

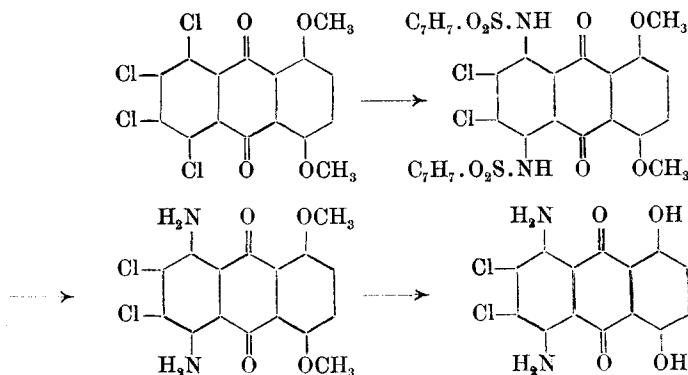
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
Prag

Über Aminoanthrachinonfarbstoffe, die sich vom Tetrachlorchinizarin ableiten

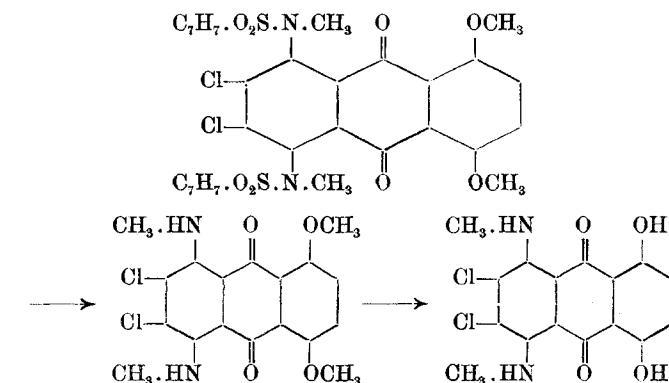
Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 14. Dezember 1936)

In einer vorhergehenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die α -ständigen Chloratome des 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarins leicht gegen basische Reste ausgetauscht werden. Beim Austausch gegen Amino-Gruppen wurde der eindeutige Weg über die p-Toluolsulfamid-Methode gewählt. Mit dem 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin selbst wurden keine Ergebnisse erzielt, weshalb sein Dimethyläther mit p-Toluolsulfamid zum 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichlor-anthrachinon umgesetzt wurde. Durch Verseifen des Sulfamido-Körpers mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-6,7-dichlor-anthrachinon. Beim Verseifen der beiden Methoxyl-Gruppen resultiert schließlich das 5,8-Diamino-6,7-dichlor-chinizarin.



Vor kurzem wurden im F. P. 780030¹⁾ N-substituierte Aminoanthrachinonfarbstoffe beschrieben, die man dadurch erhält, daß man auf Leuko-1,4-diaminoanthrachinone primäre Amine einwirken läßt und erforderlichenfalls oxydiert. Z. B. entsteht aus Leuko-1,4-diamino-5,8-dioxy-anthrachinon und Methylamin nach dem Oxydieren 1,4-Dimonomethylamino-5,8-dioxy-anthrachinon. Nach den Angaben des E.P. 316989²⁾ gelangt man zur gleichen Verbindung aus Leuko-1,4,5,8-tetraoxanthrachinon und Methylamin und anschließender Oxydation mit Nitrobenzol. Den Dimethyläther dieses Farbstoffes und ihn selbst erhält man ebenfalls aus dem in einer früheren Mitteilung³⁾ beschriebenen 1,4-Dimethoxy-5,8-dichlor-anthrachinon durch Umsatz mit N-Methyl-p-toluolsulfamid und Abspaltung der Sulfosäurereste im entstandenen 1,4-Dimethoxy-5,8-di-(N-methyl-p-toluolsulfamido)-anthrachinon. Der resultierende 5,8-Bis-methylamino-chinizarin-dimethyläther liefert schließlich beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure 5,8-Bis-methylamino-chinizarin. In fast quantitativer Ausbeute gelangt man zum gleichen Körper durch Methylieren des 5,8-Di-p-toluolsulfamido-chinizarindimethyläthers³⁾ mit p-Toluolsulfosäuremethylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Zu ganz analogen Verbindungen kommt man, wenn das oben erwähnte 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichlor-



¹⁾ Chem. Zentralbl. 1935, II, 2451.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1929, II, 2829, F. P. 673484; Chem. Zentralbl. 1930, II, 2696.

³⁾ Dies, Journ. 130, 92 (1931).

anthrachinon in gleicher Weise am Stickstoff methyliert und über den 5,8-Bis-methylamino-6,7-dichlor-chinizarindimethyläther zum Chinizarin verseift.

Beschreibung der Versuche

1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichlor-anthrachinon

19 g 1,4-Dimethoxy-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon werden mit 24 g p-Toluolsulfamid und 10,8 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat verrieben und mit 120 ccm destilliertem Nitrobenzol und 0,6 g Kupferacetat im Ölbad auf 200—210° erhitzt. Nach 4 Stunden wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit wenig Alkohol verrieben, um noch anhaftendes Nitrobenzol zu entfernen, abermals filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus Dichlorbenzol braunrote Krystalle, die unter Zersetzung bei 255° schmelzen. Die Ausbeute an rohem Toluolsulfamidoderivat beträgt 82% d. Th. Es löst sich in konz. Schwefelsäure unter Verseifung zum Diamino-dichlor-dimethoxy-anthrachinon mit blauer Farbe. In Lauge löslich mit braunstichig-gelber Farbe.

0,0431 g Subst.: 1,57 ccm N (22°, 730 mm). — 0,2387 g Subst.: 0,1599 g BaSO₄.

C₂₀H₂₄O₈N₂Cl₂S₂ Ber. N 4,15 S 9,48 Gef. N 4,05 S 9,20

1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-6,7-dichlor-anthrachinon

10 g Toluolsulfamidoderivat werden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die blaue Lösung lässt man $\frac{3}{4}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt sodann in Wasser und filtriert. Das ausgeschiedene Diamino-dichlor-dimethoxy-anthrachinon wird mit Wasser gründlich ausgewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute beträgt 99% d. Th. Zur Analyse wird das Produkt aus Eisessig umkrystallisiert, in dem es mit blauer Farbe leicht löslich ist. Schwarzviolette Nadeln mit intensiv rotbraunem Oberflächen glanz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau. Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa 290°.

0,0375 g Subst.: 2,55 ccm N (20°, 730 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂Cl₂ Ber. N 7,63 Gef. N 7,60

5,8-Diamino-6,7-dichlor-chinizarin

5 g 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-6,7-dichlor-anthrachinon werden in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst und im Ölbad 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die zuerst blaue Lösung färbt sich nach einiger Zeit rotviolett. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser aus und filtriert vom violetten Niederschlag ab. Das Chinizarin ist gut löslich in heißem Nitrobenzol und krystallisiert daraus in glänzenden braunvioletten Krystallen. Das 5,8-Diamino-6,7-dichlor-chinizarin zersetzt sich bei 285°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettstichig-blauer Farbe, die auf Zusatz von Borsäure grünstichig-blau wird. In alkoholischer Lauge löslich mit blauer Farbe. In Eisessig schwer löslich mit blauvioletter Farbe, in der Kälte mit blauer Farbe.

5,264 mg Subst.: 9,614 mg CO₂, 1,143 mg H₂O. — 0,0353 g Subst.: 2,59 ccm N (23°, 738 mm).

C ₁₄ H ₈ O ₄ N ₂ Cl ₂	Ber. C 49,60	H 2,36	N 8,25
	Gef. „ 49,81	„ 2,41	„ 8,21

5,8-Bis-methylamino-chinizarindimethyläther

Durch Verseifen von 1 g 5,8-Di-(N-methyl-p-toluolsulfamido)-chinizarindimethyläther mit 5 g konz. Schwefelsäure. Die intensiv blaue Lösung wird nach $\frac{3}{4}$ -ständigem Stehen in Wasser gegossen. Man schüttelt mit Chloroform aus, läßt die blaue Lösung abdunsten und krystallisiert aus Eisessig um. Glänzende rotviolette Krystalle. Das 1,4-Dimethoxy-5,8-dimonomethylamino-anthrachinon löst sich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure mit blauer Farbe, die Salzsäurelösung geht auf Zusatz von Wasser in hellrot über. Schmelzpunkt u. Zers. bei 300°.

0,0274 g Subst.: 2,11 ccm N (24°, 740 mm).

C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₂	Ber. N 8,56	Gef. N 8,61
---	-------------	-------------

5,8-Bis-methylamino-chinizarin

Beim Erhitzen von 1 g 1,4-Dimethoxy-5,8-dimonomethylamino-anthrachinon mit 1 g Borsäure in 5 g konz. Schwefelsäure durch 2 Stunden auf 120°. Die anfangs blaue Lösung geht in rotviolett über. Es wird in Wasser gegossen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Aus der blaugrünen Lösung scheiden sich glänzende, rotviolette Krystalle aus. Schmelzpunkt über 310°. Konz. Schwefelsäure löst blauviolett, auf Zusatz von Borsäure blau mit brauner Fluorescenz.

¹⁾ Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen bei 238°. N. Fodor, Diss. Prag 1935.

5,297 mg Subst.: 12,495 mg CO₂, 2,220 mg H₂O. — 2,82 mg Subst.: 0,232 ccm N (26°, 760 mm).

C₁₆H₁₄O₄N₂ Ber. C 64,42 H 4,69 N 9,4
 Gef. „ 64,32 „ 4,67 „ 9,5

5,8-Di-(N-methyl-p-toluolsulfamido)-6,7-dichlor-chinizarindimethyläther

Läßt man auf 2,5 g 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichlor-anthrachinon 1,8 g p-Toluolsulfosäuremethylester in 25 ccm o-Dichlorbenzol unter Zusatz von 1 g Kaliumcarbonat 3 Stunden bei 170—180° einwirken, so erhält man 1,9 g am N-methyliertes Produkt. Aus Eisessig gelbe Krystalle vom Zersetzungspunkt 245°.

0,0275 g Subst.: 0,99 ccm N (24°, 756 mm).

C₃₂H₂₈O₈N₂Cl₂S₂ Ber. N 3,98 Gef. N 4,13

5,8-Bis-methylamino-6,7-dichlor-chinizarin-dimethyläther

Vorstehendes N-Methyltoluolsulfamido-Derivat wird von konz. Schwefelsäure rotviolett gelöst und geht dabei in das 1,4-Dimethoxy-5,8-dimonomethylamino-6,7-dichlor-anthrachinon über. Man gießt in Wasser und schüttelt die gelbrote Lösung mit Chloroform aus. Läßt den violetten Choroform-Auszug ein-dunsten und krystallisiert aus Eisessig um. Dunkelgrünlich glänzende Nadeln, die zerdrückt violett sind. Zersetzt sich bei 186°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure violett, in verdünnter Schwefelsäure gelbrot.

4,710 mg Subst.: 9,430 mg CO₂, 1,700 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₄N₂Cl₂ Ber. C 54,68 H 4,05 Gef. C 54,61 H 4,04

5,8-Bis-methylamino-6,7-dichlor-chinizarin

1 g 1,4-Dimethoxy-5,8-bis-methylamino-6,7-dichlor-anthrachinon wird in 10 g konz. Schwefelsäure gelöst und im Ölbad 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die zuerst violette Lösung geht in violettblau-rot über. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und filtriert die blauen Flocken ab. Aus Eisessig glänzende, beinahe schwarze Krystalle vom Zersp. 249°. Wäßrige Alkalien lösen in der Hitze mit blauer Farbe, konz. Schwefelsäure löst eosinrot. Auf Zusatz von Borsäure rotviolett mit rotbrauner Fluorescenz.

0,0341 g Subst.: 0,0652 g CO₂, 0,0102 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄N₂Cl₂ Ber. C 52,31 H 3,26 Gef. C 52,14 H 3,30