₂NBr</u> | Gefunden |
|---------|--|----------|
| N | 3·59 | 3·55. |

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Nitrobenzol und Benzaldehyd. S. P. 174.

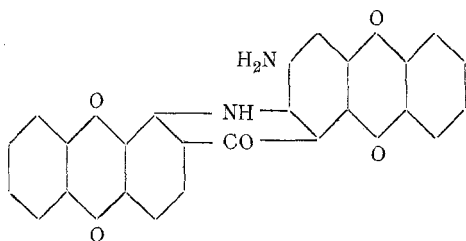
Zur Kondensation wurden 5 g dieser Verbindung mit 4·5 g Amidoanthrachinoncarbonsäure, 4 g Natriumacetat, 1 g Kupferchlorür und 30 cm³ Nitrobenzol 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird das Produkt von Nitrobenzol und den anorganischen Beimengungen befreit und aus einem großen Überschuß Methyldiphenylamin umkrystallisiert.

7·188 mg gaben ¹ 0·311 cm³ Stickstoff bei 15° und 737 mm.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₃₆H₁₈O₅N₂</u> | Gefunden |
|---------|--|----------|
| N | 5·02 | 5·02 |

Die Substanz krystallisiert in mikroskopischen braunroten Nadelchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braungrüner Farbe lösen. Zur Verseifung wurden 5 g in 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 3 Stunden am Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde auf Eis gegossen und abfiltriert. Das erhaltene 4-Amino-1-2-5-6-Diphthalylakridon



¹ Nach Pregl.

läßt sich nur sehr schwer reinigen, man krystallisiert entweder aus Methyldiphenylamin oder man löst in konzentrierter Schwefelsäure und läßt die Lösung in feuchter Atmosphäre einige Zeit stehen.

0.1123 g gaben 5.7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° und 730 mm.

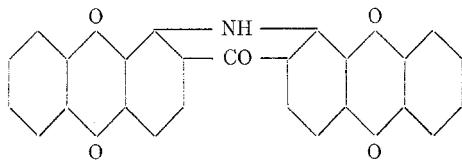
In 100 Teilen:

| | Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ | Gefunden |
|---------|---|----------|
| N | 5.98 | 5.68 |

Die Substanz wurde nicht krystallinisch erhalten. Sie bildet ein lockeres Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braungrüner Farbe löst.

Diazotierung. 4 g wurden in 100 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure gelöst und in die eisgekühlte Lösung 0.7 g fein gepulvertes Natriumnitrit eingerührt. Man läßt zur Vollendung der Diazotierung 4 Stunden bei 0° stehen. Die braungefärbte Reaktionsflüssigkeit wird nun mit Eis verdünnt und das ausgeschiedene Diazoniumsulfat abfiltriert und auf Ton im Vakuum schnell getrocknet. Die trockene Substanz wird mit Alkohol gut angerührt und zum Sieden erhitzt. Nach zirka einstündigem Kochen hat die Stickstoffentwicklung nahezu aufgehört. Das entstandene Diphthalylakridon wird durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Methyldiphenylamin gereinigt. Das Produkt war identisch mit dem eben beschriebenen 3-4-6-7-Diphthalylakridon.

3-4-6-7-Diphthalylakridon.



4 g Amidoanthroësäure, 4 g 1-Chloranthrachinon, 6 g Natriumacetat, 1 g Kupferchlorür und 20 cm^3 Nitrobenzol werden 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ist dieselbe wie oben. Die Reindarstellung dieses Körpers ist wegen seiner Schwerlöslichkeit noch

schwieriger als die der schon beschriebenen Derivate. Wir haben direkt das Rohprodukt zur Analyse verwendet.

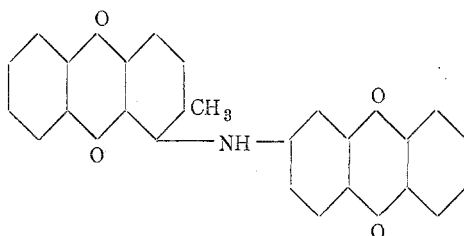
0·1598 g gaben 4·9 cm³ feuchten Stickstoff bei 21° und 742 mm.

In 1000 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₂₉H₁₃O₅N</u> | Gefunden |
|---------|--|----------|
| N | 3·01 | 3·40 |

In reinem Zustande krystallisiert die Substanz in schönen kupferfarbenen Nadelchen mit blauem Oberflächenschimmer, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe lösen. Der Körper ist in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. In krystallisiertem Zustande gibt der Körper ebenfalls keine Küpe. Man muß ihn aus konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser fällen. Die Küpe ist blaustichig rot gefärbt. Baumwolle wird violett angefärbt

2-Methyl-1-2'-Dianthrimid.



4 g 1-Amido-2-Methylantrachinon, 4 g 2-Chloranthrachinon, 6 g Natriumacetat, 1 g Kupferchlorür und 20 cm³ Nitrobenzol werden 15 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Das wie gewöhnlich gereinigte Rohprodukt wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

6·771 mg gaben ¹ 0·196 cm³ Stickstoff bei 20° und 739 mm.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₂₉H₁₇O₄N</u> | Gefunden |
|---------|--|----------|
| N | 3·16 | 3·28 |

¹ Nach Pregl.

Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, leicht in Chlorbenzol und Nitrobenzol und krystallisiert aus letzterem in roten Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen. Beim Erhitzen wird diese Lösung rot. Es wurde versucht, die Methylgruppe zu oxydieren, um zur entsprechenden Carbonsäure zu gelangen. Doch mißlangen sämtliche dahinzielenden Versuche, da die Substanz durch schwächere Oxydationsmittel nicht angegriffen wird und stärkere sie zerstören. Als wir dieses Anthrimid genau nach dem Patente der B. A. S. F. mit Bleioxyd und Kali schmolzen, erhielten wir ein Produkt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rehbraune Schüppchen darstellte. Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, leicht in heißem Chlorbenzol und Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Farbe. Die Substanz hat also ganz andere Eigenschaften, wie das oben beschriebene 1-2-5-6-Diphthalylakridon, mit dem sie keineswegs identisch ist.
