

Zur Kenntnis der Pyridanthron- und Anthra- kumarin-Synthesen II.

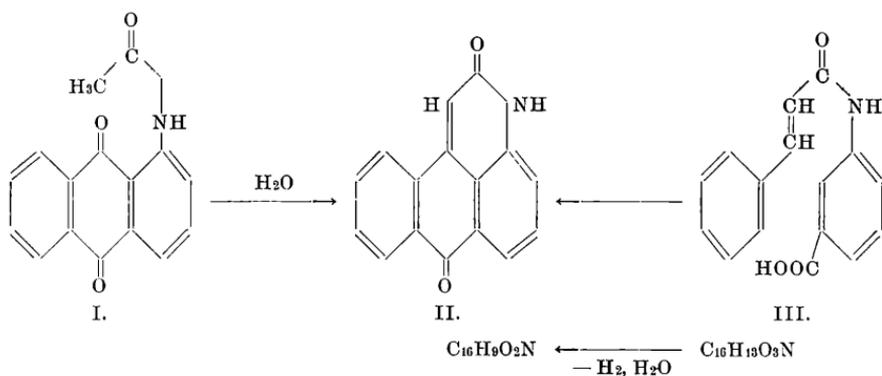
Von

Reinhard Seka, Gertrud Schreckental und
Peter Stephan Heilperin

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien und dem Laboratorium
für organische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Seit dem Jahre 1908 sind in der Literatur zahlreiche Patente zu finden¹, in denen Pyridanthronderivate entweder als Zwischenprodukte oder in Verbindung mit Anthrachinonsystemen als wertvolle Küpenfarbstoffe beschrieben werden. Soweit nun festgestellt werden konnte, ist in allen diesen Patenten der Weg der Pyridanthronsynthese derselbe. Das 1-(Azetyl-amino)-anthrachinon I kann durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in das 1 (N), 9-Pyridanthron-(2') . II in befriedigender Ausbeute verwandelt werden.

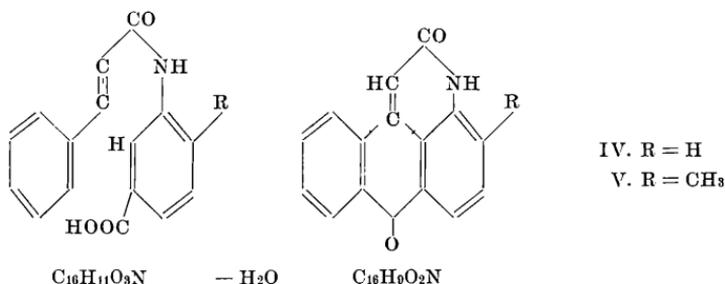


In einer früheren Untersuchung² konnte nun von uns gezeigt werden, daß das Pyridanthron auch auf einem anderen Wege synthetisch gewonnen werden kann, nämlich durch Behandlung der aus Zimtsäurechlorid und *m*-Amino-benzoesäure dargestellten 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäure (III) mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei diesem Reaktionsverlauf hat das Kondensationsmittel — die konzentrierte Schwefelsäure — kondensierend und dehydrierend zu wirken, da nach Betrachtung der Bruttoformeln aus der 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäure

¹ Siehe z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 203.752, 201.904, 264.010, 268.793, 290.984, 205.095, 212.204, 217.395, 217.396, 250.885, 256.297, 286.204.

² R. Seka, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1778.

zum Pyridanthron nur durch Austritt eines Moleküls Wasser und Abspaltung zweier Wasserstoffatome gelangt werden kann. Mit Rücksicht auf diesen immerhin ziemlich verwickelten Reaktionsverlauf schien es aus praktischen und theoretischen Gründen nicht unwichtig, festzustellen, ob die Pyridanthronsynthese bei einer Vereinfachung des Reaktionsverlaufes nicht dann besser verlief, wenn durch eine Variation der Bausteine des Ausgangsmaterials die Schwefelsäure nur kondensierend und nicht dehydrierend wirken müßte. Hiezu schienen besonders Amide geeignet, bei denen nicht die Zimtsäure, sondern die um zwei Wasserstoffatome ärmere Phenylpropioisäure zur Säureamidbildung mit der *m*-Amino-benzoesäure verwendet wurde. Aus diesem Kondensationsprodukte könnte nur durch Wasserabspaltung und entsprechende Umlagerung das Pyridanthron entstehen.



IV. R = H
V. R = CH₃

Aus den schon in der ersten Abhandlung geschilderten Gründen wurde neben der 3-(Phenyl-propionyl)-amin-benzoesäure (IV) auch die 3-(Phenyl-propionyl)-amino-4-methyl-benzoesäure (V) hergestellt, weil von der Toluyisäure eine Einschränkung des Auftretens von Nebenreaktionen erhofft wurde. Als nun beide Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure kondensiert wurden, konnten beide Pyridanthronderivate, das 1(N),9-Pyridanthron-(2') (IV) und das 2-Methyl-1(N),9-Pyridanthron-(2') (V), gewonnen werden. Die durch die Vereinfachung des Reaktionsverlaufes erhoffte Verbesserung der Ausbeuten konnte hingegen nicht erzielt werden, weil allem Anscheine nach durch die Einführung der Phenylpropioisäure das Ausgangsmaterial für Nebenreaktionen empfindlicher geworden war. Bei der Untersuchung dieser Nebenprodukte konnte vor allem ein Stoff isoliert werden, der sich von dem Ausgangsmaterial durch die Aufnahme eines Moleküls Wasser unterschied.

Ausgangsmaterial $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \longrightarrow$ Nebenprodukt $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Seine Entstehung könnte vielleicht mit einer Wasseranlagerung des bei der Kondensation zum Pyridanthron freiwerdenden Wassers an die dreifache Bindung des noch nicht kondensierten Ausgangsmaterials erklärt werden.

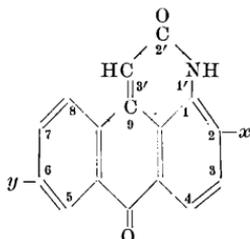
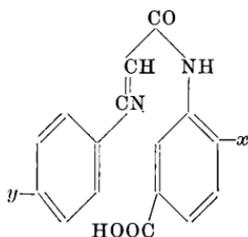
Die Pyridanthronsynthese aus 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäure scheint vor allem aus einem Grunde wertvoll zu sein, weil sie die Möglichkeit bietet, durch Anwendung entsprechend substituierter 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäuren, an bestimmten Stellen des Anthrachinonkomplexes substituierte Pyridanthrone, die vielleicht als Ausgangsmaterialien für die Synthese bestimmt substituierter Anthrachinonderivate von Interesse sein können, herzustellen. Bei der Darstellung derartiger substituierter Pyridanthrone sind vor allem folgende drei Variationen der Synthese möglich:

1. kann bei der Anwendung von substituierten 3-Amino-benzoesäuren zur Bildung der Säureamide der Weg zu an Stelle 2, 3, 4 substituierten Pyridanthronen führen;

2. kann durch Anwendung von substituierten Zimtsäuren zur Kondensation mit 3-Aminobenzoesäure die Substitution der Pyridanthrone in den Stellen 5, 6, 7, 8 erfolgen;

3. können an den Stellen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, substituierte Pyridanthrone dadurch gewonnen werden, daß substituierte 3-Amino-benzoesäuren mit substituierten Zimtsäuren zum Ausgangsmaterial der Synthesen vereinigt werden.

Diese drei Möglichkeiten haben wir an Beispielen verwirklicht. Die Anwendung substituierter 3-Amino-benzoesäuren zur Pyridanthronsynthese haben wir schon in der früher erwähnten ersten Publikation beschrieben. Aber auch für die beiden anderen Möglichkeiten der Erweiterung der Verwendbarkeit der neuen Pyridanthronsynthese haben wir einige Beispiele durchgearbeitet. So konnte aus dem Kondensationsprodukte von *p*-Methylzimtsäurechlorid und 3-Amino-benzoesäure das 6-Methyl-1(N)9-Pyridanthron (2') (VI), aus dem Kondensationsprodukte 4-Methylzimtsäurechlorid und 3-Amino-4-methyl-benzoesäure das 2,6-Dimethyl-1(N),9-pyridanthron (2') (VII) und aus dem Kondensationsprodukte von 4-Methoxyzimtsäurechlorid und 3-Amino-4-methyl-benzoesäure das 2-Methyl-6-methoxy-1(N),9-pyridanthron (2') (VIII) gewonnen werden, Beispiele, die natürlich beliebig vermehrt werden könnten.



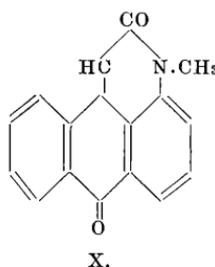
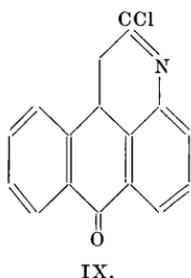
| | |
|-------------------------|--------------------|
| VI. $x = \text{H}$ | $y = \text{CH}_3$ |
| VII. $x = \text{CH}_3$ | $y = \text{CH}_3$ |
| VIII. $x = \text{CH}_3$ | $y = \text{OCH}_3$ |

Die Beschreibung der gelungenen Pyridanthronsynthesen möge nun auch noch durch den Hinweis ergänzt werden, daß es in einzelnen Fällen bei der Anwendung substituierter Kondens-

sationsprodukte nicht gelang, zu den entsprechenden Pyridanthronen zu kommen. So waren Versuche mit Kondensationsprodukten aus 4-Nitrozimtsäure und der 2-Anthrachinonakrylsäure bis jetzt erfolglos geblieben.

Mit der Ausarbeitung der neuen Pyridanthronsynthesen war auch im weiteren ein systematisches Studium der Chemie des Pyridanthrons beabsichtigt, die bis jetzt nur in einzelnen Patentschriften ihre Beschreibung gefunden hat.

Bevor nun an diese Aufgabe gegangen werden konnte, war es notwendig, den Beweis zu führen, daß die nach bei den früher erwähnten Verfahren, also aus 1-(Azetylamino)-anthrachinon³ und 3-(Zinnamonyl)-amino-benzoesäure hergestellte Pyridanthrone gleich waren und nicht bei der 3-Zinnamonyl-amino-benzoesäure die Kondensation etwa in der Dihyrostufe stehen geblieben wäre. Neben dem schon in der ersten Untersuchung erbrachten Hinweis auf die Identität der Kristallformen der nach beiden Wegen gewonnenen Stoffe ergab sich die Identität auch dadurch, daß bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid das gleiche 2'-Chlor-1(N),9-pyridanthron (IX), bei der Methylierung aus beiden Körpern das gleiche Methyl-1(N),9-pyridanthron gewonnen werden konnte.



Während nun in der Patentliteratur einzelne Umsetzungen der Pyridanthrone⁴, vor allem die direkte Chlorierung und der Austausch der Halogene gegen andere Gruppen ihre ausführliche Beschreibung gefunden haben, sind andere Umsetzungen dieser Körperklasse, soweit festgestellt werden konnte, bis jetzt noch nicht eingehend beschrieben worden. So schien vor allem die Untersuchung des Verhaltens des Pyridanthrons bei der Nitrierung wünschenswert, wobei bis jetzt folgendes festgestellt werden konnte: Aus dem Pyridanthron läßt sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure D. 152 ein Mono-nitrokörper darstellen, der in seinem chemischen Verhalten näher untersucht wurde, wenn es auch bis jetzt noch nicht gelang, zu

³ Das aus dem 1-Azetylamino-anthrachinon darstellbare Pyridanthron verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Vereinigten Farbenfabriken vorm. Bayer.

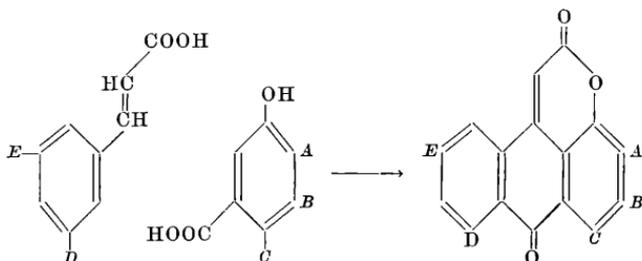
⁴ Siehe z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 264.010 (Friedl. XI., 580); Dtsch. Reichs-Pat. 268.793 (Friedl. XI., 581).

abschließenden Vorstellungen über den Ort des Eintrittes der Nitrogruppe zu kommen. Von den in diesem Zusammenhange gemachten Erfahrungen sei erwähnt, daß die Nitrogruppe des Mono-nitropyridanthrons sich leicht gegen basische Reste, z. B. Anilin oder Para-toluidin, austauschen läßt und so zu den intensiv gefärbten Anilino- oder *p*-Toluidino-pyridanthronen gelangt werden kann, die als Zwischenprodukte bei Farbstoffsynthesen vielleicht von Interesse sein werden.



Weiter konnte festgestellt werden, daß die beim Nitropyridanthron eingetretene Nitrogruppe sich nicht durch sehr große Beständigkeit auszeichnet, sondern schon beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder bei Versuchen zur Durchführung der Reduktion mit Natriumstannitlösung beträchtliche Einbußen im Stickstoffgehalte eintraten. Auch das aus dem Nitrokörper bei vorsichtiger Reduktion mit Natriumhyposulfitlösung gewinnbare Amin, das durch eine Benzaldehydverbindung zu charakterisieren versucht wurde, zeichnet sich gleichfalls durch keine besondere Beständigkeit aus. Aus diesen Eigenschaften des Nitro-pyridanthrons läßt sich wohl bis jetzt der Schluß ziehen, daß sich der Eintritt der Nitrogruppe wohl kaum in einem der Benzolkerne des Anthrachinonkomplexes vollzogen haben dürfte, sondern daß er wahrscheinlich in dem Pyridinkomplex vor sich gegangen sein dürfte. Die Frage, ob dieser Eintritt nun so wie bei der Chlorierung in der 3'-Gruppe oder am Stickstoff unter Bildung eines nitraminartigen Körpers vor sich gegangen ist, kann, da sie noch einer eingehenden Untersuchung mit größeren Materialmengen bedarf, bis jetzt noch nicht entschieden werden.

Im Zusammenhange mit den Pyridanthronsynthesen möge auch noch von einigen experimentellen Erfahrungen, die bei der Durchführung von Anthrakumarinsynthesen gewonnen wurden, Mitteilung gemacht werden. Die schon seit langem bekannte Anthrakumarinsynthese, die in ihrem Verlaufe dem Aufbau der Pyridanthrone nahesteht, unterscheidet sich von den Pyridanthronsynthesen dadurch, daß es hier nicht notwendig ist, die beiden Bausteine, zu einem Zwischenprodukt vereinigt, der Kondensation zu unterwerfen. Es genügt hier vielmehr das Gemisch der betreffenden Zimtsäure mit der entsprechenden 3-Oxybenzoesäure in konzentrierter Schwefelsäure zu kondensieren, um das Anthrakumarin herzustellen.



| | | | | |
|-------|--------|--------|--------|---------------|
| XI. | A = H | B = OH | C = H | D = E = H |
| XII. | A = OH | B = OH | C = H | D = E = H |
| XIII. | A = H | B = H | C = OH | D = E = H |
| XIV. | A = OH | B = OH | C = H | D oder E = OH |

Bei dieser an sich sehr leicht verlaufenden Synthese hatte man nur bei der Darstellung der äußerst unlöslichen Oxy-anthracumarine mit der Schwierigkeit der Reinigung der Rohprodukte und Reindarstellung der Stoffe zu rechnen. Die Reinigung und leichte Darstellbarkeit dieser Stoffe haben wir aber dadurch erzielen können, daß die Rohprodukte durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in die umkristallisierbaren Azetylderivate verwandelt werden konnten, die nach erfolgter Reinigung durch Verseifung leicht in die entsprechenden Oxy-anthracumarine überführbar waren. Die Brauchbarkeit dieses neuen Reinigungsverfahrens konnte an einer Reihe von Beispielen erprobt werden, so bei der Synthese des 3-Oxy-1(O), 9-anthracumarins (XI) aus Zimtsäure und 3,5-Oxy-benzoesäure⁵, des 2,3-Dioxy-1(O), 9-anthracumarins (XII) aus Zimtsäure und Gallussäure⁶, wie auch bei der Darstellung eines Trioxy-1(O), 9-anthracumarins (XIV) aus *m*-Oxyzimtsäure und Gallussäure und des 4-Oxy-1(O), 9-anthracumarins (XIII) aus Zimtsäure und Genisinsäure.

Die Untersuchungen in der Pyridanthron- und Anthracumarinreihe werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche⁷.

3-Phenyl-propionyl-aminomethyl-benzoesäure.

Das aus 1 g Phenyl-propionsäure mit Phosphorpentachlorid hergestellte und im Vakuum destillierte Phenylpropionsäure-

⁵ Kostanecki, Ber. D. ch. G. 20, 1887, S. 3142.

⁶ Jakobsen und Julius, Ber. D. ch. G. 20, 1887, S. 2588.

Siehe G. Schreckental, Über eine neue Pyridanthronsynthese. Dissertationsarbeit, Graz 1925. Peter Stephan Heilperin, Zur Kenntnis der Pyridanthron- und Anthracumarinreihe. Dissertationsarbeit, Wien 1928.

chlorid⁸ wurde im trockenen Benzol aufgelöst und mit 1.8 g *m*-Amino-*p*-toluylsäure⁹ sechs Stunden am Wasserbade und Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, am Wasserbade getrocknet, zur Reinigung mit Wasser ausgekocht, neuerdings abfiltriert und im Vakuum bei 90° getrocknet. Ausbeute 67.0% der Theorie. Nach Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol zeigt das Kondensationsprodukt den F. P. 260—261°. Es ist unlöslich in heißem Äther, schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, löslich in heißem Nitrobenzol und leicht löslich in heißem Alkohol.

4.700 mg Substanz gaben 12.54 mg CO₂, 2.00 mg H₂O
 9.500 mg " " " 0.4459 cm³ N (748 mm, 29°).
 C₁₇H₁₃O₃N (M 279). Ber. C 73.09, H 4.66, N 5.02%
 Gef. C 72.77, H 4.76, N 5.22%

2-Methyl-1(N),9-Pyridanthron-(2').

0.4 g 3-Phenyl-propionyl-amino-4-methyl-benzoesäure werden in ca. 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 15 Stunden lang stehen gelassen, dann zwei Stunden auf 60° erwärmt. Die intensiv gelbgrün fluoreszierende Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der ausfallende gelbe Niederschlag nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser durch Digerieren in Sodalösung gereinigt. Der in der Sodalösung unlösliche Rückstand wird abfiltriert, nach dem Waschen mit Wasser getrocknet, sublimiert und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Das so gewonnene 2-Methyl-1(N),9-Pyridanthron-(2'), in einer Ausbeute von 13% gewonnen, zeigte den Z. P. 354—358°.

5.085 mg Substanz gaben 14.58 mg CO₂, 2.014 mg H₂O
 8.514 mg " " " 0.4096 cm³ N (751 mm, 24°).
 C₁₇H₁₁O₂N (M 261). Ber. C 78.16, H 4.21, N 5.37%
 Gef. C 78.16, H 4.43, N 5.46%

Bei dem Zersetzen der Sodalösung, die zur Digestion des Rohproduktes gedient hatte, mit verdünnter Schwefelsäure kann als Nebenprodukt ein gelblicher Stoff gewonnen werden, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den F. P. 215 bis 216° zeigte. Er war in Eisessig und Alkohol in der Hitze leicht, in heißem Wasser, Äther, Benzol, schwer löslich.

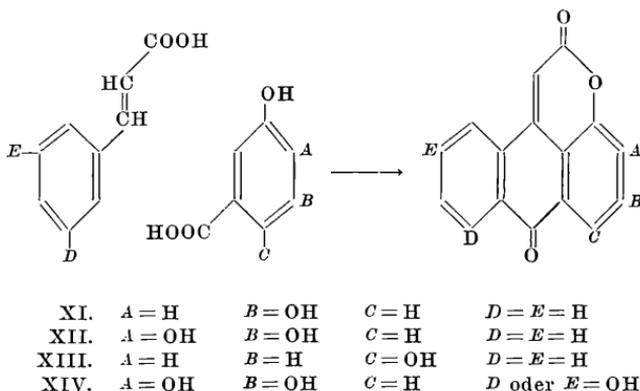
4.885 mg Substanz gaben 12.31 mg CO₂, 2.328 mg H₂O
 8.871 mg " " " 0.3900 cm³ N (744 mm, 28°).
 6.585 mg " " " 0.2891 cm³ N (742 mm, 30°).
 C₁₇H₁₅O₄N (M 297). Ber. C 68.66, H 5.33, N 4.72%
 Gef. C 68.73, H 5.33, N 4.88, 4.83%

3-Phenyl-propionyl-amino-benzoesäure.

Das aus 1 g Phenyl-propionsäure gewonnene Säurechlorid wird in Benzol gelöst und mit 1.8 g 3-Amino-benzoesäure sechs

⁸ Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 3537.

⁹ Darstellung siehe Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1782.



Bei dieser an sich sehr leicht verlaufenden Synthese hatte man nur bei der Darstellung der äußerst unlöslichen Oxy-anthracumarine mit der Schwierigkeit der Reinigung der Rohprodukte und Reindarstellung der Stoffe zu rechnen. Die Reinigung und leichte Darstellbarkeit dieser Stoffe haben wir aber dadurch erzielen können, daß die Rohprodukte durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in die umkristallisierbaren Azetylderivate verwandelt werden konnten, die nach erfolgter Reinigung durch Verseifung leicht in die entsprechenden Oxy-anthracumarine überführbar waren. Die Brauchbarkeit dieses neuen Reinigungsverfahrens konnte an einer Reihe von Beispielen erprobt werden, so bei der Synthese des 3-Oxy-1(O), 9-anthracumarins (XI) aus Zimtsäure und 3,5-Oxy-benzoesäure⁵, des 2,3-Dioxy-1(O), 9-anthracumarins (XII) aus Zimtsäure und Gallussäure⁶, wie auch bei der Darstellung eines Trioxy-1(O), 9-anthracumarins (XIV) aus *m*-Oxyzimtsäure und Gallussäure und des 4-Oxy-1(O), 9-anthracumarins (XIII) aus Zimtsäure und Gentsinsäure.

Die Untersuchungen in der Pyridanthron- und Anthracumarinreihe werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche⁷.

3-Phenyl-propionyl-aminomethylbenzoesäure.

Das aus 1 g Phenylpropionsäure mit Phosphorpentachlorid hergestellte und im Vakuum destillierte Phenylpropionsäure-

⁵ Kostanecki, Ber. D. ch. G. 26, 1887, S. 3142.

⁶ Jakobsen und Julius, Ber. D. ch. G. 20, 1837, S. 2538.

⁷ Siehe G. Schreckental, Über eine neue Pyridanthronsynthese. Dissertationsarbeit, Graz 1925. Peter Stephan Heilperin, Zur Kenntnis der Pyridanthron- und Anthracumarinreihe. Dissertationsarbeit, Wien 1928.

chlorid⁸ wurde im trockenen Benzol aufgelöst und mit 1.8 g *m*-Amino-*p*-toluylsäure⁹ sechs Stunden am Wasserbade und Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, am Wasserbade getrocknet, zur Reinigung mit Wasser ausgekocht, neuerdings abfiltriert und im Vakuum bei 90° getrocknet. Ausbeute 67.0% der Theorie. Nach Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol zeigt das Kondensationsprodukt den F. P. 260—261°. Es ist unlöslich in heißem Äther, schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, löslich in heißem Nitrobenzol und leicht löslich in heißem Alkohol.

4.700 mg Substanz gaben 12.54 mg CO₂, 2.00 mg H₂O
 9.500 mg " " " 0.4459 cm³ N (748 mm, 29°).
 C₁₇H₁₃O₃N (M 279). Ber. C 73.09, H 4.66, N 5.02%
 Gef. C 72.77, H 4.76, N 5.22%

2-Methyl-1(N),9-Pyridanthron-(2').

0.4 g 3-Phenyl-propionyl-amino-4-methyl-benzoesäure werden in ca. 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 15 Stunden lang stehen gelassen, dann zwei Stunden auf 60° erwärmt. Die intensiv gelbgrün fluoreszierende Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der ausfallende gelbe Niederschlag nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser durch Digerieren in Sodalösung gereinigt. Der in der Sodalösung unlösliche Rückstand wird abfiltriert, nach dem Waschen mit Wasser getrocknet, sublimiert und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Das so gewonnene 2-Methyl-1(N),9-Pyridanthron-(2'), in einer Ausbeute von 13% gewonnen, zeigte den Z. P. 354—358°.

5.085 mg Substanz gaben 14.58 mg CO₂, 2.014 mg H₂O
 8.514 mg " " " 0.4096 cm³ N (751 mm, 24°).
 C₁₇H₁₁O₂N (M 261). Ber. C 78.16, H 4.21, N 5.37%
 Gef. C 78.16, H 4.43, N 5.46%

Bei dem Zersetzen der Sodalösung, die zur Digestion des Rohproduktes gedient hatte, mit verdünnter Schwefelsäure kann als Nebenprodukt ein gelblicher Stoff gewonnen werden, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den F. P. 215 bis 216° zeigte. Er war in Eisessig und Alkohol in der Hitze leicht, in heißem Wasser, Äther, Benzol, schwer löslich.

4.885 mg Substanz gaben 12.31 mg CO₂, 2.328 mg H₂O
 8.871 mg " " " 0.3900 cm³ N (744 mm, 28°).
 6.585 mg " " " 0.2891 cm³ N (742 mm, 30°).
 C₁₇H₁₅O₄N (M 297). Ber. C 68.66, H 5.33, N 4.72%
 Gef. C 68.73, H 5.33, N 4.88, 4.83%

3-Phenyl-propionyl-amino-benzoesäure.

Das aus 1 g Phenyl-propionsäure gewonnene Säurechlorid wird in Benzol gelöst und mit 1.8 g 3-Amino-benzoesäure sechs

⁸ Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 3537.

⁹ Darstellung siehe Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1782.

löslich in verdünntem Alkohol, löslich in heißem Nitrobenzol und Eisessig, schwer löslich in der Hitze in Äther, Wasser und Benzol.

5·142 mg Substanz gaben 13·72 mg CO₂, 2·571 mg H₂O
 9·100 mg " " 0·4067 cm³ N (736 mm, 30°).
 C₁₇H₁₅O₃N (M 281). Ber. C 72·60, H 5·34, N 4·98%.
 Gef. C 72·77, H 5·59, N 4·87%.

6-Methyl-1(N), 9-pyridanthron-(2').

1 g 3-(*p*-Methyl-zinnamonyl)-amino-benzoesäure wurde mit 12 g konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden lang im Wasserbade auf 90° erwärmt. Der beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser mit 10%iger Sodalösung digeriert, der unlösliche Anteil abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, im Vakuum sublimiert und das Sublimat aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute an 6-Methylpyridanthron betrug 39% der Theorie, der F. P. 395 bis 398°. Es ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, in Eisessig schwer löslich, in Nitrobenzol in der Hitze löslich.

5·100 mg Substanz gaben 14·57 mg CO₂, 2·028 mg H₂O
 10·52 mg " " 0·5272 cm³ N (748 mm, 22°).
 C₁₇H₁₁O₃N (M 261). Ber. C 78·16, H 4·21, N 5·37%.
 Gef. C 77·92, H 4·45, N 5·70%.

3-(*p*-Methyl-cinnamonyl)-amino-4-methylbenzoesäure.

Dieses Kondensationsprodukt wird aus 3 g *p*-Methyl-zimtsäurechlorid und 5 g Amino-toluylsäure in benzolischer Lösung nach dem oben schon beschriebenen Verfahren dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt es den F. P. 269°. Es ist in der Wärme löslich in Alkohol, Eisessig, Anilin, Nitrobenzol, schwer löslich in Azeton und unlöslich in Äther.

2·637 mg Substanz gaben 0·1176 cm³ N (746 mm, 25°).
 C₁₈H₁₇O₃N (M 295). Ber. N 4·70%.
 Gef. N 5·03%.

2,6-Dimethyl-1(N), 9-pyridanthron-(2').

0·5 g 3-(*p*-Methyl-zinnamonyl)-amino-4-methylbenzoesäure wird mit 6 g konzentrierter Schwefelsäure eineinhalb Stunden bei 90° am Wasserbad kondensiert und das Pyridanthron nach den oben beschriebenen Verfahren isoliert. F. P. 340° u. Z. Es war in der Hitze schwer löslich in Eisessig, löslich in Pyridin und Nitrobenzol, in den meisten anderen Lösungsmitteln hingegen unlöslich.

4·375 mg Substanz gaben 12·50 mg CO₂, 1·90 mg H₂O
 3·05 mg " " 0·129 cm³ N (746 mm, 20°).
 C₁₈H₁₃O₂N (M 275). Ber. C 78·55, H 4·76, N 5·09%.
 Gef. C 77·95, H 4·86, N 4·84%.

3-(*p*-Methoxy-zinnamonyl)-amino-4-methylbenzoesäure.

Aus 4 g *p*-Methoxy-zimtsäure dargestelltes Säurechlorid wurde in der üblichen Weise mit 4 g *m*-Amino-*p*-toluylsäure in benzolischer Lösung kondensiert. Nach der Aufarbeitung wurde aus Alkohol umkristallisiert. Der F. P. lag bei 279° u. Z. Das so gewonnene Produkt war löslich in der Hitze in Alkohol und Eisessig, unlöslich hingegen in Wasser und Äther.

4·90 mg Substanz gaben 12·49 mg CO₂, 2·36 mg H₂O.

C₁₈H₁₇O₃N. Ber. C 69·45, H 5·38%.

Gef. C 69·52, H 5·39%.

2-Methyl-6-methoxy-1(N), 9-pyridanthron-(2').

1 g 3-(*p*-Methoxy-zinnamonyl)-amino-4-methylbenzoesäure wurde in 6 g konzentrierter Schwefelsäure eineinhalb Stunden im schwach siedenden Wasserbade erhitzt und der beim Verdünnen mit Wasser gewonnene Niederschlag in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das 2-Methyl-6-methoxy-pyridanthron zeigte nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol im Vakuum den F. P. 312°. Es ist leicht löslich in der Hitze in Pyridin und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Benzol und Tetralin, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

3·467 mg Substanz gaben 9·39 mg CO₂, 1·47 mg H₂O.

C₁₈H₁₃O₃N (M 291). Ber. C 74·23, H 4·50%.

Gef. C 73·88, H 4·74%.

p-2'-Chlor-1(N), 9-pyridanthron.

1 g Pyridanthron wurde in 20 g Dichlorbenzol eingetragen und nach Zusatz von 1 g Phosphorpentachlorid zwei bis drei Stunden gekocht. Das Reaktionsgemisch wird vom Dichlorbenzol durch Wasserdampfdestillation befreit, der verbleibende dunkelgrüne Rückstand durch Sublimation gereinigt. Das 2'-Chlor-pyridanthron sublimiert in gelblichen Nadeln und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Xylol den F. P. 255° (im Vakuum). Es ist löslich in heißem Xylol und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Eisessig und unlöslich in heißem Alkohol und Äther.

3·98 mg Substanz gaben 10·52 mg CO₂, 1·11 mg H₂O

0·0815 mg „ 0·0439 mg AgCl.

C₁₆H₉ONCl (M 265). Ber. C 72·32, H 3·03, Cl 13·32%.

Gef. C 72·08, H 3·12, Cl 13·32%.

Aus dem von den Vereinigten Farbenfabriken vorm. Bayer zur Verfügung gestellten Pyridanthron konnte nach demselben Verfahren ein vollständig gleiches 2'-Chlor-pyridanthron gewonnen werden, dessen Identität durch den Schmelzpunkt (F. P. 255°), Mischschmelzpunkt (F. P. 255°), durch die gleichen Lös-

lichkeitsverhältnisse, durch die Analyse und den kristallographischen Befund, den wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Prof. Leitmeier (Wien) verdanken, erwiesen wurde. Beide Körper erwiesen sich bei der kristallographischen Untersuchung unter dem Mikroskop als völlig identisch, sie zeigten den gleichen Auslöschungswinkel von ca. $9\cdot5^\circ$.

3·685 mg Substanz gaben 9·76 mg CO_2 , 0·89 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{ONCl}$. Ber. C 72·32, H 3·03%.

Gef. C 72·25, H 2·70%.

N - Methyl - 1 (N), 9 - pyridanthron - (2').

0·33 g Pyridanthron wurden mit 10 cm^3 10%igem Natrium-methylat versetzt, mit 25 cm^3 Wasser verdünnt und unter Aufkochen in Lösung gebracht, in einem Bombenrohr mit 10 cm^3 Jodmethyl versetzt und im Schießofen 10 Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt mit schwefeliger Säure aufgekocht, abfiltriert und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 98% der Theorie. F. P. 267—268°. Es ist leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Eisessig, löslich in der Hitze in Alkohol und schwer löslich in Benzol. Es gleicht in seinen Eigenschaften vollständig dem schon bekannten N-Methylpyridanthron und ist identisch mit dem durch Methylierung des aus Azetyl-amino-anthrachinon dargestellten Pyridanthrons gewinnbaren Methylierungsprodukte.

5·514 mg Substanz gaben 15·84 mg CO_2 , 2·187 mg H_2O

6·257 mg " " 0·2989 cm^3 N (746 mm 27°).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (M 261). Ber. C 78·16, H 4·21, N 5·37%.

Gef. C 78·35, H 4·44, N 5·33%.

Nitropyridanthron.

0·5 g Pyridanthron wurden in der gerade zur Auflösung notwendigen Menge Salpetersäure der Dichte 1·52 gelöst und nach halbstündigem Stehen in Wasser gegossen, wobei es zur Abscheidung eines gelben Niederschlages kommt, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen aus Nitrobenzol wiederholt umkristallisiert wird. Das so gewonnene Nitropyridanthron zeigt den F. P. 354—356°. Die Ausbeute betrug 93% der Theorie. Es ist leicht löslich in der Hitze in Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Chloroform, Benzol und Alkohol.

5·328 mg Substanz gaben 12·87 mg CO_2 , 1·42 mg H_2O

4·212 mg " " 0·3528 cm^3 N (740 mm, 19°).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (M 292). Ber. C 65·75, H 2·74, N 9·59%.

Gef. C 65·88, H 2·99, N 9·73%.

Anilinopyridanthron.

0·3 g Nitropyridanthron wurden 7 Stunden lang mit frisch destilliertem Anilin am Rückflußkühler gekocht, nach dem Ab-

kühlen das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Der in violetten Kristallen gewonnene Körper zeigte den F. P. 385—390°. Er konnte auch durch Sublimieren gereinigt werden. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

5·257 mg Substanz gaben 15·02 mg CO₂, 1·985 mg H₂O
 6·057 mg " " 0·4292 cm³ N, (748 mm, 27°).
 C₂₂H₁₄O₂N₂ (M 338). Ber. C 78·10, H 4·14, N 8·29%.
 Gef. C 77·93, H 4·22, N 7·93%

Er erwies sich als leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol und löslich in heißem Äther.

p-Toluidino-pyridanthron.

0·3 g Nitropyridanthron wurden mit etwa 40 g *p*-Toluidin 18 Stunden in schwachem Sieden erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Äther versetzt, der dabei abgeschiedene Niederschlag abfiltriert, wiederholt mit Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Er zeigte den F. P. 388—392°, kristallisierte in dunkelvioletten Nadeln und war leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol.

4·885 mg Substanz gaben 13·98 mg CO₂, 1·857 mg H₂O
 6·742 mg " " 0·4625 cm³ N (747 mm, 26°).
 C₂₃H₁₆O₂N₂ (M 352). Ber. C 78·41, H 4·55, N 7·77%.
 Gef. C 78·06, H 4·25, N 7·70%.

Versuch einer Reduktion des Nitropyridanthrons.

Wurde Nitropyridanthron in 10%iger Kalilauge mit Natriumhyposulfit erwärmt, so färbte sich die Lösung zuerst intensiv violett, bei weiterem Erwärmen ging die Farbe allmählich in Rot über, wobei es zur Abscheidung eines Niederschlages kam, von dem abfiltriert wurde. Das intensiv rot gefärbte Filtrat gibt beim Neutralisieren mit Essigsäure einen roten Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren näher untersucht wurde. Er zeigte nach dem Trocknen den F. P. 364—368° und war leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol. Bei dem Versuche, ihn aus Nitrobenzol umzukristallisieren, erleidet er eine vollständige Zersetzung. Die Analyse zeigt, daß bei diesem Reduktionsverfahren der Stickstoffgehalt keine beträchtliche Verminderung erfahren hat.

4·357 mg Substanz gaben 0·4096 cm³ N (751 mm, 24°).
 C₁₆H₁₀N₂O₂ (M 262). Ber. N 10·68%.
 Gef. N 10·69%.

Zum Nachweis der bei der Reduktion eventuell entstandenen Aminogruppe wird der Körper mit Benzaldehyd erwärmt, wobei er mit intensiv roter Farbe in Lösung ging. Durch Versetzen des Reaktions-

gemisches mit Äther kann ein rotbrauner Körper zur Abscheidung gebracht werden, der nach seiner Isolierung den Z. P. 232—237^o zeigte. Er war leicht löslich in Essigsäure mit gelbgrüner Fluoreszenz, schwer löslich in Alkohol und Äther.

6·457 mg Substanz gaben 0·4508 cm³ N (755 mm, 22^o).

C₂₃H₁₄N₂O₂ (M 350). Ber. N 8·00%.
Gef. N 7·97%.

2, 3 Dioxy - 1 (O), 9 - anthrakumarin¹⁰.

1·7 g Callussäure und 1·5 g Zimtsäure wurden in 25 g konzentrierter Schwefelsäure 3—4 Stunden im Wasserbade bei 90^o reagieren gelassen, nach dem Erkalten in 200 cm³ Wasser gegossen und der erhaltene Niederschlag nach dem Filtrieren und gründlichen Auswaschen getrocknet. 4 g des so gewonnenen, außerordentlich schwer löslichen Rohproduktes wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und 3—4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten am Steigrohr erhitzt, nach dem Erkalten der abgeschiedene Azetylkörper abfiltriert und aus Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das so gewonnene Diazetyl-2, 3 dioxy-anthrakumarin zeigte den F. P. 263—265^o. Es war leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Anilin, löslich in heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid und schwer löslich in heißem Alkohol.

5·371 mg Substanz gaben 13·01 mg CO₂, 1·681 mg H₂O.

C₂₀H₁₆O₇ (M 364). Ber. C 65·93, H 3·30%.
Gef. C 66·06, H 3·50%.

Durch Verseifung in saurer Lösung kann aus diesem Diazetylkörper in fast quantitativer Weise das 2, 3 Dioxy-anthrakumarin gewonnen werden. F. P. 392—394^o.

4·785 mg Substanz gaben 12·05 mg CO₂, 1·30 mg H₂O.

C₁₆H₈O₅ (M 280). Ber. C 68·57, H 2·86%.
Gef. C 66·68, H 3·04%.

3 - Oxy - 1 (O), 9 - anthrakumarin¹¹.

Aus 1·55 g 3, 5-Dioxybenzoesäure, 1·5 g Zimtsäure und 25 g konzentrierte Schwefelsäure wurde bei vierstündigem Erhitzen auf 90^o im Wasserbade in derselben Weise, wie dies oben beim Dioxy-anthrakumarin beschrieben wurde, die Kondensation zum Rohprodukt durchgeführt. Das Rohprodukt wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durch 15 Minuten langes Erhitzen in das Azetylderivat verwandelt, das nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Tierkohle den F. P. 248—250^o zeigt. Das Azetyl-3-oxy-anthrakumarin ist leicht löslich in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol.

¹⁰ Jakobsen und Julins, B. D. ch. G. 20, 1897, S. 2533.

¹¹ Kostanecki, B. D. ch. G. 20, 1837, S. 3142.

5·300 mg Substanz gaben 13·68 mg CO₂, 1·658 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₅ (M 306). Ber. C 70·59, H 3·27%

Gef. C 70·40, H 3·50%

Durch Verseifung in saurer Lösung kann aus dem Azetyl-derivat leicht das 3-Oxy-1 (O), 9-anthrakumarin vom F. P. 332 bis 334° gewonnen werden.

5·085 mg Substanz gaben 13·52 mg CO₂, 1·500 mg H₂O.

C₁₆H₈O₄ (M 264). Ber. C 72·73, H 3·03%

Gef. C 72·51, H 3·30%

4 - O x y - 1 (O) , 9 - a n t h r a k u m a r i n .

In der oben beschriebenen Weise wurde aus 5 g Gentisin-säure, 5 g Zimtsäure und 125 g konzentrierter Schwefelsäure bei vierstündigem Erhitzen im Wasserbade auf 90° das Rohprodukt der Kondensation gewonnen. Durch Azetylierung mit Essigsäureanhydrid in Anwesenheit einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kann das nach dem Umkristallisieren gelbe Azetylderivat vom F. P. 237—239° gewonnen werden.

4·814 mg Substanz gaben 12·52 mg CO₂, 1·485 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₅ (M 306). Ber. C 70·59, H 3·27%

Gef. C 70·93, H 3·45%

Durch Verseifung in saurer Lösung kann aus dem Azetyl-derivat das 4-Oxy-anthrakumarin gewonnen werden, das den F. P. 282—285° zeigte.

4·957 mg Substanz gaben 13·20 mg CO₂, 1·367 mg H₂O.

C₁₆H₈O₄ (M 264). Ber. C 72·73, H 3·03%

Gef. C 72·73, H 3·08%

T r i o x y - a n t h r a k u m a r i n .

1·7 g Gallussäure und 1·7 g *m*-Oxy-zimtsäure wurden in 30 g konzentrierter Schwefelsäure durch sechsstündiges Erhitzen auf 60° kondensiert. Der Niederschlag des Rohproduktes wurde durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure, dann in der üblichen Weise durch Azetylierung gereinigt, wobei das nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid farblose Triazetylderivat vom F. P. 280—282° gewonnen werden konnte.

4·900 mg Substanz gaben 11·27 mg CO₂, 1·600 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₉ (M 422). Ber. C 62·56, H 3·32%

Gef. C 62·73, H 3·65%

Durch Verseifung in saurer Lösung kann aus diesem Tri-azetylderivat leicht das reine Trioxy-anthrakumarin vom F. P. 388° gewonnen werden, das sich bis jetzt aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließ.

4·757 mg Substanz gaben 11·30 mg CO₂, 1·271 mg H₂O.

C₁₆H₈O₆ (M 296). Ber. C 64·86, H 2·70%

Gef. C 64·78, H 2·99%

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138 2b Supp](#)

Autor(en)/Author(s): Seka Reinhard, Schreckental Gertrud, Heilperin Peter Stephan

Artikel/Article: [Zur Kenntnis der Pyridanthron- und Anthrakumarin-Synthesen II. 471-484](#)