

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
Prag

**Über 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin
mit einem Anhang über
5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon**

Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 14. Dezember 1936)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die Synthese einiger Halogenchinizarine aus Halogenphthalsäuren und Hydrochinon in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze gezeigt. In dieser Arbeit soll die Synthese des 5,6,7,8-Tetrachlor-chinizarins aus Tetrachlor-phthalsäureanhydrid und Hydrochinon beschrieben werden. Henny Hövermann²⁾ hat durch Verschmelzen von Tetrachlor-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und Borsäure (Dioxy-benzoyl)-tetrachlor-benzoësäure dargestellt und durch weiteres Erhitzen der gepulverten Schmelze, oder der aus ihr gewonnenen Ketosäure, mit konz. Schwefelsäure 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin vom Schmelzpunkt „über 270°“ in 20%iger Ausbeute erhalten. Der Schmelzpunkt liegt aber, wie gefunden wurde, bei 247°. Viel einfacher und mit sehr guter Ausbeute gelingt die Darstellung des Tetrachlorchinizarins in einem Arbeitsgang in der Natrium-Aluminiumchloridschmelze. Man kondensiert zunächst Tetrachlor-phthalsäureanhydrid und Hydrochinon bei niedriger Temperatur (155°) während 1½ Stunden und erhitzt sodann in der zweiten Phase der Reaktion 1 Stunde lang auf 215°. Unterbricht man die Reaktion nach Ablauf der ersten Phase und zersetzt die Schmelze, so erhält man 2,5 - Dioxy - 3',4',5',6' - tetrachlor - benzophenon - 2' - carbonsäure.

¹⁾ Dies. Journ. (2) 126, 250 (1930).

²⁾ Ber. 49, 1210 (1914).

Diese Ketosäure kann dann z. B. mit konz. Schwefelsäure ringgeschlossen werden. Ergiebiger und einfacher ist es aber, durch Steigern der Reaktionstemperatur der Schmelze in einem Arbeitsgang die Ketosäure zum 5,6,7,8-Tetrachlor-chinizarin zu kondensieren.

Nach der Methode von Dimroth¹⁾ wird das Tetrachlor-chinizarin mit Bleitetraacetat zu 5,6,7,8-Tetrachlor-1,4,9,10-anthradichinon dehydriert, das mit konz. Schwefelsäure durch Aufnahme von Wasser 5,6,7,8-Tetrachlor-purpurin, mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure dessen Triacetat gibt.

Das Tetrachlorchinizarin und sein Dimethyläther tauschen mit Anilin und Toluidin die α -ständigen Chloratome gegen den Anilino- bzw. Toluido-Rest aus. Auf diese Weise wurde 5,8-Dianilino-6,7-dichlor-chinizarin, 5,8-Ditoluido-6,7-dichlor-chinizarin und das 1,4-Dimethoxy-5,8-dianilino-6,7-dichlor-anthrachinon dargestellt. Läßt man Anilin auf Hydro-tetrachlor-chinizarin einwirken, so reagieren nicht die α -ständigen Chloratome, sondern die Anilino-Reste treten in die 1- und 4-Stellung²⁾ unter Bildung von 1,4-Dianilino-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon ein.

Anhang

Über 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon

Graebe und Peter³⁾ versuchten vergeblich, die durch Kondensation von Tetrachlor-phthalsäureanhydrid und Naphthalin mittels Aluminiumchlorid gebildete α -Naphthoyl-tetrachlor-benzoësäure in Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon überzuführen. Diese Absicht konnte vor kurzem verwirklicht werden⁴⁾. Bessere Resultate erhält man, wenn man die Ketosäure in Nitrobenzol mit Phosphorpentoxyd erhitzt. Nachdem so eine größere Menge Tetrachlor-naphthantrachinons leicht zugänglich geworden war, wurde versucht, die beiden α -ständigen Chloratome nach der Toluolsulfamidmethode durch Amino-Gruppen⁵⁾ zu ersetzen. Das gebildete 5,8-Diamino-6,7-dichlor-

¹⁾ Ber. 53, 481 (1920).

²⁾ K. Zahn u. P. Ochwat, Ann. Chem. 462, 72 (1928).

³⁾ Ann. Chem. 340, 249 (1905).

⁴⁾ H. Waldmann, dies. Journ. (2) 127, 201 (1930).

⁵⁾ Die beiden Chloratome werden ebenfalls leicht gegen andere basische Reste ausgetauscht. Mit Toluidin z. B. entsteht das in dunkel-

1,2 - benzanthrachinon gibt bei der Kondensation „mit sich selbst“¹⁾ ein Dibenzo-diamino-dichlor-indanthren, das aus olivbrauner Küpe die Faser grün färbt.

Beschreibung der Versuche

2,5-Dioxy-3',4',5',6'-tetrachlor-benzophenon-2'-carbonsäure

In eine Schmelze von 300 g Aluminiumchlorid und 60 g Kochsalz wird ein Gemisch von 48 g Tetrachlorphthalsäure-anhydrid und 25 g Hydrochinon unter Rühren allmählich eingesetzt. Die Temperatur hält man auf 130—135° und steigert sie nach dem Eintragen auf 150—155°. Nach 1½ Stunden wird die rotbraune Schmelze ausgegossen und mit Eis und Salzsäure zunächst in der Kälte und dann in der Hitze zerstetzt. Dabei scheidet sich die orangegelbe Ketosäure krystallisch ab. Sie wird abgesaugt, mit viel heißem Wasser gewaschen und aus Xylool oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Citronengelbe Krystalle vom Schmp. 231°. Ausbeute 82%.

0,1128 g Subst.: 0,1616 g AgCl.

C₁₄H₆O₅Cl₄ Ber. Cl 35,86 Gef. Cl 35,58

5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin

Es wird wie oben bei der Kondensation zur Ketosäure angegeben verfahren. Nach 1½ Stunden wird die Temperatur langsam auf 210—215° gesteigert und unter ständigem Rühren 1 Stunde lang gehalten. Die dunkelpurpurrote Schmelze wird ausgegossen und zerstetzt. Das Rohprodukt schmilzt bei 242°. Ausbeute fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Xylool erhält man schöne rote Krystalle, die bei 247° schmelzen. In verdünnter Kalilauge intensiv blau. Die Lösung in konz.

grünen Nadeln krystallisierende 5,8-Ditoluido-6,7-dichlor-1,2-benzanthrachinon. In einer früheren Arbeit [dies. Journ. (2) 131, 76 (1931)] wurde das 5,8-Ditoluido-1,2-benzanthrachinon beschrieben und sein Schmelzpunkt als über 310° liegend angegeben, während die Verbindung tatsächlich bei 205° bereits geschmolzen war. (Vgl. D.R.P. 533 496.) Zu folge der tief dunkelgrünen Farbe der Substanz war ihr Schmelzpunkt übersehen worden.

¹⁾ D.R.P. 158 287; Frdl. 331.

Schwefelsäure ist rot, auf Zusatz von Borsäure gelbstichig-rote Fluorescenz.

0,1958 g Subst.: 0,2956 g AgCl.

$C_{14}H_4O_4Cl_4$ Ber. Cl 37,55 Gef. Cl 37,55

1,4-Dimethoxy-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon

Man läßt auf 4 g Chinizarin in 50 g o-Dichlorbenzol 4,5 g p-Toluolsulfosäure-methylester unter Zusatz von 4,5 g Natriumcarbonat 7 Stunden bei 170° einwirken. Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand zur Entfernung kleiner Mengen nicht methylierten Produktes mit verdünnter Kalilauge in der Hitze ausgezogen. Aus o-Dichlorbenzol intensiv gelbe Krystalle, die bei 290° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

0,1732 g Subst.: 0,2443 g AgCl.

$C_{16}H_8O_4Cl_4$ Ber. Cl 34,97 Gef. Cl 34,89

5,6,7,8-Tetrachlor-purpurin

3,1 g Tetrachlorchinizarin werden nach der Methode von Dimroth mit 15 ccm Eisessig übergossen und 4 g Bleitetraacetat eingerührt. Nach 5 Minuten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei von hellbraunen Nadeln des 5,6,7,8-Tetrachlor-1,4,9,10-antradichinons. Aus Toluol glänzende bräunliche Krystalle. Schmelzpunkt unter Zersetzung 250° . Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Das Dichinon wird in konz. Schwefelsäure gelöst und nach einigem Stehen in Wasser gegossen. Das Tetrachlorpurpurin scheidet sich in roten Flocken aus. Aus Benzol rote Krystalle vom Schmp. 265° . In heißer Kalilauge löst es sich mit blauer Farbe. In konz. Schwefelsäure rot und wird auf Zusatz von Borsäure violettstichig.

4,592 mg Subst.: 7,170 mg CO_2 , 0,490 mg H_2O .

$C_{14}H_4O_4Cl_4$ Ber. C 42,63 H 1,01 Gef. C 42,58 H 1,19

Triacetylverbindung, dargestellt aus dem Dichinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure; fast weiße Nadelchen vom Schmp. 208° .

0,1061 g Subst.: 0,1166 g AgCl.

$C_{20}H_{10}O_8Cl_4$ Ber. Cl 27,30 Gef. Cl 27,18

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

2,5 g Tetrachlorchinizarin werden mit 12 g Anilin und 2 g Natriumacetat unter Rühren 6 Stunden auf 170—180° erhitzt. Noch warm wird mit Alkohol verrieben, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Ausbeute 90%. Löst sich in heißem Eisessig mit dunkelgrüner Farbe. Dunkelgrüne Krystalle vom Schmp. 270°. Alkoholische Kalilauge löst blau-grün, konz. Schwefelsäure rot.

0,0325 g Subst.: 1,61 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{26}H_{16}O_4N_2Cl_2$ Ber. N 5,70 Gef. N 5,58

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

Durch 6-stündiges Erhitzen von 1,3 g Tetrachlorchinizarin mit 7 g p-Toluidin und 1,3 g wasserfreiem Natriumacetat auf 170°. Die warme Reaktionsmasse wird mit Alkohol verdünnt, in der Kälte abgesaugt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Aus Toluol dunkelgrüne Krystalle. In alkoholischer Kalilauge blaugrün, in konz. Schwefelsäure dunkelrot. Schmp. 260°. Ausbeute 70%.

0,0408 g Subst.: 1,94 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{28}H_{20}O_4N_2Cl_2$ Ber. N 5,39 Gef. N 5,36

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

Aus 1,3 g 1,4-Dimethoxy-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon durch 6-stündiges Kochen mit 6 g frisch destilliertem Anilin und 1,3 g wasserfreiem Natriumacetat. Das durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Reaktionsprodukt krystallisiert aus Benzol, in dem es sich sehr leicht löst, in fast schwarzen, derben Krystallen vom Schmp. 265°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist schmutzig grün.

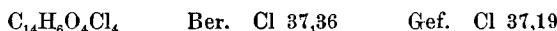
0,0387 g Subst.: 1,85 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{28}H_{20}O_4Cl_2N_2$ Ber. N 5,39 Gef. N 5,43

1,4-Dianilino-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon

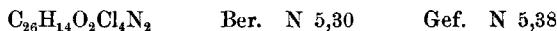
3,6 g 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin werden in 400 ccm Eisessig gelöst und mit 4 g Zinn und Salzsäuregas unter Sieden in das Hydroderivat übergeführt. Leicht löslich in Toluol mit orangefarbiger Farbe. Orangefarbige Nadeln vom Schmp. 254°.

In verdünnter Kalilauge eosinrot, beim Schütteln mit Luft blau.
In konz. Schwefelsäure löslich mit orangegelber Farbe.



Durch 3-stündiges Erhitzen von 6 g Hydro-tetrachlor-chinizarin mit 21 g Anilin und 3 g Borsäure auf 100°. Nach 1/2 Stunde tritt Farbumschlag nach Grünblau ein. Nach dem Aufoxydieren mit Luft wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das 1,4-Dianilino-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon aus Nitrobenzol umkristallisiert. Darin leicht löslich mit grüner Farbe. Tiefviolette Krystalle. Schmelzpunkt unter vorherigem Sintern bei 295°. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe.

0,0319 g Subst.: 1,51 ccm N (22°, 747 mm).



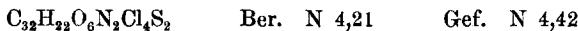
5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon

15 g α -Naphthoyl-tetrachlor-benzoësäure¹⁾ werden in 250 g Nitrobenzol gelöst und bei 150—160° 27 g Phosphorpentoxyd eingetragen. Nach 2-stündigem Rühren wird heiß filtriert. Beim Erkalten 9,2 g gelbe Nadeln vom Schmp. 254°. Die Verbindung ist in allen Eigenschaften identisch mit dem bereits beschriebenen 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon²⁾.

5,8-Diamino-6,7-dichlor-1,2-benzanthrachinon

5,6,7,8-Tetrachlor-naphthanthrachinon wurde zuerst mit p-Toluolsulfamid kondensiert und der Sulfamido-Körper zur Aminoverbindung verseift. 5,7 g Tetrachlor-naphthanthrachinon, 5,7 g p-Toluolsulfamid, 2,2 g Kaliumcarbonat und eine Spur Kupferacetat werden in 50 g Nitrobenzol 4 Stunden lang auf 210° erhitzt. Das Nitrobenzol wird mit Dampf abgeblasen und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Nadeln, die sich bei 245—246° zersetzen. Warme alkoholische Lauge löst mit orange-roter Farbe.

0,0582 g Subst.: 2,29 ccm N (25°, 740 mm).



¹⁾ Ann. Chem. 340, 249 (1905).

²⁾ H. Waldmann, dies. Journ. (2) 127, 201 (1930).

Dies Toluolsulfamid-Derivat wird von konz. Schwefelsäure rotbraun gelöst und geht dabei in das 5,8-Diamino-6,7-dichlor-naphthanthrachinon über. Die mit Wasser gefällten violetten Flocken krystallisieren aus Nitrobenzol in violetten Nadeln. Schmp. 276°. Schwer löslich in Toluol, leicht löslich in Nitrobenzol mit blauvioletter Farbe. In konz. Schwefelsäure rotbraun.

2,864 mg Subst.: 0,193 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Ber. N 7,85 Gef. N 7,65

Dibenzo-3,3'-dichlor-4,4'-diamino-1,2,1',2'-indanthren

2 g 5,8-Diamino-6,7-dichlor-1,2-benzanthrachinon, 20 g Naphthalin, 2,5 g geschmolzenes Natriumacetat und 0,25 g Kupferpulver werden mehrere Stunden bei 220° erhitzt. Das bläulich-grüne Reaktionsprodukt wird mit heißem Xylol ausgezogen bis das Filtrat farblos abläuft. Der dunkelgrüne Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und aus Chinolin, das mit grüner Farbe löst, umkrystallisiert. Konz. Schwefelsäure löst blaugrün; mit Wasser werden grüne Flocken gefällt. Aus olivbrauner Küpe wird die Faser grün gefärbt.

0,0315 g Subst.: 2,31 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{38}H_{18}O_4N_4Cl_2$ Ber. N 8,73 Gef. N 8,57