

440. Harry Raudnitz:
Über das 1-Oxy-2(3).10-dichlor-4.9-anthrachinon.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität, Prag.]
(Eingegangen am 27. September 1929.)

Veranlassung zu vorliegender Arbeit war die bereits mehrfach aufgeworfene Frage nach der Struktur des Chinizarins, das zufolge seiner Synthese aus Phthalsäure-anhydrid und Hydrochinon als 1.4-Dioxy-9.10-anthrachinon formuliert wurde, wie jedoch aus der Umsetzung mit *p*-Toluidin hervorgeht¹⁾, auch als 9.10-Dioxy-1.4-anthrachinon aufgefaßt werden kann. Zur Annahme einer reaktionsfähigen *ortho*-chinoiden Struktur kam Green²⁾ auf Grund der Einwirkung von siedendem Thionylchlorid auf Chinizarin, bei der Substitution einer in *meso*-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe durch Chlor erfolgte. Infolge der leichten Austauschbarkeit des Chloratoms erteilte Green dieser Substanz die Formel eines 10-Chlor-1-oxy-4.9-anthrachinons; denn durch 1-stdg. Behandlung dieser Verbindung mit konz. Schwefelsäure bei 100° wurde das Chloratom als Salzsäure eliminiert und Chinizarin in quantitativer Ausbeute gewonnen. Das gleiche Produkt resultierte bei der Behandlung mit wäßrigem Alkali, durch Erhitzen mit absol. Methyl- oder Äthylalkohol und mit Essigsäure unter Druck. Sowohl die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit der Chlorverbindung mit aromatischen Aminen unter Bildung einer Monoarylamino-monooxyverbindung, als auch die tiefrote Farbe der Substanz scheinen eine *ortho*-chinoide Formulierung zu rechtfertigen. Doch weder die von Dimroth und Faust³⁾ auf Grund der Bor-essigsäure-anhydrid-Reaktion wahrscheinlich gemachte Innerkomplexformel mit geteilten Valenzen, noch die Annahme einer isomeren Struktur⁴⁾, bei der die α -Hydroxyl-Wasserstoffe an die *meso*-Sauerstoffatome gebunden sind, läßt eine Beantwortung der Frage zu, warum bei der Einwirkung von Thionylchlorid nur eine der Carbonylgruppen des Chinizarins an der Reaktion beteiligt ist.

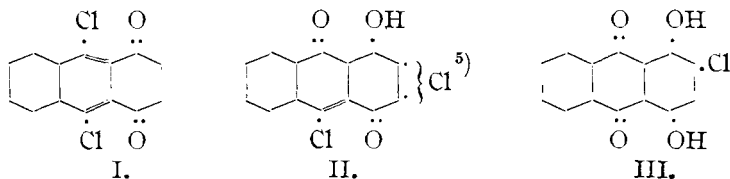
Es schien daher von Interesse, da nach Greens Angaben auch verlängerte Reaktionsdauer an dem Resultat nichts ändert, unter verschärften Bedingungen den Eintritt eines zweiten Chloratoms in das Chinizarin-Molekül zu erzwingen. Einige orientierende Versuche ergaben folgende Ergebnisse: Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinizarin unter Druck bis zu einer Temperatur von 120° lieferte auch bei 10-stdg. Reaktionsdauer das bereits von Green isolierte 10-Chlor-1-oxy-4.9-anthrachinon (violett in Schwefelsäure-Borsäure, Absorption: 580, 535); Temperatur-Steigerung auf 130° führte zu einer roten Dichlor- und gelben Trichlorverbindung, weitere Erhöhung auf 160° bzw. 180° zu einem Tetrachlor- bzw. geschwefelten Produkt. Da das Dichlorprodukt in den Kreis der Untersuchung gezogen werden sollte, wurden zu dessen Darstellung in zahlreichen Versuchen die optimalen Reaktions-Bedingungen ermittelt, die sich in 4-stdg. Einwirkung bei 135–140° ergaben. Für die Struktur

1) Zahn und Ochwat, A. **462**, 77 [1928], Dtsch. Reichs-Pat. 91149; Friedl. Teerfarb.-Fabrikat. IV, 315. — Meyer und Sander, A. **420**, 118 [1920].

2) Journ. chem. Soc. London **1926**, 1428. 3) B. **54**, 3026 [1921]; A. **446**, 97 [1926].

4) Georgievics, Monatsh. Chem. **32**, 343 [1911]; Perkin, Journ. chem. Soc. London **75**, 453 [1899].

der Dichlorverbindung, die nach gründlicher Reinigung durch Kristallisation und Sublimation in rubinroten Prismen erhalten wurde, ergaben sich zwei theoretische Möglichkeiten (I und II).



Für Formulierung II sprachen die erhaltenen Analysenresultate. Ferner ließ sich die Substanz mittels konz. Schwefelsäure in ein Monochlor-chinizarin überführen. Wohl zeigte die Substanz im Vergleich zum 10-Chlor-1-oxy-4.9-anthrachinon größere Stabilität gegen konz. Schwefelsäure, da der Austausch des *meso*-Chloratoms gegen Hydroxyl bei 100° nur unvollkommen war, doch konnte durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° quantitative Umwandlung in ein Chlor-chinizarin (III) vom Schmp. 240° erzielt werden. Da sich in der Literatur zwei Monochlor-chinizarine von annähernd gleichen Schmelzpunkten, und zwar das 2-Chlor-chinizarin (Schmp. 239°)⁶⁾ und das 5-Chlor-chinizarin (Schmp. 240°)⁷⁾, finden, wurde zwecks Identifizierung des erhaltenen Chlor-chinizarins das 2-Chlor-chinizarin aus 2-Chlorhydrochinon und Phthalsäure-anhydrid synthetisch dargestellt. Mit dem auf diesem Wege gewonnenen 2-Chlor-chinizarin resp. dessen Acetyl-Derivat war das fragliche Chlor-chinizarin identisch.

Gegen Kalilauge, in der sie sich nur äußerst schwer löste, war die Dichlorverbindung auch in der Wärme beständig, ebenso gegen Essigsäure-anhydrid, mit welchem Reagens ein Dichlor-acetoxy-anthrachinon erhalten wurde. Auffallend war die verminderte Reaktionsfähigkeit mit aromatischen Aminen. Erst durch 3-stdg. Erhitzen bildete sich eine Monoarylamino-chlor-oxy-verbindung, während beim 10-Chlor-1-oxy-5.9-anthrachinon 5 Min. langes Kochen genügte, um zum *meso*-Arylamin-Derivat zu gelangen. Auch längeres Erhitzen in Gegenwart von Borsäure führte nur zu dem gleichen Monoarylamino-chlor-oxy-produkt.

Ullmann und Conzetti⁸⁾ erhielten durch Behandlung von 1-Oxy-anthrachinon mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Jod 1-Oxy-2.4-dichlor-anthrachinon; auch durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid und 2.4-Dichlor-phenol mittels Aluminiumchlorids und darauffolgenden Ring-schluß der [2'-Oxy-3'.5'-dichlor-1'-benzoyl]-2-benzoesäure mittels Schwefelsäure-Monohydrats gelangten die beiden Autoren zu dieser Verbindung, die in gelben, glänzenden, bei 242° schmelzenden Nadeln kristallisierte und durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei

⁵⁾ Die weiteren Ergebnisse vorwegnehmend, wurde das Chlor in die 2- resp. 3-Stellung verlegt, doch hätte es jeden anderen Kernwasserstoff substituierend gedacht werden können.

⁶⁾ Levy und Schultz, A. 210, 139 [1881]; Dtsch. Reichs-Pat. 114 199, Friedl. Teerfarb.-Fabrikat. VI, 366, Dimroth und Schultze, A. 411, 348 [1916]; Ullmann und Conzetti, B. 53, 828 [1920]; Amerik. Pat. 1655 863, 10. Jan. 1928.

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 172 105, Friedl. Teerfarb.-Fabrikat. VIII, 276.

⁸⁾ B. 53, 833 [1920].

150—160° 2-Chlor-chinizarin lieferte. Da meine Substanz, deren Analysenwerte zwar auf ein Dichlor-oxy-anthrachinon schließen ließen, intensiv gefärbt war, konnte sie mit erwähntem 1-Oxy-2.4-dichlor-anthrachinon nicht identisch sein, so daß der Farbunterschied dieser beiden isomeren Verbindungen, der im 1-Oxy-2(3).10-dichlor-4.9-anthrachinon vorhandenen *ortho*-chinoiden Bindung zugeschrieben werden muß. Nur in einer Beziehung zeigte das 1-Oxy-2(3).10-dichlor-4.9-anthrachinon ein dem 1-Oxy-2.4-dichlor-anthrachinon analoges Verhalten, indem wie dort nur das 4-Chlor-⁹⁾, hier nur das *meso*-Chlor-Atom reaktionsfähig war. Aus all dem müßte gefolgert werden, daß sich Chinizarin in Thionylchlorid-Lösung in einer reaktionsfähigen *ortho*-chinoiden Form befindet, an der nur ein Hydroxyl-Wasserstoff beteiligt ist¹⁰⁾.

Über die weiteren Resultate der Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinizarin und Naphthazarin, auch in Gegenwart von Katalysatoren, soll demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

(Mit J. Mattausch.)

1-Oxy-2(3).10-dichlor-4.9-anthrachinon.

4 g chemisch reines Chinizarin werden mit 8 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid im Einschlußrohr auf 135—140° erhitzt. Nach 4 Stdn. wird die Reaktion unterbrochen. Die erkaltete Thionylchlorid-Lösung, aus der sich rote Krystalle abscheiden, wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der feste, rotbraune Rückstand wird auf dem Tonteller abgepreßt. 55 g der auf diese Art erhaltenen Substanz werden in 600 ccm siedendem Eisessig in Lösung gebracht, aus der beim Abkühlen dunkelrote, mikroskopisch feine Krystalle ausfallen. Nach mehrstündigem Stehen kristallisiert noch ein Teil aus der Mutterlauge, doch muß Einengen vermieden werden, da sich sonst eine gelbe Substanz (Trichlorverbindung) abscheidet. Bei Beobachtung dieser Vorschrift bleiben jedoch die geringen Mengen der gelben Substanz völlig in der Mutterlauge zurück. Das so gewonnene Produkt schmilzt bei 200° und wird mehrmals aus siedendem Eisessig unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert. Schließlich werden 10 g reines 1-Oxy-2(3).10-dichlor-4.9-anthrachinon erhalten, die sich im Vakuum bei 240° in schönen, dunkelroten Prismen sublimieren lassen. Die nunmehr reine Substanz zeigt einen konstanten Schmelzpunkt bei 241° (unkorr.).

5.107 mg Sbst.: 10.750 mg CO₂, 1.08 mg H₂O. — 3.082 mg Sbst.: 0.725 mg Cl.

C₁₄H₆O₃Cl₂. Ber. C 57.33, H 2.04, Cl 24.23. Gef. C 57.40, H 2.36, Cl 24.22.

In kaltem Alkali ist die Substanz so gut wie unlöslich, erst beim Kochen löst sie sich mit blaßrosa Färbung in geringer Menge. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure rotstichiger wird (Absorption: 558, undeutlich im Grün und Blau). In Alkohol ist sie fast unlöslich, dagegen löst sie sich in Benzol, Toluol, Cumol sehr leicht.

2-Chlor-chinizarin.

2 g 1-Oxy-2(3).10-dichlor-4.9-anthrachinon werden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 8 Stdn. bei einer Temperatur von 150°

⁹⁾ vergl. 1-Oxy-2.4-dibrom-anthrachinon, Dtsch. Reichs-Pat. 127532, Friedl. Teerfarb.-Fabrikat. VI, 368.

¹⁰⁾ Green, Journ. chem. Soc. London 1927, 2384.

im Ölbad erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen und der gelbrote, feinkristallinische Niederschlag kurz aufgeköcht, der nach dem Filtrieren gründlich gewaschen und getrocknet wird. Das Produkt wird hierauf mit reichlichen Mengen verd. Kalilauge extrahiert, in der es sich in der Wärme leicht löst. Sollte ein alkali-unlöslicher Rückstand, der unverändertes 1-Oxy-2(3).10-dichlor-4.9-anthrachinon ist, verbleiben, wird er nochmals einer Behandlung mit konz. Schwefelsäure unterworfen. So kann schließlich das ganze Produkt in Alkali leicht in Lösung gebracht werden. Aus den alkalischen Extrakten wird die Substanz mit Salzsäure gefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Der orangerote Niederschlag läßt sich im Vakuum bei 235° in charakteristischen rubinroten Täfelchen sublimieren, die bei 239—240° (unkorr.) schmelzen. Auch aus Toluol kann die Substanz in rubinroten Täfelchen gewonnen werden. In konz. Schwefelsäure löst sie sich fast mit der gleichen Farbe und Fluorescenz wie Chinizarin, auf Zusatz von Borsäure wird die Lösung bläulich. In Alkali ist die Lösungsfarbe der des Chinizarins sehr ähnlich, nur sind die Absorptionsstreifen, wie schon Dimroth beobachtete, etwas nach dem roten Ende verschoben.

0.1182 g Sbst.: 0.0622 g AgCl.

$C_{14}H_7O_4Cl$. Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 13.01.

Synthese des 2-Chlor-chinizarins.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen 2-Chlor-hydrochinon (14.5 g) und Phthalsäure-anhydrid (14.8 g) wird in eine Schmelze von 125 g Aluminiumchlorid und 25 g Natriumchlorid bei 180° unter kräftigem Rühren eingetragen. Die Schmelze wird bis zum Eintritt einer gleichmäßig roten Färbung, was ca. 10—15 Min. beansprucht, auf dieser Temperatur gehalten. Das erkaltete Schmelzgut wird hierauf mit Wasser zersetzt, aufgeköcht und filtriert, wobei nahezu das ganze Chlor-chinizarin als Aluminat in Lösung geht. Das Filtrat wird zwecks Zerlegung des Aluminats mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das 2-Chlor-chinizarin in orangefarbenen Flocken ab, die, filtriert, gewaschen, getrocknet, aus Benzol oder Toluol umkristallisiert, bei 239° (unkorr.) schmelzen. Im Vakuum läßt sich die Substanz in feinen, rubinroten Täfelchen sublimieren.

1.1006 g Sbst.: 0.0538 g AgCl.

$C_{14}H_7O_4Cl$. Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 13.2.

In seinen spektroskopischen Eigenschaften zeigt das 2-Chlor-chinizarin das bereits früher angeführte Verhalten. Durch dieses und den Misch-Schmelzpunkt, der bei 239° lag, erwies sich das durch Schwefelsäure-Behandlung des 1-Oxy-2(3).10-dichlor-4.9-anthrachinons erhaltene Chlor-chinizarin mit dem synthetischen 2-Chlor-chinizarin als identisch.

2-Chlor-1.4-diacetoxy-9.10-anthrachinon.

1 g 2-Chlor-chinizarin wird mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zugabe von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Sobald Farbumschlag nach gelb eingetreten ist, was in kürzester Zeit erfolgt, kann die Acetylierung als beendet angesehen werden. Beim Erkalten scheidet

sich die Diacetylverbindung in citronengelben Nadeln ab, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei $209-210^0$ (unkorr.) schmelzen.

0.1112 g Sbst.: 0.0459 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_6Cl$. Ber. Cl 9.90. Gef. Cl 10.1.

Ein auf gleiche Art dargestelltes Diacetoxyprodukt des durch Schwefelsäure-Behandlung erhaltenen Chlor-chinizarins war mit diesem identisch.

1-Acetoxy-2(3)-10-dichlor-4.9-anthrachinon.

0.5 g 1-Oxy-2(3)-10-dichlor-4.9-anthrachinon werden in 10 ccm siedendem Essigsäure-anhydrid gelöst und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt. Da sich die Acetylierung nahezu augenblicklich vollzieht und die Gefahr eines Chlor-Austausches besteht, ist längeres Kochen zu vermeiden. Beim Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung in feinen, goldgelben Nadeln ab, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 174^0 (unkorr.) schmelzen.

3.204 mg Sbst.: 0.2757 mg AgCl.

$C_{18}H_8O_4Cl_2$. Ber. Cl 21.19. Gef. Cl 21.29.

1-Oxy-2(3)-chlor-10-anilino-4.9-anthrachinon.

2 g 1-Oxy-2(3)-10-dichlor-4.9-anthrachinon werden mit 10 ccm frisch destilliertem Anilin 3 Stdn. rückfließend gekocht. Das Oxy-dichlor-anthrachinon löst sich zuerst mit brauner Farbe. Allmählich nimmt die Lösung grüne und schließlich indigblaue Farbe an. Die erkaltete Lösung wird in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei sich nach längerem Stehen ein Niederschlag bildet, der abfiltriert, mehrmals mit verd. Salzsäure, hierauf mit Wasser gewaschen und bei 60^0 getrocknet wird. Das blauschwarze Produkt ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe sehr leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelbrauner Farbe.

21.287 mg Sbst.: 0.764 ccm N (23^0 , 751 mm). — 0.1232 g Sbst.: 0.0490 g AgCl.

$C_{20}H_{12}O_3NCl$. Ber. N 4.00, Cl 10.02. Gef. N 4.08, Cl 9.83.

Wird 1 g 1-Oxy-2(3)-10-dichlor-4.9-anthrachinon mit 10 ccm frisch destilliertem Anilin und 0.5 g bei 120^0 getrockneter Borsäure 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das Reaktionsprodukt wie oben aufgearbeitet, erhält man nur eine mit 1-Oxy-2(3)-chlor-10-anilino-4.9-anthrachinon identische Substanz.

6.020 mg Sbst.: 0.21 ccm N (24^0 , 748 mm). — 0.1338 g Sbst.: 0.0554 g AgCl.

$C_{20}H_{12}O_3NCl$. Ber. N 4.00, Cl 10.02. Gef. N 3.94, Cl 10.24.

Zu einem analogen Produkt führt die Umsetzung mit *p*-Toluidin.