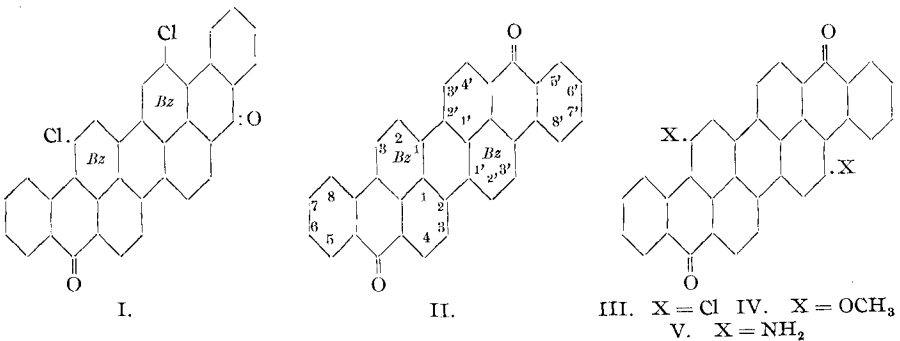


322. Toshio Maki und Yoshio Nagai: Über Substitutionsregelmäßigkeiten bei vielkernigen Küpenfarbstoffen, I. Mittel.: Konstitution eines Dichlor-isoviolanthrons und Darstellung einiger Bz-3, Bz-3'-Isoviolanthron-Derivate.

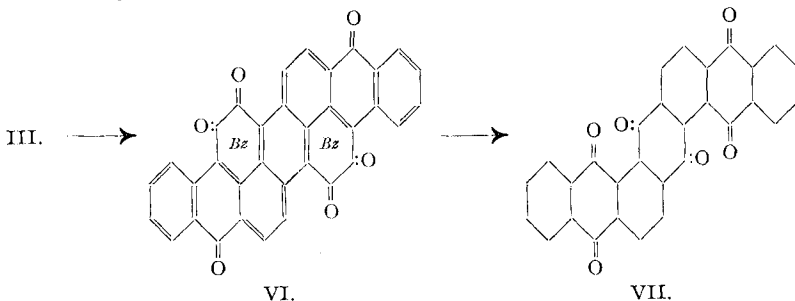
[Aus d. Institut für Angew. Chemie d. Kaiserl. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 27. Juli 1937.)

Kürzlich¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß das Dichlor-violanthron, welches bei der Chlorierung des in Eisessig aufgeschlämmten Violanthrons mit Chlorgas entsteht, als Bz-3, Bz-3'-Dichlor-violanthron (I) aufzufassen ist. Es wurde ferner bestätigt, daß man dieselbe Dichlor-Verbindung auch durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Violanthron in Nitrobenzol erhält.

Zur Aufklärung der Substitutionsverhältnisse beim Chlorieren des Iso-violanthrons, das technisch von Bedeutung ist, haben wir zunächst die optimalen Bedingungen für die Bildung einer möglichst reinen Dichlor-Verbindung aus Iso-violanthron mit Sulfurylchlorid ausfindig gemacht; durch sorgfältige Reinigung des Reaktionsprodukts gelang es uns, ein vollkommen einheitliches, rotvioletttes Dichlor-isoviolanthron zu isolieren. Aus dieser Dichlor-Verbindung wurden durch Umsetzung der Chloratome einige neue Verbindungen, z. B. das entsprechende, violettblaue Dimethoxy-Derivat, das dunkel-blauviolette Diamino-Derivat usw. dargestellt.



Die nähere Untersuchung der Konstitution dieser Derivate ergab, daß die vorliegende Dichlor-Verbindung Bz-3, Bz-3'-Dichlor-isoviolanthron (III) sein muß. Einige Tatsachen, die die Konstitution beweisen, sind nachstehend angegeben.



¹⁾ T. Maki u. T. Aoyama, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 636 B [1935] (C. 1936 II, 469).

1) Das vorliegende Dichlor-isoviolanthron (III) und die daraus gewonnenen Küpenfarbstoffe IV und V geben alle blaue Küpen, was nach der Ansicht des einen von uns als charakteristische Farbreaktion der in *Bz*-Kernen disubstituierten Dibenzanthron- und *iso*-Dibenzanthron-Derivate anzusehen ist. Dagegen liefern die nur in den Anthrachinonkernen disubstituierten Derivate beträchtlich röttere, also hellfarbige Küpen²⁾. 2) Durch oxydierenden Abbau des vorliegenden Dichlor-isoviolanthrons mit Chromsäure und Schwefelsäure werden die Chloratome nahezu vollständig abgespalten. Dabei führt die Oxydation aber nicht bis zum Scholl'schen gelben Indochinonanthron (VII)³⁾, sondern zu einer Zwischenstufe. Wir erhielten mit ziemlich guter Ausbeute einen rotbraunen Küpenfarbstoff, der schon praktisch chlorfrei ist und wahrscheinlich das bisher unbekannte *Bz*-2,3, *Bz*-2',3'-Isoviolanthron-dichinon (VI) darstellt. 3) Das vorliegende Dichlor-isoviolanthron und alle entsprechenden Derivate sind in alkalischem Hydro-sulfit so leicht löslich, daß die Küpenbildung bereits bei 40—45° erfolgt. Dagegen sind die in *o*- oder *m*-Stellung zu den Carbonylgruppen disubstituierten Iso-violanthrone infolge sterischer Hinderung mehr oder weniger schwer verküperbar. 4) Die beiden Chloratome unseres Dichlor-isoviolanthrons können, wie erwähnt, glatt durch Methoxyl- oder Aminogruppen ersetzt werden. Dementgegen reagieren die in β -Stellung der Anthrachinonkerne gebundenen Chloratome recht träge⁴⁾. 5) Das 8.8'-Dimethoxy-isoviolanthron ist ein leuchtend rotvioletter Küpenfarbstoff⁴⁾, während das vorliegende Dimethoxy-Derivat eine beträchtlich tieffarbige, violettblaue Baumwollfärbung gibt.

Dadurch ist bewiesen, daß die zwei Chloratome nur in den *Bz*-Kernen vorhanden sein können. 6) Das zum Vergleich von uns dargestellte *Bz*-2, *Bz*-2'-Dimethoxy-isoviolanthron⁵⁾ ist, wie bekannt, ein reinblauer Küpenfarbstoff von bedeutend tieferem Farbton als das vorliegende Dimethoxy-Derivat. Auffallend ist die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure; so löst sich das *Bz*-2, *Bz*-2'-Dimethoxy-Derivat zwar mit bräunlich-roter Farbe, während das neue Dimethoxy-isoviolanthron, wie bei vielen sonstigen Isoviolanthron-Derivaten, eine blaugüne Lösungsfarbe gibt.

Wie oben angegeben, weisen alle Tatsachen darauf hin, daß *Bz*-3, *Bz*-3'-Dichlor-isoviolanthron (III) vorliegt. Dem entspr. Dimethoxy- und Diamino-isoviolanthron kommen daher Formeln IV bzw. V zu.

Das technisch als leuchtend rotvioletter Küpenfarbstoff bekannte, chlorierte Iso-violanthron (Schultz-Lehmann, Nr. 1265)⁶⁾ besteht nach unseren Versuchen im wesentlichen aus Dichlor-isoviolanthron, neben wenig Trichlor-Derivaten und anderen Beimischungen. Der Hauptbestandteil des technischen Dichlor-isoviolanthrons ist in jeder Beziehung identisch mit der Dichlor-Verbindung der Formel III.

²⁾ a. a. O.; vergl. dazu auch T. Maki u. Y. Nagai, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 560 B, 564 B [1935] (C. **1936** I, 4905).

³⁾ R. Scholl u. K. H. Meyer, B. **61**, 2550 [1928].

⁴⁾ Maki u. Nagai, a. a. O.

⁵⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 417068.

⁶⁾ Schultz-Lehmann, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Bd. I.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des reinen Dichlor-isoviolanthrons (III).

Man löst 1 Tl. reines Iso-violanthron (II) in der 30-fachen Menge konz. Schwefelsäure, trägt den auf übliche Weise hergestellten Teig nach dem Verdrängen des Wassers durch Aceton in überschüss. Nitrobenzol ein und destilliert das Lösungsmittel zum Teil ab. So wird 1 g Iso-violanthron in 50 g Nitrobenzol aufgeschlämmt, unter Rühren tropfenweise mit verschiedenen Mengen Sulfurylchlorid versetzt, 1 Stde. bei Zimmertemperatur und dann 3 Stdn. unter Rückfluß bei 60°⁷⁾ gerührt. Darauf gibt man zum Reaktionsprodukt 10 ccm Wasser und 10 ccm 94-proz. Alkohol, destilliert das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab, saugt den Rückstand ab und kocht ihn nach dem Trocknen mit 100 ccm Alkohol aus („Rohprodukt“ in Tab. 1).

Man kocht 1 Tl. des Rohproduktes mit 300 Tln. Nitrobenzol 2 Stdn. unter Rückfluß, filtriert heiß, um das Rohprodukt in 3 Teile zu trennen, I) in den in Nitrobenzol unlöslichen, II) den aus Nitrobenzol beim Stehenlassen sich ausscheidenden und III) den in Nitrobenzol bei Raumtemperatur gelöst bleibenden Teil (vergl. Tab. 1).

Tabelle 1.
[1 g Iso-violanthron, 50 g Nitrobenzol, 20° - 1 Stde., 60° - 3 Stdn.]

Nr.	Sulfurylchlorid g	Rohprodukt		I) In Nitrobenzol unlösl.		II) Aus Nitrobenzol			III) In Nitrobenzol leicht lösl.	
		g	% Cl	g	% Cl	g	Ausb. in % d. Th.	% Cl	g	% Cl
1	2.00	1.16	10.65	0.12	9.91	0.72	62.6	9.94	0.32	12.50
2	2.50	1.08	11.72	0.08	11.10	0.74	64.3	11.02	0.26	13.85
3	4.00	1.01	13.50	0.09	11.67	0.66	57.4	12.80	0.26	15.95
4	4.50	0.98	14.00	0.10	11.50	0.64	55.6	13.00	0.24	16.29
5	4.75	1.01	14.15	0.11	11.60	0.66	57.4	13.30	0.24	17.67
6	5.00	1.01	14.19	0.11	11.50	0.65	56.5	13.48	0.25	17.59
7	8.00	1.00	14.10	0.12	11.27	0.65	56.5	13.42	0.23	17.50

Der aus Nitrobenzol beim Stehenlassen ausgeschiedene Teil (II) ist das Hauptprodukt; mit 5 g Sulfurylchlorid (Nr. 6) erhält man das reinste Dichlor-isoviolanthron. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Nitrobenzol stellt es ein dunkelviolettes, kristallinisches Pulver mit metallischem Glanz dar. Strich rotviolett, löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Iso-violanthron, in Benzol und Chlorbenzol etwas; in Nitrobenzol ziemlich löslich mit stark rot fluoreszierender, purpurroter Farbe. Mit alkalischem Hydrosulfit bildet es schon bei 40—45° leicht

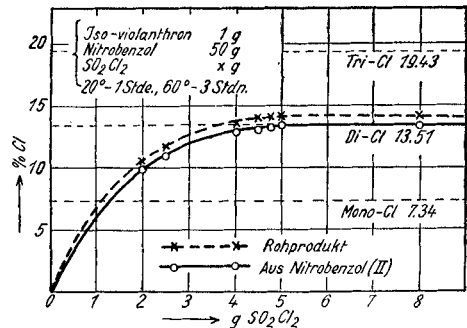


Fig. 1. Beziehung zwischen dem Chorgehalt der Reaktionsprodukte und der angewandten Menge Sulfurylchlorid.

⁷⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 217570.

eine blaue Küpe mit brauner Fluoreszenz und färbt Baumwolle leuchtend rotviolett. Die Substanz erweist sich in allen Punkten als einheitlich.

0.0955 g Sbst.: 0.0521 g AgCl.

$C_{34}H_{12}O_2Cl_2$ (III). Ber. Cl 13.51. Gef. Cl 13.50.

Der in Nitrobenzol sehr leicht lösliche Teil (III) besteht im wesentlichen aus violettem Trichlor-isoviolanthron, während die in Nitrobenzol unlösliche Substanz (I), welche aus dunkelblauer Küpe violettgraue Baumwollfärbung ergibt, als Chlor-dioxy-isoviolanthron anzusehen ist.

Bz-3, Bz-3'-Dimethoxy-isoviolanthron (IV).

1 g reines Dichlor-isoviolanthron (III) (Cl gef. 13.50) wird in der üblichen Weise angeteigt, zuerst mit Wasser und dann mit Methylalkohol gewaschen. Man erhitzt den Teig mit überschüss. methylalkohol. Kali (aus 200 g Methylalkohol und 24 g 85-proz. Ätzkali) 8 Stdn. im Autoklaven auf 165° (etwa 18 Atm.). Nach dem Erkalten gießt man das Produkt in 1.5 l Wasser, wäscht den Niederschlag mit verd. Salzsäure und zuletzt mit Wasser neutral und trocknet ihn bei 110°. Rohprodukt 0.92 g.

Nach Umkrystallisieren aus der 300-fachen Menge Nitrobenzol stellt es ein metallisch glänzendes, krystallinisches Pulver mit violettblauem Strich dar (Ausb. 0.60 g). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaugrün, löst sich in *o*-Dichlor-benzol und Nitrobenzol mit rot fluoreszierender, violettblauer Farbe. Bildet mit alkalischem Hydrosulfit schon bei 40–45° eine blaue Küpe mit roter Fluoreszenz und gibt eine sehr echte, leuchtend violettblaue Baumwollfärbung, die sich durch Säuren und Alkalien nicht verändert. Die Substanz enthält kein Chlor mehr.

0.1002 g Sbst.: 0.3051 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

$C_{36}H_{20}O_4$ (IV). Ber. C 83.70, H 3.91. Gef. C 83.04, H 3.89.

Bz-3, Bz-3'-Diamino-isoviolanthron (V).

Man teigt 1 g reines Dichlor-isoviolanthron auf übliche Weise an und erhitzt mit 150 g 25-proz. wäbr. Ammoniak und 0.20 g Naturkupfer C im Autoklaven 7 Stdn. auf 200° (etwa 48 Atm.). Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf 1.5 l verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Um das noch ungelöste Kupfer zu entfernen, löst man in 100 ccm konz. Schwefelsäure, filtriert durch Asbest, gießt das Filtrat in Wasser, und wäscht den abgesaugten Niederschlag wie üblich neutral. Ausb. 0.94 g.

Man löst das Rohprodukt bei 75° in alkalischem Hydrosulfit, das aus 200 ccm Wasser, 18 g 25-proz. Natronlauge, 10 ccm Alkohol und 6 g Hydrosulfit (konz. Pulver) besteht, filtriert und regeneriert den Farbstoff durch Einleiten von Luft. Da der Diamino-Körper in organischen Mitteln schwer löslich ist, wird er feinst gepulvert, mit 120 g Toluol unter Rückfluß 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, um die Spuren von unverändertem Ausgangsstoff aus-zuziehen, und nach dem Filtrieren mit Alkohol gewaschen. Ausb. 0.56 g.

Die gereinigte Substanz ist ein dunkelviolettes krystallinisches Pulver mit grünem Metallglanz und dunkel-blauviolettem Strich. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, in Chlorbenzol ist sie wenig, in Nitrobenzol etwas löslich mit stark rot fluoreszierender, purpurroter Farbe. Gibt bei 50–55° eine blaue Hydrosulfit-Küpe (mit roter Fluoreszenz) und färbt Baumwolle dunkel-blauviolett mit guter Affinität. Die Baumwoll-

färbung verändert sich durch 0.5-proz. Natriumhypochlorit praktisch nicht. Die Substanz ist chlorfrei.

0.0720 g Sbst.: 4.10 ccm N_2 (25.0°, 749.0 mm).

$C_{34}H_{18}O_2N_2$ (V). Ber. N 5.76. Gef. N 5.70.

Chromsäure-Oxydation des Dichlor-isoviolanthrone.

Man löst 1 g reines Dichlor-isoviolanthron in 150 ccm konz. Schwefelsäure, gießt in 300 ccm Wasser, erhitzt auf dem siedenden Wasserbade, versetzt unter Rühren in 30 Min. tropfenweise mit einer Lösung aus 4.5 g CrO_3 , 30 ccm Wasser und 15 ccm konz. Schwefelsäure und rührt 1 Stde. bei 100° weiter. Das Reaktionsprodukt wird in 500 ccm Wasser eingetragen, der Niederschlag abgesaugt, wie üblich neutral gewaschen und bei 110° getrocknet. Erhalten 0.49 g schwarzbraunes Pulver.

Da der wesentliche Bestandteil sich leicht in kaltem alkalischem Hydrosulfit löst, rührt man das fein gepulverte Rohprodukt mit 100 ccm 2-proz. Natronlauge und 1 g Hydrosulfit (konz. Pulver) 30 Min. bei 30°, filtriert ab und leitet Luft in das Filtrat ein. Die dabei ausgeschiedene Substanz ist nach dem Auswaschen und Trocknen rotbraun. Ausb. 0.30 g oder 30% des Ausgangsstoffs. Beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol stellt sie ein rotbraunes, krystallinisches Pulver von gelbbraunem Strich dar, das über 300° dunkler wird. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die sich beim Stehenlassen nicht wesentlich verändert. In hochsiedenden organischen Mitteln, wie Nitrobenzol, ist die Substanz mit orangerot fluoreszierender, orange-gelber Farbe etwas löslich. Die Hydrosulfit-Küpe, die man, wie erwähnt, schon bei gewöhnlicher Temperatur erhält, ist rot (ohne Fluorescenz) und die damit rot gefärbte Baumwolle wird an der Luft rotbraun; diese Farbe ist gegen Wasser, Säuren und Alkalien unempfindlich.

Die Substanz weist nur Spuren von Chlor auf und ist nach der Analyse als *Bz-2*, *Bz-3*, *Bz-2'*, *Bz-3'*-Isoviolanthron-dichinon (VI) anzusehen.

0.0802 g Sbst.: 0.2147 g CO_2 , 0.0168 g H_2O .

$C_{34}H_{12}O_6$ (VI). Ber. C 79.09, H 2.34. Gef. C 77.73, H 2.31.

Bz-2, *Bz-2'*-Dimethoxy-isoviolanthron.

Man löst 1 g reines Iso-violanthron in 100 ccm konz. Schwefelsäure, versetzt mit 0.50 g Borsäure und gibt bei 25° unter Rühren 1.50 g gefälltes Mangandioxyd zu, das in 50 ccm konz. Schwefelsäure aufgeschlämmt ist; man erwärmt auf 60° und rührt 1 Stde. bei dieser Temperatur. Dann filtriert man durch Asbest, wäscht mit etwas konz. Schwefelsäure, gießt das Filtrat in 1.5 l Wasser, wäscht den dabei entstehenden Niederschlag wie üblich neutral und trocknet ihn bei 110°. Ausb. an rohem Dioxy-isoviolanthron: 0.99 g. Nach 2-stdg. Kochen mit der 300-fachen Menge Nitrobenzol unter Rückfluß bleiben 0.88 g reines *Bz-2*, *Bz-2'*-Dioxy-isoviolanthron als in organischen Mitteln sehr schwerlösliches schwarzes Pulver ungelöst zurück. Strich dunkel-blaugrün; konz. Schwefelsäure löst dunkelbraun, bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine blaue Hydrosulfit-Küpe und gibt eine stumpf-grünblaue Baumwollfärbung, die durch Säuren blauer wird.

0.66 g des oben erzielten, reinen Dioxy-isoviolanthrone werden in 66 g *o*-Dichlor-benzol aufgeschlämmt, mit 8.4 g Dimethylsulfat und 7 g calc. Soda versetzt und unter Rückfluß 6 Stdn. gekocht. Beim Erkalten fügt man 20 ccm wäbr. 25-proz. Ammoniak zu und verjagt das Lösungsmittel

mit Wasserdampf. Das Rohprodukt (0.57 g) löst man in der 300-fachen Menge Nitrobenzol und filtriert heiß. Aus dem eingeeengten Filtrat erhält man reines *Bz-2, Bz-2'*-Dimethoxy-isoviolanthron als metallisch glänzendes, dunkelviolettes Krystallpulver von grünblauem Strich. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlich roter Farbe (!), in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln ist es verhältnismäßig leicht löslich mit rot fluoreszierender, blauer Farbe. Die Hydrosulfit-Küpe (60—65°) ist blau mit roter Fluoreszenz und gibt eine leuchtend rein-blaue Baumwollfärbung, die gegen Säuren und Alkalien indifferent ist.

0.1011 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

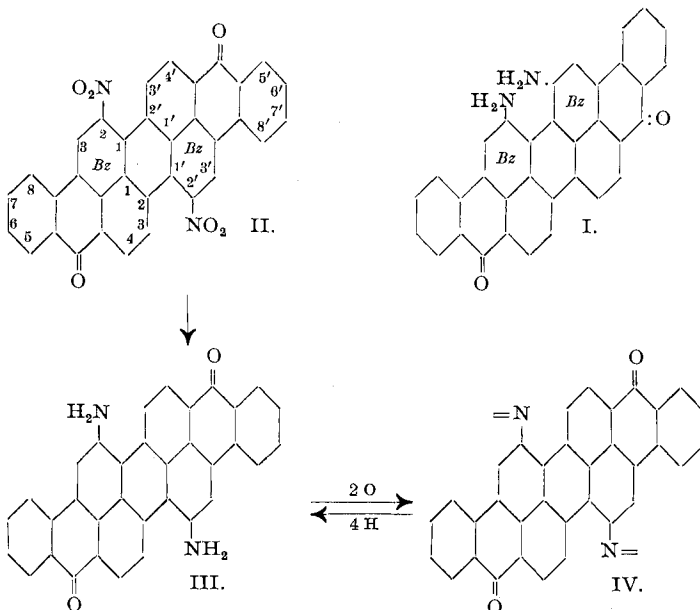
C₃₆H₂₀O₄. Ber. C 83.70, H 3.91. Gef. C 83.20, H 3.85.

323. Toshio Maki und Yoshio Nagai: Über Substitutionsregelmäßigkeiten bei vielkernigen Küpenfarbstoffen, II. Mittel.: Über das Dinitro- und Diamino-isoviolanthron der *Bz-2, Bz-2'*-Reihe.

[Aus d. Institut für Angew. Chemie d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 27. Juli 1937.)

Vor kurzem¹⁾ haben wir mitgeteilt, daß man bei der Nitrierung des Violanthrons das blaue *Bz-2, Bz-2'*-Dinitro-Derivat erhält, welches durch Hydrosulfit-Reduktion das entsprechende grüne Diamino-violanthron (I) liefert. Dabei wurde auch gezeigt, daß der schwarze Farbstoff (Schultz-Lehmann, Nr. 1268), der durch Hypochlorit-Oxydation der grünen Baumwollfärbung auf der Faser entsteht, als *Bz-2, Bz-2'*-Violanthron-azon, d. i. eine intramolekulare Azo-Verbindung, anzusehen ist.



¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 710 B, 715 B [1935] (C. **1936** II, 470).