

### 31. Hans Waldmann: Über Oxy- und Chlorbenzanthrone\*).

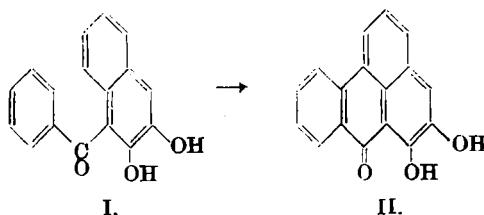
(Mitbearbeitet von Rudolf Postuwka und Edith Maly.)

[Aus dem ehemaligen Institut für Organische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.]

(Eingegangen am 17. November 1949.)

Es wurden die vom Alizarin, Chinizarin, Hystazarin und dem 1-Oxy-anthrachinon sich ableitenden Oxybenzanthrone auf verschiedenen Wegen dargestellt. Die aus 1-Chlor-benzanthron nach dem Glycerin-Verfahren erhaltenen Chlorbenzanthrone wurden durch Trennung und Synthese charakterisiert.

Im Dtsch. Reichs-Pat. 187495<sup>1)</sup> wurde ohne nähere Angaben ein Dioxybenzanthron erwähnt, das beim Erhitzen von Alizarin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Anilinsulfat erhalten worden war. Nach diesem Verfahren und durch Erhitzen von 1-Oxy-2-methoxy-antron-(9) mit Glycerin und Schwefelsäure auf 120–130° wurde von A. G. Perkin<sup>2,3)</sup> ein Dioxybenzanthron dargestellt, dem er die Konstitution eines 3.4- oder 5.6-Dioxy-benzanthrons zuwies. Arbeitete man nach den Angaben des erwähnten Patentes, so wurde ein Produkt erhalten, das in seinen Eigenschaften von den in der Literatur angegebenen abwich. Eindeutig konnte das 3.4-Dioxy-1.9-benz-antron-(10) (II) aus 2,3-Dioxy-1-benzoyl-naphthalin (I) durch Kondensation mittels Aluminiumchlorids erhalten werden.



Man gewinnt I leicht aus Benzoylchlorid und 2,3-Dioxy-naphthalin nach Friedel und Crafts. Danach entstand nur eines von den drei möglichen Dioxyketonen. Dieses gab ein Dioxybenzanthron, das identisch war mit dem aus Alizarin nach dem Glycerinverfahren erhaltenen Dioxybenzanthron. Daraus folgt für beide auf verschiedenen Wegen gebildeten Dioxybenzanthrone die Konstitution II und für das Dioxyketo die Formel I.

Auch das 5.8-Dioxy-1.9-benz-antron-(10) (IV) konnte auf zweierlei Weise gewonnen werden: aus  $\alpha$ -Naphthoyl-hydrochinon-dimethyläther (III) mittels

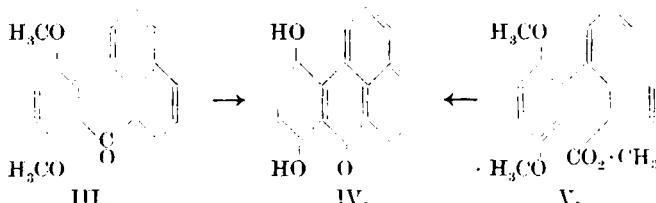
\* ) Diese Arbeit mußte infolge äußerer Umstände im Jahre 1945 abgebrochen werden; ein Teil der Ergebnisse ging verloren.

<sup>1)</sup> Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 9, 816 [1908/1910].

<sup>2)</sup> E. J. Cross u. A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London 1930, 292; diese Autoren setzten sich bereits mit der Arbeit von J. Turski u. J. Grynawasser (Rosznicki Chemij 9, 78 [1929]) zu diesem Thema auseinander.

<sup>3)</sup> W. B. Miller u. A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London 1935, 2689.

Aluminiumchlorids und eindeutig durch Kondensation von Jodhydrochinon-dimethyläther und 8-Brom-naphthoësäure-(1)-methylester nach F. Ullmann bzw. nach H. G. Rule und F. R. Smith<sup>4)</sup> zu V und folgendem Ringschluß zum Dimethyläther von IV.



Setzte man Hystazarin mit Glycerin und Schwefelsäure um, so entstand ausschließlich 2,3-Dioxy-1,9-benz-anthron-(10). Beweisend für seine Konstitution war seine Verschiedenheit vom 6,7-Dioxy-1,9-benz-anthron-(10), das sich gleichzeitig hätte bilden können.

Zur Synthese des Dimethyläthers des 6,7-Dioxy-benzanthrons wurden zunächst analog der Darstellung von V 4-Jod-veratrol und 8-Brom-naphthoësäure-(1)-methylester zum 8-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-naphthoësäure-(1)-methylester kondensiert. Die diesem Ester zugrunde liegende Säure konnte beim Ringschluß entweder 5,6- oder 6,7-Dimethoxy-benzanthron geben. Das entmethylierte Produkt war 6,7-Dioxy-1,9-benz-anthron-(10), denn es gab mit Boressigsäureanhydrid keine tieffarbigen Borsäureester und war von dem auf anderem Wege erhaltenen 5,6-Dioxy-1,9-benz-anthron-(10) verschieden. Es gelang nicht, das 1-[3,4-Dimethoxy-benzoyl]-naphthalin (aus Naphthoësäure-(1)-chlorid, Veratrol und Aluminiumchlorid) zum 6,7- oder 7,8-Dioxy-benz-anthron zu kondensieren.

Das 1-[2,3-Dimethoxy-benzoyl]-naphthalin gab beim Verbacken mit Aluminiumchlorid 5,6-Dioxy-benzanthron. Seine Benzanthron-Struktur wurde durch oxydativen Abbau seines Diacetates zu einem Anthrachinon-Derivat festgestellt.

Schließlich wurde noch das 5- und das 8-Oxy-1,9-benz-anthron-(10) dargestellt. Letzteres wurde durch Erhitzen von 4-Oxy-anthron-(9) mit Glycerin und Schwefelsäure, das 5-Oxy-benzanthron nach der Synthese von Scholl aus 1-[2-Oxy-benzoyl]-naphthalin beim Verbacken mit Aluminiumchlorid gewonnen. Es war identisch mit dem Verkochungsprodukt des Diazoniumsalzes des 5-Amino-benzanthrons. Zu diesem und zum 4-Amino-benzanthron gelangte man über die entsprechenden Chlorbenzanthrone. Kondensierte man 1-Chlor-anthrachinon mit Glycerin und Schwefelsäure, so erhält man ein Gemenge aus 4-, 5- und 8-Chlor-benzanthron. Nach den Angaben der Literatur<sup>5,6,7)</sup> lassen sich diese durch fraktionierte Krystallisation trennen; die An-

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1937, 1096.

<sup>5)</sup> Engl. Pat. 301197, Dtsch. Reichs-Pat. 436533, 436888, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 15, 745, 749 [1925/1927].

<sup>6)</sup> T. Maki u. A. Kikuchi, B. 71, 2036 [1938].

<sup>7)</sup> T. Maki, C. 1936 II, 468.

gaben über ihre Schmelzpunkte stimmen aber nicht überein. Deshalb wurde ein eindeutiges Trennungsverfahren gesucht. Das Gemenge der drei Chlorbenzanthrone wurde mit *p*-Toluol-sulfamid umgesetzt, wobei nur das 4- und das 5-Chlor-benzanthron die entsprechenden *p*-Toluol-sulfamid-Derivate geben, während das 8-Chlor-benzanthron damit nicht reagierte. So gewann man ein reines 8-Chlor-1.9-benz-anthron-(10), das außerdem, aber weniger rein, aus 4-Chlor-anthron-(9) nach dem Glycerinverfahren erhalten wurde.

Die beiden Toluolsulfamido-Verbindungen ließen sich durch Umkristallisieren leicht voneinander trennen und gaben nach dem Verseifen 4- und 5-Amino-1.9-benz-anthron-(10), aus denen nach Sandmeyer die Chlorbenzanthrone<sup>8)</sup> hergestellt wurden. 5-Chlor-benzanthron gab beim Erhitzen mit Kupferpulver Dibenzanthronyl-(5.5').

Beim Versuch, das 2-Chlor-1-benzoyl-naphthalin zum 4-Chlor-benzanthron zu kondensieren, wurde 2-Chlor-benzanthron erhalten. Eine analoge Wanderung der Methyl-Gruppe war bereits beim 4-Methyl-benzanthron festgestellt worden<sup>9)</sup>.

#### Beschreibung der Versuche.

##### 3.4-Dioxy-1.9-benz-anthron-(10) (II).

2.3-Dioxy-1-benzoyl-naphthalin (I): Ein Gemisch aus 13 g 2.3-Dioxy-naphthalin, 150 ccm Tetrachloräthan und 14.5 g Benzoylchlorid wurde warm langsam mit 42 g Aluminiumchlorid versetzt. Man ließ noch 2 Stdn. bei 50–70° stehen, zersetzte sodann wie üblich und entfernte das Lösungsmittel. Das Reaktionsprodukt wurde i. Vak. überdestilliert. Farblose Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 198.5°.

$C_{17}H_{12}O_3$  (264.3) Ber. C 77.3 H 4.5 Gef. C 77.4 H 4.6.

20 g 2.3-Dioxy-1-benzoyl-naphthalin (I) wurden in die zehnfache Menge einer Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze bei 150° unter Einleiten von Sauerstoff eingetragen; nach 1 Stde. wurde die Temperatur auf 200° erhöht. Nach dem Zersetzen wurde das Kondensationsprodukt mit Aceton ausgezogen, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand i. Vak. sublimiert. Aus Eisessig gelbbraune, glänzende Nadeln, die bei 255.5° schmelzen. Etwas löslich in Wasser, in konz. Schwefelsäure gelb mit olivgrüner Fluoreszenz, in Kalilauge citronengelb.

$C_{17}H_{10}O_3$  (262.3) Ber. C 77.8 H 3.8 Gef. C 77.7 H 3.9.

Kondensation von Alizarin mit Glycerin und Schwefelsäure: Man arbeitete zunächst nach den Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 187495<sup>1)</sup>. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Aceton ausgezogen und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels der Rückstand über die Acetylverbindung gereinigt. 10 g Substanz wurden in 65 ccm heißem Essigsäureanhydrid gelöst und einige Tropfen Pyridin zugesetzt. Nach kurzem Stehenlassen wurde filtriert und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Nach der Analyse lag ein Monoacetyl-Derivat des 3.4-Dioxy-1.9-benz-anthrone-(10) vor; Schmp. 238°.

$C_{19}H_{12}O_4$  (304.3) Ber. C 75.0 H 4.0 Gef. C 74.9 H 4.0.

Die Acetylverbindung wurde verseift und das 3.4-Dioxy-benzanthron II aus Eisessig umkristallisiert. Leicht löslich in Alkohol; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Kondensationsprodukt aus I 255.5° (Lit. 265°<sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> W. Bradley u. G. V. Jadhav, Journ. chem. Soc. London 1948, 1622, 1746, beschrieben das richtige 4-Chlor-benzanthron, das sie aus 4-Oxy-benzanthron und Ammoniak über das 4-Amino-benzanthron erhalten haben. Die gleiche Reaktionsfolge und das Di-benzanthronyl-(4.4') wurden bereits in der Diplomarbeit von Edith Maly, Prag 1943 (ehemal. Dtsche. Techn. Hochschule) übereinstimmend beschrieben.

<sup>2)</sup> F. Mayer u. Mitarbeiter, B. 63, 1464 [1930].

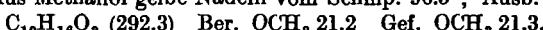
### 5.6-Dioxy-1.9-benz-anthron-(10).

a) 2.3-Dimethoxy-benzoylchlorid und Naphthalin wurden mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in üblicher Weise kondensiert. Das erhaltene Keton wurde, wie beim 5.8-Dioxy-benzanthron (s. u.) angegeben, in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze zum 5.6-Dioxy-benzanthron weiterkondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aceton extrahiert, das Aceton abgedunstet und der Rückstand aus Ligroin umgelöst. Nach der Sublimation i. Vak. aus Tetrachloräthan dunkelrote Krystalle (analysiert).

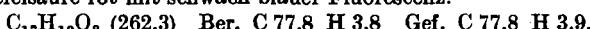
b) 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad erwärmt, gaben [2.3-Dimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-carbinol vom Schmp. 132–133° (analysiert). Nach der Oxydation des Carbinols mit Kaliumbichromat wurde das erhaltene 1-[2.3-Dimethoxy-benzoyl]-naphthalin (Schmp. 79–80°, analysiert), wie bei IV angegeben, in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze zum 5.6-Dioxy-benzanthron<sup>10)</sup> kondensiert.

### 5.8-Dioxy-1.9-benz-anthron-(10) (IV).

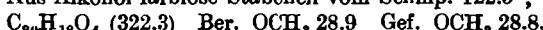
a) 1-[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-naphthalin (III): 24 g Hydrochinondimethyläther und 28 g Naphthoësäure-(1)-chlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurden mittels 20 g Aluminiumchlorid kondensiert. Dann ließ man unter öfterem Umschütteln in der Wärme stehen. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde das Keton in Äther aufgenommen. Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 96.5°; Ausb. 30 g.



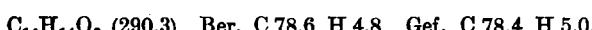
500 g Aluminiumchlorid und 100 g Kochsalz wurden geschmolzen, bei 120° langsam 50 g  $\alpha$ -Naphthoyl-hydrochinondimethyläther (III) eingetragen und Sauerstoff in die Schmelze eingeleitet. Dann wurde noch 1 Stde. auf 150° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure wurde das Reaktionsprodukt mit Aceton behandelt, wobei eine schwarze Schmiere zurückblieb. Aus der Lösung wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand wiederholt aus Tetrachloräthan umkristallisiert; Ausb. 20 g. Nach dem Sublimieren dunkelrote Nadeln, die bei 249° schmolzen. Die Lösung in Kalilauge ist rein blau, in konz. Schwefelsäure rot mit schwach blauer Fluorescenz.



b) 8-[2.5-Dimethoxy-phenyl]-naphthoësäure-(1)-methylester (V): 20 g Jod-hydrochinon-dimethyläther und 22 g 8-Brom-naphthoësäure-(1)-methylester wurden auf 200° erhitzt und 24 g Kupferpulver langsam hinzugegeben; dann wurde noch 1½ Stdn. auf 250° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aceton ausgezogen, der ölige Aceton-Rückstand mit Äther verrieben und die weiße körnige Substanz abgesaugt. Aus Alkohol farblose Stäbchen vom Schmp. 122.5°; Ausb. 8 g.



5.8-Dimethoxy-1.9-benz-anthron-(10): Der Methylester V wurde in kalte konz. Schwefelsäure eingetragen und ½ Stde. stehengelassen. Dann wurde die tiefblaue bis violette Lösung auf Eis gegossen. Aus Ligroin prächtige, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 177°.



Verseifung des Dimethyläthers: 3 g 5.8-Dimethoxy-benzanthron in 50 ccm Chlorbenzol wurden mit 20 g Aluminiumchlorid in 90 ccm Chlorbenzol 2 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Die anfangs gelbe Farbe der Lösung ging über Rot in Braunrot über. Nach dem Aufarbeiten aus Tetrachloräthan dunkelrote Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen 5.8-Dioxy-benzanthron (IV) 249°.

### 2.3-Dioxy-1.9-benz-anthron-(10).

Zu 12 g Hystazarin in 410 g konz. Schwefelsäure + 42 ccm Wasser wurde bei 115 bis 117° eine Mischung von 7.6 g Kupferpulver und 7.6 g Glycerin innerhalb ½ Stde.

<sup>10)</sup> Diese Ergebnisse sind ein Teil der Diplomarbeit Walter Schätti, ehemal. Dtsche. Techn. Hochschule Prag 1945. Durch äußere Umstände gingen diese Arbeit und alle Unterlagen verloren. Aus diesem Grunde können die erwähnten Schmelzpunkte nur aus dem Gedächtnis und mit Vorbehalt angegeben werden.

eingetragen und noch  $\frac{1}{2}$  Stde. weitergeführt. Nach längerem Stehenlassen schieden sich feine, gelbbraune Nadeln ab. Ausb. 10 g; bereits reines Produkt. Aus Tetrachloräthan gelbbraune Nadeln, die bei  $316^\circ$  schmolzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot mit gelbgrüner Fluorescenz, in Kalilauge rot.

$C_{17}H_{10}O_3$  (262.3) Ber. C 77.8 H 3.8 Gef. C 77.7 H 4.0.

Das hellgelbe Diacetat schmilzt bei  $216^\circ$  (analysiert).

#### 6.7-Dioxy-1.9-benz-anthron-(10).

6.7-Dimethoxy-1.9-benz-anthron-(10): 4-Jod-veratrol (12 g) und 8-Brom-naphthoësäure-(1)-methylester (24 g) wurden mit Kupferpulver (15 g) in gleicher Weise kondensiert wie oben angegeben. Der isolierte Carbonsäuremethylester wurde verseift und die 8-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-naphthoësäure-(1) aus Eisessig umkristallisiert; Schmp.  $217^\circ$ .

$C_{19}H_{14}O_4$  (308.3) Ber. C 74.0 H 5.2 Gef. C 73.8 H 5.4.

Der Methylester (Rohprodukt) oder die Säure gaben mit konz. Schwefelsäure 6.7-Dimethoxy-benzanthron. Es wurde auch beim Kochen der Carbonsäure mit Thionylchlorid erhalten. Aus Aceton prächtig goldgelbe Blättchen vom Schmp.  $204^\circ$ , u.U. nach vorherigem Sublimieren.

$C_{19}H_{14}O_3$  (290.3) Ber. C 78.6 H 4.8 Gef. C 78.5 H 4.9.

Wie beim 5.8-Dimethoxy-benzanthron angegeben, wurde der Dimethyläther mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol verseift. Das 6.7-Dioxy-benzanthron gab mit Boressigsäureanhydrid keine tieffarbigen Borsäureester.

#### 1-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-naphthalin.

54 g Naphthoësäure-(1)-chlorid und 36 g Veratrol in 140 ccm Schwefelkohlenstoff wurden nach und nach mit 54 g Aluminiumchlorid versetzt; man hielt die Reaktion gleichmäßig in Gang. Nach der Aufarbeitung wurde mit verd. Kalilauge ausgekocht und der hellgelbe Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Aus Benzol und Äther Krystalle vom Schmp.  $94^\circ$ ; Ausb. 60 g.

$C_{19}H_{16}O_3$  (292.3) Ber. C 78.1 H 5.5 Gef. C 78.3 H 5.6.

#### 5-Oxy-1.9-benz-anthron-(10).

a) 20 g o-Methoxy-benzoylchlorid und 15 g Naphthalin in 40 ccm Schwefelkohlenstoff wurden vorsichtig mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt; dann ließ man längere Zeit stehen. Nach der Wasserdampfdestillation blieb das Kondensationsprodukt als dunkelbraune, zähe Masse zurück. Nach dem Digerieren mit warmer starker Kalilauge schied sich aus dem Filtrat das hellgelbe Kaliumsalz des Oxyketons ab. Wiederholtes Umlösen des Kaliumsalzes und Zersetzen mit Salzsäure lieferte das 1-[2-Oxy-benzoyl]-naphthalin; aus Methanol Krystalle vom Schmp.  $67^\circ$ .

$C_{17}H_{12}O_2$  (248.3) Ber. C 82.2 H 4.9 Gef. C 82.4 H 4.8.

In die zehnfache Menge einer Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze wurden bei  $150^\circ$  nach und nach 20 g des vorstehend beschriebenen Oxyketons eingetragen; dann wurde noch 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Zersetzen wurde mit Aceton ausgezogen, dieses verdampft und der Rückstand aus Ligroin umgelöst. Das erhaltene 5-Oxy-benzanthron bildete nach dem Sublimieren dunkelorangegegelbe Nadeln, die aus Amylalkohol umkristallisiert wurden; Schmp.  $187.5^\circ$ . Schwer löslich in Kalilauge mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

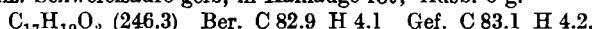
b) 5-Oxy-benzanthron aus 5-Amino-benzanthron: 2.4 g 5-Amino-1.9-benz-anthron-(10) (s. u.) wurden in 14 ccm konz. Schwefelsäure mit 1 g Natriumnitrit diazotiert. Zur Hydrolyse wurde das in warmem Wasser leicht lösliche Diazoniumsalz im Druckrohr b.Ggw. von etwas Kupfersulfat auf ungefähr  $180^\circ$  erhitzt. Nach der Sublimation dunkelorangerote Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. mit dem vorstehend beschriebenen 5-Oxy-benzanthron  $187-188^\circ$ .

$C_{17}H_{10}O_2$  (246.3) Ber. C 82.9 H 4.1 Gef. C 83.0 H 4.3.

## 8-Oxy-1.9-benz-anthron-(10).

28 g 4-Oxy-anthron-(9) wurden in 200 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 16 ccm Wasser hinzugefügt. Dann wurde bei 85° ein Gemisch aus 30 g Glycerin und 34 ccm Wasser eingetragen, 3 Stdn. auf 105–110° erhitzt und nach dem Abkühlen in 1½ l Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde mit Aceton ausgezogen und der Aceton-Rückstand sublimiert. Schmp. des Sublimationsproduktes 193°.

Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin oder Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert. In konz. Schwefelsäure gelb, in Kalilauge rot; Ausb. 6 g.

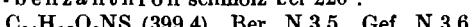


## 4- und 5-Amino-1.9-benz-anthron-(10).

4- und 5-[*p*-Toluol-sulfamido]-1.9-benz-anthron-(10) und 8-Chlor-1.9-benz-anthron-(10): 24 g eines Gemisches von 4-, 5- und 8-Chlor-benzanthron, wie man es nach den Angaben des Engl. Pat. 301197<sup>5</sup>) erhält, wurden mit 24 g *p*-Toluol-sulfamid, 12 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 0.8 g Kupferacetat in 240 ccm Nitrobenzol 4 Stdn. im Ölbad auf 200–210° erhitzt. Das Nitrobenzol wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit heißer verd. Salzsäure gewaschen; dieser (29 g) wurde zweimal mit je 150 ccm Eisessig ausgekocht. Der erste Auszug enthält das rohe, nicht umgesetzte 8-Chlor-benzanthron. Im zweiten Auszug befand sich ein Teil des leicht löslichen 4-[*p*-Toluol-sulfamido]-benzanthrons. Der Rückstand bestand nach zweimaligem Auskochen mit Eisessig größtenteils aus 5-[*p*-Toluol-sulfamido]-benzanthron; aus Xylool gelbe Nadelchen vom Schmp. 264°.



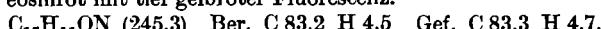
Der Niederschlag aus dem zweiten Eisessigauszug und aus den eingeengten Xylool-Mutterlaugen kristallisierte aus Eisessig in bräunlichgelben Nadelchen; dieses 4-[*p*-Toluol-sulfamido]-benzanthron schmolz bei 220°.



8-Chlor-benzanthron: Das nicht in Reaktion getretene Chlorbenzanthron wurde sublimiert und aus Eisessig, Toluol oder Amylalkohol bis zum konst. Schmp. 174.5° umkristallisiert (Lit. 149.5°; 174°<sup>5</sup>).



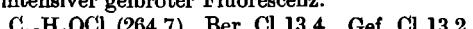
3 g 5-[*p*-Toluol-sulfamido]-benzanthron wurden in 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter gelegentlichem schwachen Erwärmen 2 Tage stehengelassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und das Amin aus Eisessig umkristallisiert. Prächtige, dunkelrote Nadelchen des 5-Amino-1.9-benz-anthrons-(10) vom Schmp. 215–217°; in konz. Schwefelsäure eosinrot mit tief gelbroter Fluorescenz.



Das 4-Amino-benzanthron wurde in analoger Weise wie die vorstehende Verbindung aus 4-[*p*-Toluol-sulfamido]-benzanthron und konz. Schwefelsäure dargestellt. Aus Hexahydrotoluol glänzende, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 187°<sup>8</sup>). Beim Diazotieren von 4-Amino-benzanthron (1.2 g) in konz. Schwefelsäure (12 ccm) mit Natriumnitrit (0.5 g) und Verköchen (2 Stdn.) des dunkelrotbraunen Diazoniumsalzes entstand 4-Oxy-benzanthron vom Schmp. und Misch-Schmp. 178°.

## 5-Chlor-1.9-benz-anthron-(10).

5 g 5-Amino-1.9-benz-anthron-(10) wurden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst; die gekühlte Lösung wurde im Laufe von 1½ Stdn. unter Röhren mit 2 g Natriumnitrit diazotiert. Dann wurde auf 130 g Eis gegossen und das gelbbraune Diazoniumsulfat abgesaugt. Es wurde mit wenigen ccm konz. Salzsäure angerührt und langsam zu einer Lösung von 4 g Kupfer(I)-chlorid in 130 ccm 12-proz. Salzsäure gegeben. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurden 5 g Rohprodukt i. Vak. sublimiert. Aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 179° (Lit. 183°<sup>5</sup>; 178.5°<sup>6,7,8</sup>)). In konz. Schwefelsäure orangerot mit intensiver gelbroter Fluorescenz.



### Dibenzanthronyl-(5.5') und Dibenzanthronyl-(4.4').

6 g 5-Chlor-benzanthron, 25 ccm Nitrobenzol und 3 g Kupferpulver wurden zum Sieden erhitzt. Nach 1 Stde. begann das Kondensationsprodukt auszufallen; nach weiteren 4 Stdn. wurde abfiltriert. Aus Chlorbenzol dunkelgelbe Krystalle vom Schmp. 351°; in konz. Schwefelsäure karminrot.



Das isomere Dibenzanthronyl-(4.4')<sup>8</sup> schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Pseudocumol bei 371° (Zers.). Das zu seiner Darstellung angewendete 4-Chlor-benzanthron wurde aus 4-Amino-benzanthron erhalten und stimmte in seinen Eigenschaften mit den Angaben von Bradley und Jadhav<sup>9</sup> überein; Schmp. 146–147°.

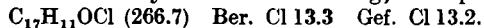
### 8-Chlor-1.9-benz-anthron-(10).

46 g 4-Chlor-anthron-(9) wurden in 300 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dann 23 ccm Wasser hinzugefügt. Langsam wurde bei 80–85° eine Mischung aus 45 ccm Glycerin und 52 ccm Wasser eingetragen und innerhalb 3 Stdn. allmählich auf 102–104° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf etwa 80° wurde in 2250 ccm Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde mit Aceton extrahiert, der Rückstand nach dem Vertreiben des Acetons sublimiert und aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Krystalle, die bei 160–162° schmolzen (analysiert).

Wie gefunden wurde (s. o.), schmilzt das reine 8-Chlor-benzanthron bei 174.5°. Aus dem Misch-Schmelzpunkt, der Analyse und dem oxydativen Abbau zur 8-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) folgt jedoch, daß das Produkt vom Schmp. 160–162° ein genügend reines 8-Chlor-benzanthron darstellt (Lit. 174°<sup>6</sup>; 149.5°<sup>9</sup>)). 1.6 g 8-Chlor-benzanthron (vom Schmp. 174.5° und 160–162°) wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und bei 60° 6.4 g Chromtrioxyd, gelöst in 10 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser, langsam zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung wurde mit Wasser verdünnt und der Niederschlag aus Essigester umkristallisiert. Helle gelbe Nadeln der 8-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1), die bei 243–244° schmolzen (Lit. 228–232°<sup>11</sup>); 244°<sup>6</sup>); 249 bis 250°, korrig.<sup>12</sup>). Misch-Schmp.<sup>13</sup> der Säure und des Methylesters (125°) unverändert.

### 2-Chlor-1.9-benz-anthron-(10).

2-Chlor-1-benzoyl-naphthalin: 20 g 1-Benzoyl-naphthylamin-(2) wurden in 200 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und während 1½ Stdn. bei guter Kühlung 6 g Natriumnitrit eingebracht. Hierauf wurde die Diazoniumsalz-Lösung vorsichtig auf 520 g Eis gegossen. Diese Lösung wurde in eine kalte Lösung von 20 g Kupfer(I)-chlorid in 200 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Nach 1-stdg. Röhren wurde noch auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgeschiedene Chlorketon wurde bei 14 Torr destilliert und die Fraktion vom Sdp.<sub>14</sub> 245–255° aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 12 g; Schmp. 119–120°.



2-Chlor-1-benzoyl-naphthalin wurde bei 120° in die zehnfache Menge geschmolzenes Natrium-Aluminiumchlorid (1 : 5) eingetragen. Unter Einleiten von Sauerstoff wurde auf 150° erhitzt und dabei einige Zeit gehalten. Das Kondensationsprodukt wurde mit Aceton extrahiert und der Rückstand nach dem Abdampfen des Acetons i. Vak. sublimiert. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Chlorbenzol lag der Schmp. des anstelle des erwarteten 4-Chlor-benzanthrons entstandenen 2-Chlor-benzanthrons bei 194.5° (Lit. 193–194°, 204–205°<sup>14</sup>)).

<sup>11)</sup> R. S. Cahn, W. O. Jones u. J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. London 1933, 444.

<sup>12)</sup> T. Maki u. Y. Nagai, C. 1936 I, 4905.

<sup>13)</sup> Die 8-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) wurde aus 8-Chlor-1-cyan-anthrachinon erhalten (H. Waldmann u. R. Stengl, s. vorgehende Mitteil., B. 88, 167 [1950]).

<sup>14)</sup> A. Lüttringhaus u. H. Neresheimer, A. 473, 259 [1929].

Zur weiteren Charakterisierung wurde das 2-Chlor-benzanthron mit *p*-Toluol-sulfamid umgesetzt und das hellgelbe 2-[*p*-Toluol-sulfamido]-benzanthron vom Schmp. 248–250° (analysiert) durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure in das bekannte 2-Amino-1,9-benz-anthron-(10) übergeführt.

### 2-Chlor-1-cyan-naphthalin.

Diese Verbindung sollte gleichfalls der Synthese des 4-Chlor-benzanthrons dienen, erwies sich aber als dafür untauglich. 2-Chlor-1-nitro-naphthalin wurde mit Eisen und Essigsäure zum 2-Chlor-naphthylamin-(1) reduziert (Schmp. 59–60°; Lit. 56°). 10 g dieser Verbindung wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 14 ccm konz. Salzsäure als Hydrochlorid wieder ausgefällt. Unter Kühlung wurde mit einer konz. Lösung von 4.3 g Natriumnitrit diazotiert, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand. Diese wurde in eine wäßr. Lösung von 27 g Kaliumcyanid und 24 g Kupfersulfat allmählich eingetragen. Dann wurde noch auf dem Wasserbade erwärmt und der Rückstand mit verd. Salzsäure ausgekocht. Nach der Destillation i. Vak. aus Methanol Krystalle vom Schmp. 98–99°.



## 32. Hans Waldmann und Ernst Ulsperger: Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf mehrkernige Polyoxychinone\*).

[Aus dem ehemaligen Institut für Organische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.]

(Eingegangen am 17. November 1949.)

Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf 2,3-Dimethyl-chinizarin wurde kein *ana*-Chinon gebildet, sondern 1,4-Dichlor-2,3-dimethyl-anthrachinon. Das *ana*-Chinon konnte aber durch Synthese aus Dimethyl-maleinsäureanhydrid und 4-Chlor-1-oxy-naphthalin erhalten werden.

Das 1,4-Dioxy-2,3-benzo-anthrachinon gab beim Kochen mit Thionylchlorid 1-Chlor-4-oxy-2,3-benzo-anthrachinon. Mehrere Naphthazarin-Abkömmlinge wurden synthetisiert.

Beim Kochen einer Lösung von Chinizarin in Thionylchlorid entsteht 9-Chlor-4-oxy-anthrachinon-(1,10)<sup>1)</sup>. Die Struktur dieser Verbindung wurde von dem einen von uns<sup>2)</sup> durch ihre Synthese aus Maleinsäureanhydrid und 4-Chlor-1-oxy-naphthalin in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze gesichert.

Durch energischere Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinizarin erhielt K. Zahn<sup>3)</sup> 2,4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon. Während 2-Methyl-chinizarin mit Thionylchlorid eines von zwei möglichen *ana*-Chinonen gibt<sup>2)</sup>, ist dies beim 2,3-Dimethyl-chinizarin nicht mehr der Fall. Bei diesem werden vielmehr beide OH-Gruppen durch Chlor ersetzt und es entsteht 1,4-Dichlor-2,3-di-

\* ) Der größte Teil aller Unterlagen zu diesem Thema ging durch äußere Umstände in Prag 1945 verloren. Von den untersuchten Oxynaphthochinonen kann lediglich über die Darstellung einiger Naphthazarin-Derivate berichtet werden.

<sup>1)</sup> A. Green, Journ. chem. Soc. London 1926, 1428.

<sup>2)</sup> H. Waldmann u. H. Poppe, A. 527, 190 [1937].

<sup>3)</sup> B. 67, 2063 [1934].