

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)¹⁾. Die Struktur dieser Verbindung wurde von dem einen von uns²⁾ 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. Zahn³⁾ 2,4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon. Während 2-Methyl-chinizarin mit Thionylchlorid eines von zwei möglichen *ana*-Chinonen gibt²⁾, 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.

¹⁾ A. Green, Journ. chem. Soc. London 1926, 1428.

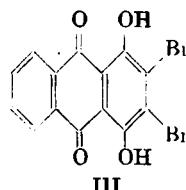
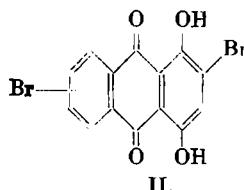
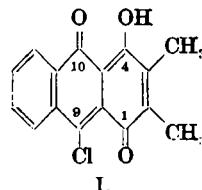
²⁾ H. Waldmann u. H. Poppe, A. 527, 190 [1937].

³⁾ B. 67, 2063 [1934].

methyl-anthrachinon. Das *ana*-Chinon I, 9-Chlor-4-oxy-2,3-dimethyl-anthrachinon-(1,10), konnte aber synthetisch aus Dimethyl-maleinsäureanhydrid und 4-Chlor-1-oxy-naphthalin erhalten werden.

Auch das 2,3-Dibrom-chinizarin gab mit Thionylchlorid kein *ana*-Chinon; das 9-Chlor-4-oxy-2,3-dibrom-anthrachinon-(1,10) war aber durch Synthese aus Dibrom-maleinsäureanhydrid und 4-Chlor-1-oxy-naphthalin zugänglich. In der Literatur finden sich über das 2,3-Dibrom-chinizarin widersprechende Angaben. Bei der bisher geübten direkten Bromierung von Chinizarin⁴⁾ dürfte wohl ein heteronuclear substituiertes Dibrom-chinizarin (II) gebildet werden. Aus diesem Grunde wurde das 2,3-Dibrom-chinizarin (III) eindeutig aus Dibrom-maleinsäureanhydrid und Naphthohydrochinon in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze synthetisiert.

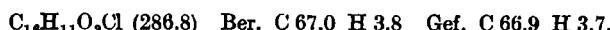
Das 1,4-Dioxy-2,3-benzo-anthrachinon gab mit Thionylchlorid beim Kochen ebenfalls kein *ana*-Chinon, sondern 4-Chlor-1-oxy-2,3-benzo-anthrachinon.



Im 1,4-Dioxy-2,3-benzo-anthrachinon lassen sich nach den Angaben von S. Gabriel und E. Leupold⁵⁾ durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Gefäß beide OH-Gruppen durch Chlor ersetzen. Das Arbeiten unter Druck ließ sich durch Kochen in Nitrobenzol vermeiden. Man erhält auf diese Weise das 1,4-Dichlor-2,3-benzo-anthrachinon völlig rein und in guter Ausbeute in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ch. Marschalk und Ch. Stumm⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

9-Chlor-4-oxy-2,3-dimethyl-anthrachinon-(1,10): In eine Schmelze aus 63 g Aluminiumchlorid und 12 g Kochsalz wurde ein Gemisch aus 6.4 g Dimethyl-maleinsäureanhydrid und 7 g 4-Chlor-1-oxy-naphthalin innerhalb 15 Min. bei 180° eingetragen; dann wurde noch 15 Min. bei 210–220° (Außentemp.) gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Schmelze fest. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Salzsäure wurde das Kondensationsprodukt I mit Benzol ausgezogen, das Benzol verdampft und der ziegelrote Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Feine rote Nadeln, die bei 226° schmolzen.



⁴⁾ C. Liebermann u. C. N. Riiber, B. 33, 1658 [1900]; O. Dimroth, E. Schultze u. F. Heinze, B. 54, 3045 [1921]; K. Brass u. K. Heide, B. 57, 113 [1924]; vergl. Amer. Pat. 2181046 (C. 1940 I, 2713).

⁵⁾ B. 31, 1272 [1898].

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 15, 418 [1948]; vergl. E. Ulsperger, Dissertat. Deutsche Universität, Prag, 1937.

0.2 g des *ana*-Chinons I wurden heiß in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und beim Abkühlen fein verteilt abgeschieden. Dann wurde mit 0.4 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei allmählich alles sich löste. Daraus krystallisierte schließlich das 2.3-Dimethyl-chinizarin-diacetat; Schmp. und Misch-Schmp. 228°.

1.4-Dichlor-2.3-dimethyl-anthrachinon: 2 g 2.3-Dimethyl-chinizarin wurden mit 9 ccm Thionylchlorid 8–10 Stdn. gekocht. Dann ließ man das Thionylchlorid abdunsten. Aus Eisessig glänzende, bräunliche Nadeln vom Schmp. 235°.



Das 2.3-Dimethyl-chinizarin gewinnt man am einfachsten nach den Angaben von Ch. Marschalk⁷⁾. Von uns wurde es durch Synthese gewonnen, einmal aus Phthalsäureanhydrid und 2.3-Dimethyl-hydrochinon und ferner aus Dimethyl-maleinsäureanhydrid und Naphthohydrochinon in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze.

1.5 g Phthalsäureanhydrid und 1.4 g 2.3-Dimethyl-hydrochinon wurden in eine Schmelze von 15 g Aluminiumchlorid und 3 g Kochsalz bei 150° innerhalb 20 Min. eingetragen; dann wurde noch 1 Stde. bei 200–210° weitergeführt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Salzsäure aus Xylol dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 253°; Ausb. fast quantitativ.

Oder es wurden 1.6 g 1.4-Dioxy-naphthalin und 1.3 g Dimethyl-maleinsäureanhydrid in gleicher Weise kondensiert und aufgearbeitet, wie vorstehend beschrieben; Schmp. und Misch-Schmp. 253°.

4-Chlor-1-oxy-2.3-benzo-anthrachinon: 1.2 g 1.4-Dioxy-2.3-benzo-anthrachinon wurden mit 12 ccm Thionylchlorid 8–10 Stdn. gekocht. Nach dem Abdunsten des Thionylchlorids und Umkrystallisieren des Rückstands aus Xylol erhielt man gelbe Nadeln vom Schmp. 299°. Die Verbindung ist identisch mit dem Kondensationsprodukt aus Phthalsäureanhydrid und 4-Chlor-1-oxy-naphthalin in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze.

In einer Schmelze aus 74 g Aluminiumchlorid und 15 g Kochsalz trägt man unter Röhren nach und nach ein Gemisch aus 7.4 g Phthalsäureanhydrid und 9 g 4-Chlor-1-oxy-naphthalin bei 150° ein. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 210° wird mit Salzsäure zersetzt und der Rückstand aus Xylol umkrystallisiert. Ausb. 90%; Schmp. und Misch-Schmp. 299° (Lit. 295°⁸⁾, 307°⁸⁾).

1.4-Dichlor-2.3-benzo-anthrachinon: 1.4-Dioxy-2.3-benzo-anthrachinon wird in der siebenfachen Menge Nitrobenzol gelöst und mit Phosphorpentachlorid im Mengenverhältnis 3 : 5 versetzt. Man kocht bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Beim Erkalten krystallisieren gelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 254°, wie in der Literatur^{5,8)} angegeben.

Bei der Oxydation dieser Dichlorverbindung mit Kaliumpermanganat i. Ggw. von Schwefelsäure oder mit Salpetersäure (d 1.1) bei 215–220° wird 1.4-Dichlor-anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3) erhalten. Aus Essigsäureanhydrid krystallisiert das Anhydrid in gelben Krystallen vom Schmp. 348°.



Das 1.4-Dioxy-2.3-benzo-anthrachinon wurde durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid (74 g) und 1.4-Dioxy-naphthalin (80 g) mittels Borsäure (150 g) bei 200° (1 Stde.) gewonnen. Nach dem Auskochen mit Wasser, Salzsäure und Natriumcarbonat-Lösung lag die Verbindung in vorzüglicher Ausbeute (93 g) vor.

2.3-Dibrom-chinizarin (III): 2.8 g Dibrom-maleinsäureanhydrid und 1.6 g 1.4-Dioxy-naphthalin wurden bei 180° innerhalb 5 Min. in eine Schmelze von 15 g Aluminiumchlorid und 3 g Kochsalz eingetragen. Dann wurde noch 20 Min. unter Röhren auf 220° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure wurde der Rückstand mit Benzol ausgezogen; daraus metallisch glänzende, rote Nadeln vom Schmp. 255° (Lit. 252 bis 253°⁴⁾).



⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1545 [1936].

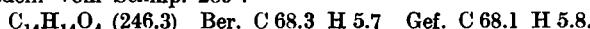
⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 226230; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 582 [1910/1912].

Das Diacetat bildete hellgelbe Nadeln aus Butanol und schmolz bei 256° (nach Dimroth, Schultze, Heinze 270–271°, nach Brass, Heide 242°⁴).



Tetramethyl-naphthazarin: Äquimolekulare Mengen Dimethyl-maleinsäure-anhydrid und 2.3-Dimethyl-hydrochinon wurden in eine Schmelze aus Aluminiumchlorid (10-fache Menge des Säureanhydrids) und Kochsalz (5 : 1) bei 180° eingetragen. Die dunkelrote Schmelze wurde noch 20 Min. bei 200–220° gerührt. Nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure wurde das Kondensationsprodukt mit Benzol extrahiert, das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand i. Vak. sublimiert oder direkt umkristallisiert.

Das Tetramethyl-naphthazarin ist in Eisessig ziemlich schwer löslich; daraus dunkelrote Nadeln vom Schmp. 289°.



Das Diacetat bildet aus Alkohol feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 200° (analysiert).

Völlig analog wurden die folgenden Naphthazarin-Derivate bereitet.

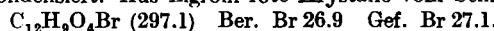
Chlor-2.3-dimethyl-naphthazarin wurde dargestellt aus Chlor-maleinsäure-anhydrid und 1.4-Dioxy-2.3-dimethyl-benzol und aus Dimethyl-maleinsäureanhydrid und Chlor-hydrochinon (aus Alkohol metallisch glänzende, rote Schuppen, die bei 154.5° schmolzen),



ferner aus 2.3-Dimethyl-naphthodichinon-(1.4; 5.8) (Schmp. 156°; analysiert) in Eisessig mit Chlorwasserstoff.

Das Diacetat krystallisierte aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 206° (analysiert).

Brom-2.3-dimethyl-naphthazarin: Brom-maleinsäureanhydrid wurde mit 2.3-Dimethyl-hydrochinon und Dimethyl-maleinsäureanhydrid mit Brom-hydrochinon kondensiert. Aus Ligroin rote Krystalle vom Schmp. 152°.



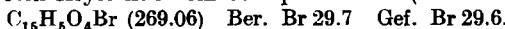
Die hellgelben Nadeln des Diacetats schmolzen bei 188.5°. Leicht löslich in Alkohol (analysiert).

2.3-Dichlor-naphthazarin entstand durch Kondensation von Dichlor-maleinsäureanhydrid mit Hydrochinon und von Maleinsäureanhydrid mit 2.3-Dichlor-hydrochinon. Aus Alkohol rotbraune, metallisch glänzende Schuppen vom Schmp. 195°.



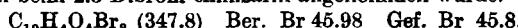
Diacetat: Schmp. 230°; sehr schwer löslich in Alkohol (analysiert).

Brom-naphthazarin: Aus Brom-maleinsäureanhydrid und Hydrochinon und aus Maleinsäureanhydrid und Brom-hydrochinon (die Schmelze darf im letzteren Falle nicht über 200° erhitzt werden; die Ausbeute ist gering). Krystallisiert aus Eisessig in dunkelroten Krystallen vom Schmp. 172–173° (Lit. 188–189°, 163°⁹).



Der Schmp. des Diacetats lag bei 191° (analysiert) (Lit. 191–192°⁹).

2.3-Dibrom-naphthazarin: Aus Dibrom-maleinsäureanhydrid und Hydrochinon. Aus Eisessig dunkelrote Plättchen vom Schmp. 216.5°. Das in der Literatur als 2.3-Dibrom-naphthazarin beschriebene Produkt, das durch direkte Bromierung von Naphthazarin gewonnen wurde, zeigt den viel höheren Schmp. von 258°^{9, 10}. Wahrscheinlich handelt es sich dort um ein heteronuclear substituiertes Dibromnaphthazarin, wie dies oben auch beim 2.3-Dibrom-chinizarin angenommen wurde.



Schmp. des Diacetats 243° (analysiert) (Lit. 200–201°⁹).

⁹) A. S. Wheeler u. V. C. Edwards, Journ. Amer. chem. Soc. **89**, 2464 [1917]; L. Brüll u. P. Girotti, Ann. Chim. applicata **26**, 19 [1936].

¹⁰) A. S. Wheeler u. B. C. Carson, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2825 [1927]; K. Brass, R. Pfluger u. K. Honsberg, B. **69**, 80 [1936].