

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

1. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen

Neovius, Werner

1908

b) Versuche zur Darstellung des β -Dianthrachinonyls aus
 β -Jodanthrachinon

[urn:nbn:de:bsz:31-276198](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276198)

Das β -Dianthrachinonyl schied sich aus Nitrobenzol in gut ausgebildeten, bräunlich gelben Kryställchen aus, die sich in conc. Schwefelsäure zu einer hellgelben Lösung lösten. Die Substanz schmolz in einem Salpeterbad erhitzt bei 383—385° (uncorr.)

b) Versuche zur Darstellung des β -Dianthrachinonyls aus β -Jodanthrachinon.

*β -Jodanthrachinon.*¹⁾

25 g β -Amidoanthrachinon werden in 250 ccm conc. Schwefelsäure unter Turbinieren bei Zimmertemperatur gelöst, die Lösung mit Eiswasser abgekühlt und 9 g (theoretisch 8 g) fein gepulvertes Natriumnitrit allmählich innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Nachher wird unter fortwährender Kühlung mit Eiswasser noch 2½ Stunden turbiniert, nach welcher Zeit eine mit Wasser verdünnte Probe noch mit Jodkaliumstärkepapier reagiert. Man lässt nun die conc. schwefelsaure Lösung tropfenweise zu ca. 1½ Litern Eis fließen, wobei für gute Kühlung und Umrühren zu sorgen ist, filtriert das ausgeschiedene Diazosulfat rasch ab und extrahiert durch Turbinieren mit reinem Wasser (ca. 5 l) von gewöhnlicher Temperatur das wasserlösliche Diazosulfat von unlöslichen Nebenprodukten. In Wasser ungelöst blieb ein dunkelbrauner Körper (2 g), der zum grössten Teil aus in verdünnter Natronlauge mit intensiv roter Farbe löslichem β -Oxyanthrachinon besteht. Der alkalionlösliche Teil giebt eine intensive, dunkelrote Köpe, die ungebeizte Baumwolle schwarzbraun anfärbt.

Zu der klaren Lösung des Diazosulfates giebt man 25 g Jodkalium in wenig Wasser gelöst, wobei das Anthrachinondiazoniumjodid als ein brauner, voluminöser Niederschlag ausfällt. Man lässt über Nacht stehen, hält dann ½ Stunde in lebhaftem Sieden, wobei unter Stickstoffentwicklung das hellrote β -Jodanthrachinon entsteht, filtriert ab und wäscht mit etwas verdünnter Natriumbisulfatlösung und Wasser nach und trocknet bei ca. 110°. Die Ausbeute beträgt ca. 30 g (Fp. 155—162°).

Das Jodanthrachinon wird aus einer Retorte im Vacuum überdestilliert, gepulvert, mit etwas Natriumbisulfatlösung behandelt und wieder destilliert. So wurden 20 g reines β -Jodanthrachinon — ein hellgelber, krystallinischer Körper — gewonnen. (53.4% der Theorie).

¹⁾ Kauffer B. 37,60 (1904) diazotiert mit Amylnitrit und gewinnt 67—75% der theoretischen Ausbeute an β -Jodanthrachinon.

*Kupferschmelze des β -Jodanthrachinons.*¹⁾

20 g β -Jodanthrachinon und 20 g Kupferpulver werden in einer Reibschale innig zerrieben und im Reagenrohr in Kohlensäure-Atmosphäre in ein Metallbad von 200° eingetaucht. Die Temperatur wird langsam gesteigert, bei ca. 210—215° bildet sich ein lockeres Sublimat von gelben Krystallnadeln, und bei 230° tritt die Reaktion ein unter lebhafter Entwicklung des gelben Sublimates, wobei die Temperatur im Inneren rasch auf 330° steigt unter Festwerden der Schmelze. Die äussere Temperatur wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei ca. 230—240° gehalten, nachher noch eine Stunde bei 300°. Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten, zerreibt die erstarrte Schmelze und trennt vom Kupfer durch Küpen mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit.

Zu diesem Zwecke wird das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stunde mit 400 ccm fünfprozentiger Natronlauge und 20 g festem Natriumhydrosulfit bei 60—70° turbiniert. Man lässt kurze Zeit absitzen und filtriert durch ein grosses Faltenfilter. Der Rückstand wird mit alkalischer Hydrosulfitlauge derselben Stärke und Temperatur nachgewaschen, bis das Filtrat fast farblos wird. Hierzu wurden nochmals 20 g Natriumhydrosulfit und 400 ccm Natronlauge verwendet. Das mit Anthrachinon vermengte β -Dianthrachinonyl wird aus der Küpe durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff ausgefällt und scheidet sich hierbei zuerst schwarzgrau aus, nimmt aber nachher eine hellbraune Farbe an. Es wird abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 12.2 g eines bräunlich grauen Pulvers. Zur Entfernung des beigemengten Anthrachinons wird zweimal mit je 720 ccm Eisessig ca. $\frac{3}{4}$ Stunden ausgekocht und mit Eisessig nachgewaschen. (12 g Anthrachinon lösen sich in ca. 720 ccm siedendem Eisessig). Das ungelöste, hellbraune β -Dianthrachinonyl (7.5 g) wird durch Umkrystallisieren aus ca. 650 g Nitrobenzol gereinigt, so gewinnt man das β -Dianthrachinonyl (Ausbeute 6.1 g. — ca. 50% der Theorie auf β -Jodanthrachinon berechnet) in reinem Zustande, als ein bei 381—383° schmelzendes, hell gelblichgraues Krystallpulver mit silbernem Metallglanz.

0.1365 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0440 g H₂O
 C₂₈ H₁₄ O₄. Ber. C = 81.16, H = 3.38
 Gef. C = 81.20, H = 3.58

¹⁾ Vergl. Scholl. B. 40. 1896 (1907). 2,2'-Dimethyl-1,1'-Dianthrachinonyl.

Mansfeld. Dissertation. Zürich 1907.