

Willy Braun und Rolf Mecke

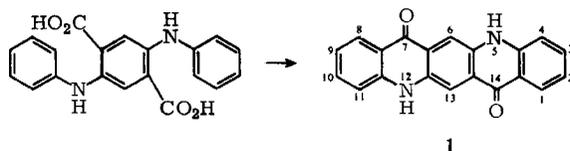
Zur Chemie der *linear-trans*-Chinacridonchinone

Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 15. Januar 1966)

Durch Reduktion von *lin.-trans*-Chinacridonchinonen (**3**) mit Metallpulvern werden *lin.-trans*-Chinacridone (**1**) und 6-Hydroxy-*lin.-trans*-chinacridone (**12**) hergestellt. Synthesemöglichkeiten für *lin.-trans*-Chinacridonchinone werden beschrieben.

In neuerer Zeit haben *lin.-trans*-Chinacridone als wertvolle Rotpigmente, deren Echtheitsniveau an das der Phthalocyanine heranreicht, zunehmende Bedeutung erlangt¹⁾. Dargestellt wurde das *lin.-trans*-Chinacridon (**1**) erstmals von *H. Liebermann*²⁾ durch Ring-schluß von Dianilinoterephthalsäure mit Borsäure bei erhöhter Temperatur.

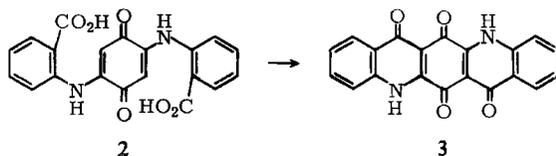


Technische Synthesen basieren im Prinzip auf diesem Herstellungsweg³⁾.

Auf der Suche nach neuen Synthesemöglichkeiten stellten wir fest, daß sich *lin.-trans*-Chinacridonchinone leicht zu den Chinacridonen reduzieren lassen⁴⁾. Wir berichten im folgenden über einige Darstellungsmethoden von *lin.-trans*-Chinacridonchinonen und anschließend über deren Reduktionsprodukte.

A. Synthesen von *linear-trans*-Chinacridonchinonen

Das *lin.-trans*-Chinacridonchinon (**3**) wurde erstmals von *Lesniaski*⁵⁾ sowie von *Scharwin*⁶⁾ durch Cyclisierung von 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-1.4-benzochinon (**2**) mit heißer konzentrierter Schwefelsäure erhalten.



¹⁾ *Du Pont de Nemours* (Erf. *A. D. Reidinger* und *W. S. Struve*) Amer. Pat. 2844484, C. A. **53**, 1777 (1959); *Du Pont de Nemours* (Erf. *W. S. Struve*) Amer. Pat. 2844485 und 2844581, C. A. **53**, 1777 (1959).

²⁾ *H. Liebermann*, Liebigs Ann. Chem. **518**, 245 (1935).

³⁾ *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis **39**, 536 (1963).

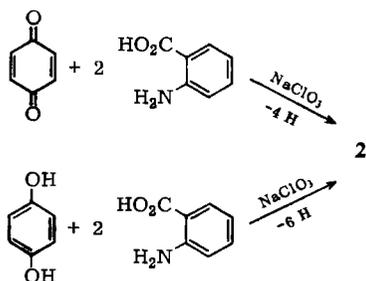
⁴⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *W. Braun*, *W. Ruppel* und *R. Mecke*) D. A. S. 1178159, C. **1965**, 34—2629; Dtsch. Bundes-Pat. 1187755, C. **1965**, 43—2748; D. A. S. 1184440, C. **1966**, 7—2835.

⁵⁾ *W. St. Lesniaski*, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 695 (1918).

⁶⁾ *D. Scharwin*, J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 1260 (1915), C. **1916** II, 16.

Bei der Darstellung von **2** aus 3 Mol Benzochinon und 2 Mol Anthranilsäure werden $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Benzochinons zur Oxydation intermediär entstehender Aminohydrochinone verbraucht. Wie wir fanden, läßt sich dieser Anteil jedoch durch äquivalente Mengen anderer Oxydationsmittel, beispielsweise Natriumchlorat, ersetzen.

Arbeitet man in Gegenwart von Oxydationsmitteln, so gelingt die Synthese von **2** mit gutem Erfolg auch mit Hydrochinon an Stelle von Benzochinon. Beim Zutropfen einer wäßrigen Natriumchloratlösung zu einer warmen wäßrig-methanolischen Lösung von Anthranilsäure und Hydrochinon im Molverhältnis 2 : 1 und katalytischen Mengen eines Vanadinsalzes fällt unter Selbsterwärmung **2** in einer Ausbeute von etwa 90% und in guter Reinheit aus.



Beim Ringschluß von **2** nach *Lesniaski*⁵⁾, *Scharwin*⁶⁾ sowie *Acheson* und *Samson*⁷⁾ erhält man **3** — in reinem Zustand gelbe Kristalle — als dunkelbraunes Pulver, das sich wegen seiner geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nur schwer reinigen läßt. Günstiger ist es, wenn man nach dem Ringschluß zu der erkalteten schwefelsauren Lösung vorsichtig Wasser zutropfen läßt bis zu einer Schwefelsäurekonzentration von 80% und das in großen Kristallen ausgefallene Sulfat von **3** mit Wasser hydrolysiert. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt dann 85%.

Auf diesem Wege lassen sich bei Verwendung entsprechender Anthranilsäuren auch substituierte *lin.-trans*-Chinacridonchinone herstellen. Substituierte Anthranilsäuren sind jedoch, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur durch verhältnismäßig aufwendige Synthesen zu gewinnen.

Größere Variationsmöglichkeiten sind gegeben, wenn man die aus 2,5-Dichlor-1,4-benzochinon-dicarbonsäure-(3,6)-estern⁸⁾ und aromatischen Aminen zugänglichen 2,5-Bis-arylamino-1,4-benzochinon-dicarbonsäure-(3,6)-ester (**4**) in einem hochsiedenden Lösungsmittel erhitzt, wobei unter Alkoholabspaltung Ringschluß zu **3** eintritt⁹⁾.

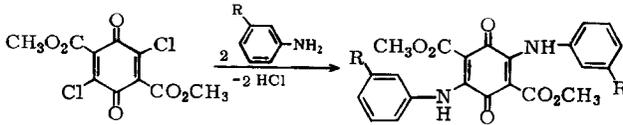
Dieses Syntheseprinzip läßt sich vereinfachen. Da aus Hydrochinon unter Dehydrierungsbedingungen in Gegenwart nucleophiler Partner in vielen Fällen substituierte Benzochinone entstehen¹⁰⁾, erschien es möglich, unter analogen Bedingun-

⁷⁾ R. M. Acheson und B. F. Samson, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4440.

⁸⁾ A. Hantzsch und A. Zechendorf, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 1308 (1887).

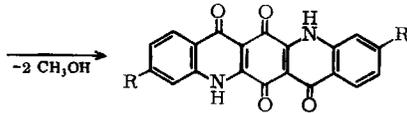
⁹⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. E. Anton) Dtsch. Bundes-Pat. 1 140 300, C. A. **59**, 791 (1963).

¹⁰⁾ H. W. Wanzlick, Angew. Chem. **76**, 313 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 401 (1964).



4: R = H

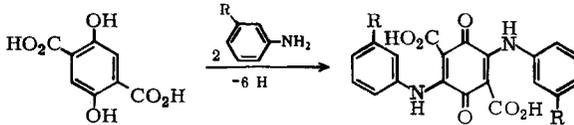
5: R = Cl



3: R = H

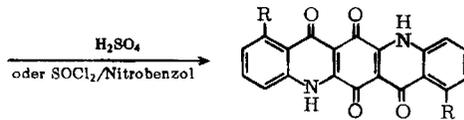
6: R = Cl

gen aus Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5) und aromatischen Aminen 2.5-Bis-aryl-amino-1.4-benzochinon-dicarbonsäuren-(3.6) zu erhalten.



7: R = H

8: R = Cl



3: R = H

9: R = Cl

Tatsächlich gelingt diese Umsetzung trotz der bekannten Unbeständigkeit der Chinoncarbonsäuren recht glatt und mit Ausbeuten bis zu 95%, wenn man zu einer wäßrig-methanolischen Suspension der beiden Komponenten in Gegenwart geringer Mengen eines Vanadinsalzes wäßrige Natriumchloratlösung zutropfen läßt, wobei die Kondensation zu 7 unter Selbsterwärmung sofort eintritt.

Die dunkelrotbraunen Chinoncarbonsäuren sind im allgemeinen gut kristallisierte und im festen Zustand recht beständige Verbindungen. Beim Erwärmen auf über 100°, beim Erhitzen in organischen Lösungsmitteln oder in wäßrigen Alkalien, worin sie mit roter Farbe löslich sind, gehen sie unter CO₂-Abspaltung in 2.5-Dianilino-benzochinone über. Mit Thionylchlorid oder Phosgen bilden sich leicht die Säurechloride, die beim Erwärmen in organischen Lösungsmitteln unter HCl-Abspaltung den Ring zum *lin-trans*-Chinacridonchinon schließen. Ringschluß erfolgt auch glatt beim Erwärmen der Säuren in konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 60–80°. Dadurch

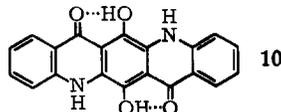
sind *lin.-trans*-Chinacridonchinone leicht in größerer Anzahl erhältlich¹¹⁾. (Siehe Tab. 2 im Versuchsteil.)

Trägt der Aminrest in **4** oder **7** einen Substituenten in *meta*-Stellung, so sind beim Ringschluß Gemische zu erwarten; dies ist bei analogen Acridonringschlüssen bekannt¹²⁾. Tatsächlich erhält man jedoch bei der Cyclisierung von **5** ausschließlich **6** (Ringschluß in *p*-Stellung zum Substituenten), wie der Vergleich des IR-Spektrums mit dem eines über 4-Chlor-anthranilsäure und Hydrochinon auf eindeutigem Wege dargestellten **6** zeigt. Das aus **8** erhältliche Dichlor-chinacridonchinon ergibt dagegen ein völlig anderes IR-Spektrum. **6** ist hiernach allenfalls in Spuren entstanden, das Cyclisierungsprodukt ist demnach ganz vorwiegend **9** (Ringschluß in *o*-Stellung).

Eine befriedigende Deutung für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten vermögen wir noch nicht zu geben.

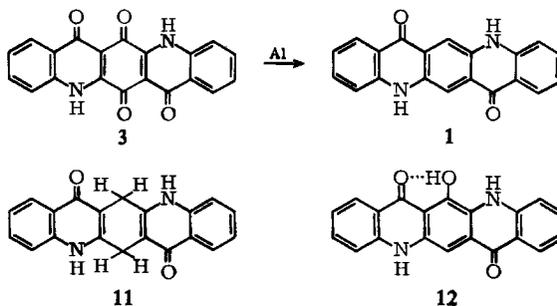
B. Reduktionen von *linear-trans*-Chinacridonchinonen

Milde Reduktionsmittel, wie Natriumdithionit, reduzieren nur zur leuchtend blauen Leukostufe, dem 6.13-Dihydroxy-*lin.-trans*-chinacridon (**10**)⁶⁾.



Unter den Bedingungen der Zinkstaubdestillation erhielt *Lesniaski* ein nicht näher beschriebenes Dihydrochinacridin¹³⁾.

Die Reduktion zu *lin.-trans*-Chinacridonen gelingt sehr glatt, wenn man Aluminiumpulver oder Zinkpulver auf eine Lösung bzw. Suspension von *lin.-trans*-Chinacridonchinonen in verdünnter alkoholischer Natronlauge unter Druck, in einer Aluminiumchlorid/Harnstoff-Schmelze¹⁴⁾ oder in Schwefel- bzw. Polyphosphorsäure einwirken läßt⁴⁾.



¹¹⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *R. Mecke*) D. A. S. 1 195 425, C. A. **63**, 14 769 (1965).

¹²⁾ *R. M. Acheson* in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Bd. 9, The Acridins, S. 116, Interscience Publishers Inc., New York 1959.

¹³⁾ *W. St. Lesniaski*, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 695 (1918).

¹⁴⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *W. Braun*) Dtsch. Bundes-Pat. 878 647, C. **1955**, 11 288.

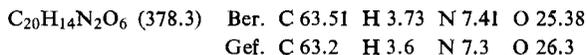
Mit annähernd stöchiometrischen Mengen an Metallpulvern bleibt die Reaktion im allgemeinen bei **1** stehen. Überschuß an Metall reduziert jedoch, besonders bei Verwendung von Aluminiumpulver in Schwefelsäure, weiter zum farblosen 6.13-Di-hydro-*lin.-trans*-chinacridon (**11**), das sich mit milden Oxydationsmitteln, z. B. *m*-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium oder Luftsauerstoff, leicht zu **1** dehydrieren läßt¹⁵⁾.

Nimmt man die Reduktion in Schwefelsäure anstatt mit Zink oder Aluminium mit Kupferpulver vor, so entsteht anstelle von **1** das rotviolette, in allen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche 6-Hydroxy-*lin.-trans*-chinacridon (**12**). Aus konzentrierter Schwefelsäure, in der es schwach gelblich löslich ist, läßt es sich durch Fraktionieren mit Wasser leicht reinigen. Die Struktur folgt aus der Elementaranalyse und der Bildung eines roten Monoacetats mit Pyridin/Acetanhydrid. Aluminium oder Zink in Schwefelsäure reduzieren zu **1** bzw. **11**; Dichromat in saurer Lösung oxydiert zum Chinon **3**.

12 und eine Reihe von Substitutionsprodukten (s. Tab. 3 im Versuchsteil) erwiesen sich ebenfalls als sehr lichtechte Violetpigmente.

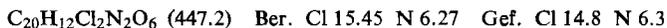
Beschreibung der Versuche

2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-1.4-benzochinon (**2**): Zu einer auf 40° erwärmten Lösung von 11 g (0.1 Mol) *Hydrochinon* oder *Benzochinon*, 27.5 g (0.2 Mol) *Anthranilsäure* und 0.1 g *Ammoniumvanadat* in 200 ccm 60-proz. wäßr. Methanol läßt man eine Lösung von 15 g (0.15 Mol) *Natriumchlorat* in 30 ccm Wasser zulaufen, wobei eine Innentemperatur von 45 bis 50° nicht überschritten werden soll. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Std. bei 50° gerührt. 34 g rote Nadeln (90%), Schmp. 322–324°, Zers. (aus Dimethylformamid).

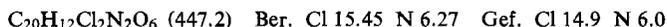


Analog erhält man aus *5-Chlor-anthranilsäure* *2.5-Bis-[4-chlor-2-carboxy-anilino]-1.4-benzochinon* und aus *4-Chlor-anthranilsäure* *2.5-Bis-[5-chlor-2-carboxy-anilino]-1.4-benzochinon*.

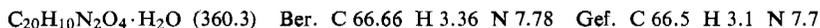
2.5-Bis-[4-chlor-2-carboxy-anilino]-1.4-benzochinon: Rote Nadeln, Schmp. >350°, Zers. (aus Dimethylformamid).



2.5-Bis-[5-chlor-2-carboxy-anilino]-1.4-benzochinon: Rote Nadeln, Schmp. >350°, Zers. (aus Dimethylformamid).



linear-trans-Chinacridonchinon (**3**): 37 g **2** werden in 370 g 96-proz. *Schwefelsäure* 1 Stde. auf 120–130° erwärmt. Die anfangs rote Lösung färbt sich dabei allmählich gelbbraun. Dann wird abgekühlt und unter Kühlen mit 75 ccm Wasser versetzt. Das in großen Kristallen ausgefallene Sulfat von **3** wird über eine Glasfritte abgesaugt, mit 75-proz. *Schwefelsäure* gewaschen und durch Verrühren mit Wasser hydrolysiert. 29 g gelbes Kristallpulver (86%), Schmp. >400°, Zers.



¹⁵⁾ *Du Pont de Nemours* (Erf. P. Griswold, F. F. Ehrich und W. S. Struve) Amer. Pat. 2969366, C. A. 55, 13433 (1961).

Auf die gleiche Weise werden erhalten:

2.9-Dichlor-chinacridonchinon: Orangegelbes Kristallpulver, Schmp. $>400^{\circ}$.

$C_{20}H_8Cl_2N_2O_4$ (411.2) Ber. C 58.41 H 1.97 Cl 17.24 N 6.82
Gef. C 57.9 H 1.8 Cl 17.1 N 6.6

3.10-Dichlor-chinacridonchinon: Orangegelbes Kristallpulver, Schmp. $>400^{\circ}$.

$C_{20}H_8Cl_2N_2O_4$ (411.2) Ber. C 58.41 H 1.97 Cl 17.24 N 6.82
Gef. C 58.1 H 2.1 Cl 17.0 N 6.9

2.5-Dianilino-1.4-benzochinon-dicarbon säure-(3.6) (7): Zu einer Lösung von 40 g (0.2 Mol) Hydrochinon-dicarbon säure-(2.5), 41 g (0.44 Mol) Anilin und 0.2 g Ammoniumvanadat in 400 ccm 60-proz. Methanol wird bei 50° unter Rühren und gelegentlichem Kühlen eine Lösung von 25 g (0.25 Mol) Natriumchlorat in 75 ccm Wasser gegeben. Dann wird noch 3 Stdn. bei $45-50^{\circ}$ gerührt. Dabei scheidet sich 7 in rotbraunen Kristallen ab. Ausb. 73 g (95%), Schmp. ab 150° , Zers.

$C_{20}H_{14}N_2O_6$ (378.3) Ber. C 63.51 H 3.73 N 7.41 O 25.38
Gef. C 63.8 H 3.7 N 7.9 O 24.4

Abbau zu 2.5-Dianilino-benzochinon: 5 g 7 werden in 50 ccm Dimethylformamid auf 120° erhitzt. Die Dicarbon säure löst sich unter CO_2 -Entwicklung. Beim Abkühlen kristallisieren 2 g rote Nadeln aus, Schmp. ab 300° (langsame Zers.).

$C_{18}H_{12}N_2O_2$ (288.3) Ber. C 74.99 H 4.20 N 9.72 Gef. C 74.7 H 4.4 N 9.6

Mit substituierten Aminen wurden substituierte 2.5-Dianilino-1.4-benzochinon-dicarbon säuren-(3.6) analog hergestellt (Tab. 1).

Tab. 1. Dargestellte substituierte 2.5-Dianilino-1.4-benzochinon-dicarbon säuren-(3.6)

Amin	% Ausb.	Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	Cl	N
<i>p</i> -Chlor-anilin	89	dunkelbraun	$C_{20}H_{12}Cl_2N_2O_6$ (447.2)	Ber. 53.72 Gef. 53.6	2.70 2.6	15.45 17.0	6.27 6.7
<i>m</i> -Chlor-anilin	55	braun	$C_{20}H_{12}Cl_2N_2O_6$ (447.2)	Ber. 53.72 Gef. 52.4	2.70 2.8	15.45 15.3	6.27 6.9
<i>o,p</i> -Dichlor-anilin	94	rotbraun	$C_{20}H_{10}Cl_4N_2O_6$ (516.1)	Ber. 46.55 Gef. 46.4	1.98 2.1	27.48 28.4	5.43 5.8
<i>p</i> -Toluidin	91	dunkelbraun	$C_{22}H_{18}N_2O_6$ (406.4)	Ber. 65.02 Gef. 66.0	4.46 4.2		6.89 7.2
<i>m</i> -Toluidin	53	dunkelbraun	$C_{22}H_{18}N_2O_6$ (406.4)	Ber. 65.02 Gef. 66.2	4.46 4.4		6.89 7.3
<i>p</i> -Nitranilin	97	rotbraun	$C_{20}H_{12}N_4O_{10}$ (468.3)	Ber. 51.29 Gef. 50.9	2.58 2.6		11.96 11.7
<i>p</i> -Anisidin	85	dunkelbraun	$C_{22}H_{18}N_2O_8$ (438.4)	Ber. 60.27 Gef. 61.0	4.14 4.3		6.39 5.9

linear-trans-Chinacridonchinon (3) aus 2.5-Dianilino-1.4-benzochinon-dicarbon säure-(3.6) (7)
a) 25 g 7 werden in 250 g 100-proz. Schwefelsäure 1 Stde. auf $60-70^{\circ}$ erwärmt. Dann versetzt man unter Kühlen und Rühren mit 50 ccm Wasser. Das kristallin ausgefallene Sulfat wird über eine Glasfritte abgesaugt, mit 75-proz. Schwefelsäure und dann mit Wasser nachgewaschen. 15 g (60%) 3 als gelbes Kristallpulver, Schmp. $>400^{\circ}$ (Zers.).

$C_{20}H_{10}N_2O_4 \cdot H_2O$ (360.3) Ber. C 66.66 H 3.36 N 7.78 Gef. C 66.2 H 3.5 N 7.8

b) 38 g 7 (0.1 Mol) werden in 350 ccm Nitrobenzol mit 30 g (0.25 Mol) Thionylchlorid und 1 g Pyridin 2 Stdn. auf $60-70^{\circ}$ und anschließend 3 Stdn. auf $145-150^{\circ}$ erwärmt. Dann wird

bei etwa 80° abgesaugt. 30 g (88%) gelbes 3. Zur Reinigung wird in der 10fachen Menge 96-proz. Schwefelsäure gelöst und bis zur beginnenden Kristallisation mit Wasser versetzt. Man arbeitet wie unter a) auf.

Gef. C 67.0 H 3.5 N 8.0

c) In eine Suspension von 38 g 7 (0.1 Mol) in 400 ccm *o*-Dichlorbenzol und 2 g *Dimethylformamid* leitet man unter Rühren bei 60–70° Phosgen ein bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung. Dann unterbricht man die Phosgenzufuhr und erhitzt unter weiterem Rühren und Durchblasen von Stickstoff 3 Stdn. auf 145–150°. 30 g (88%) gelbes 3. Zur Reinigung wird wie unter b) aus Schwefelsäure fraktioniert.

Gef. C 66.8 H 3.4 N 7.5

Substituierte *lin.-trans*-Chinacridonchinone wurden nach Methode a), b) und c) hergestellt (Tab. 2).

Tab. 2. Darstellung von substituierten *lin.-trans*-Chinacridonchinonen

-chinacridonchinon (Farbe)	Ringschluß- methode % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
			C	H	Cl	N
2.9-Dichlor- (gelborange)	a) 75	C ₂₀ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₄ (411.2)	Ber. 58.41 Gef. 58.4	1.97 2.2	17.24 16.7	6.82 7.1
1.8-Dichlor- (gelborange)	b) 83	C ₂₀ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₄ (411.2)	Ber. 58.41 Gef. 58.0	1.97 2.3	17.24 17.1	6.82 6.9
2.4.9.11-Tetrachlor- (gelborange)	c) 90	C ₂₀ H ₆ Cl ₄ N ₂ O ₄ (480.1)	Ber. 50.03 Gef. 50.2	1.26 1.1	29.54 29.3	5.84 5.6
2.9-Dimethyl- (gelb)	c) 88	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₄ (370.3)	Ber. 71.35 Gef. 70.9	3.81 4.0		7.56 7.3
2.9-Dimethoxy- (gelb)	b) 85	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₆ (402.3)	Ber. 65.67 Gef. 65.0	3.51 3.6		6.96 6.6
2.9-Dinitro- (gelb)	b) 89	C ₂₀ H ₈ N ₄ O ₈ (432.3)	Ber. 55.57 Gef. 55.3	1.87 1.7		12.96 13.1

linear-trans-Chinacridon (1) und 6.13-Dihydro-*linear-trans*-chinacridon (11)

a) 34 g *lin.-trans*-Chinacridonchinon (3) werden in 700 g 85-proz. Schwefelsäure auf 80° erwärmt. Dazu gibt man unter gelegentlichem Kühlen portionsweise 20 g Aluminiumpulver. (Zugabe wegen starken Schäumens nicht zu schnell!) Die anfangs gelbe Lösung färbt sich zunächst rotviolett, gegen Ende der Reaktion wird sie fast farblos. Man rührt noch 1 Stde. bei 80° nach und gießt dann auf Eis. Der fast farblose Niederschlag von 6.13-Dihydrochinacridon (11) wird abgesaugt und mit heißem Wasser neutral gewaschen. Der feuchte Rückstand wird dann mit 300 ccm Methanol, 50 ccm Wasser, 18 g Natriumhydroxyd und 30 g *m*-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium 3 Stdn. unter Rühren rückfließend gekocht (vgl. 1. c. 15). Ausb. 25 g (82%) *lin.-trans*-Chinacridon (1) als rote Kristalle, Schmp. >350° (Zers.). Zur Reinigung löst man in der 15fachen Menge 96-proz. Schwefelsäure und versetzt unter Kühlen mit Wasser bis zur beginnenden Kristallisation. Die blauviolettten Kristalle des Sulfats von 1 werden über eine Glasfritte abgesaugt und mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen.

C₂₀H₁₂N₂O₂ (312.3) Ber. C 76.91 H 3.87 N 8.97 O 10.25
Gef. C 76.4 H 4.0 N 8.8 O 11.0

b) In einer Schmelze aus 300 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 60 g Harnstoff werden bei 80° 25 g 3 gelöst und danach mit 12 g Zinkstaub verrührt. Man rührt das Gemisch ungefähr 3 Stdn. bei 80° und zersetzt die Schmelze hierauf durch Eingießen in Eiswasser und Auf-

kochen unter Zusatz von etwas Salzsäure. Nach Absaugen des rotvioletten Umsetzungsproduktes wird es durch Auskochen mit verd. Salzsäure von Aluminiumsalzen befreit. Das in einer Ausbeute von 20 g (88%) erhaltene rotviolette *lin.-trans-Chinacridon* (**1**) kann, wie unter a) beschrieben, durch Fraktionieren aus konz. Schwefelsäure mit Wasser weiter gereinigt werden.

Nach Methode a) wurden ferner dargestellt:

2.9-Dichlor-lin.-trans-chinacridon: Aus *2.9-Dichlor-lin.-trans-chinacridonchinon*. Rotviolette Kristalle, Schmp. > 350°.

$C_{20}H_{10}Cl_2N_2O_2$ (381.2) Ber. C 63.00 H 2.63 Cl 18.60 N 7.35
Gef. C 62.8 H 2.7 Cl 18.1 N 7.2

3.10-Dichlor-lin.-trans-chinacridon: Aus *3.10-Dichlor-lin.-trans-chinacridonchinon*. Rote Kristalle, Schmp. > 350°.

$C_{20}H_{10}Cl_2N_2O_2$ (381.2) Ber. C 63.00 H 2.63 Cl 18.60 N 7.35
Gef. C 63.2 H 3.0 Cl 18.3 N 7.1

2.9-Dimethyl-lin.-trans-chinacridon: Aus *2.9-Dimethyl-lin.-trans-chinacridonchinon*. Rote Kristalle, Schmp. > 350°.

$C_{22}H_{16}N_2O_2$ (340.3) Ber. C 77.63 H 4.74 N 8.23 Gef. C 76.9 H 4.9 N 8.3

6-Hydroxy-linear-trans-chinacridon (**12**): 30 g **3** werden in 300 g 96-proz. Schwefelsäure bei 60° gelöst. Dazu gibt man 16 g *Kupferpulver* und rührt 1 Stde. bei 60°. Die Lösung wird zunächst grün und nach einiger Zeit hellgelb. Dann saugt man kalt über eine Glasfritte das überschüss. Kupfer und Kupfersulfat ab und wäscht mit etwa 50 g konz. Schwefelsäure nach. Das Filtrat wird in der Kälte bis zur beginnenden Kristallisation mit Wasser versetzt, wozu etwa 50 ccm nötig sind. Nach einiger Zeit werden die abgeschiedenen farblosen Kristalle des Sulfats von **12** abgesaugt, mit verd. Schwefelsäure gewaschen und mit Wasser hydrolysiert. 25 g (87%) violette Kristalle, Schmp. > 350° (Zers.).

$C_{20}H_{12}N_2O_3$ (328.3) Ber. C 73.16 H 3.68 N 8.53 O 14.62
Gef. C 72.7 H 3.8 N 8.5 O 14.6

6-Acetoxy-linear-trans-chinacridon: 3 g **12** werden in 50 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 5 ccm *Pyridin* 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Dann wird filtriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und der rote Niederschlag abgesaugt. Der getrocknete Rückstand wird mit Aceton extrahiert und die Acetonlösung bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. 2 g rote Kristalle (ohne Schmp.).

$C_{22}H_{14}N_2O_4$ (370.3) Ber. 1 CH_3CO 11.6 O 17.28 Gef. CH_3CO 9.5 O 17.5

Reduktion von 12 zu linear-trans-Chinacridon (**1**): 10 g **12** in 150 g 75-proz. Schwefelsäure werden bei 120° mit 6 g *Zinkpulver* versetzt. Man rührt 2 Stdn. bei 120° und läßt erkalten. Die ausgefallenen violettroten Kristalle werden über eine Glasfritte abgesaugt und mit etwa 60-proz. Schwefelsäure gewaschen. Man kocht den Rückstand zur Entfernung unverbrauchten Zinks mit verd. Salzsäure aus. 6 g rotviolette Kristalle. Zur Reinigung wird in der 10fachen Menge Schwefelsäure mit Wasser fraktioniert.

$C_{20}H_{12}N_2O_2$ (312.3) Ber. C 76.91 H 3.87 N 8.97 Gef. C 76.9 H 4.1 N 8.6

Oxydation von 12 zu linear-trans-Chinacridonchinon (**3**): 5 g **12** werden in 50 ccm *Eisessig* mit 5 g *Natriumdichromat* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. 4 g gelbes *lin.-trans-Chinacridonchinon*.

Analog dem beim *6-Hydroxy-linear-trans-chinacridon* angegebenen Verfahren wurden die in Tab. 3 aufgeführten Derivate synthetisiert.

Tab. 3. Dargestellte substituierte 6-Hydroxy-*lin.-trans*-chinacridone

-6-hydroxy- <i>lin.-trans</i> - chinacridon	Farbe	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	Hal	N
2.9-Dimethyl-	rotviolett	80	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₃ (356.3)	Ber. 74.14 Gef. 73.7	4.53 4.4		7.86 7.8
4.11-Dimethyl-	violett	73	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₃ (356.3)	Ber. 74.14 Gef. 73.8	4.53 4.5		7.86 8.0
2.9-Dichlor-	violett	90	C ₂₀ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₃ (397.2)	Ber. 60.47 Gef. 60.8	7.55 7.5	Cl 17.86 Cl 17.9	7.06 6.6
2.9-Dibrom-	rotviolett	83	C ₂₀ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₃ (486.1)	Ber. 49.40 Gef. 49.1	2.08 2.2	Br 32.95 Br 32.2	5.76 5.4
2.4.9.11-Tetra- chlor-	rot	90	C ₂₀ H ₈ Cl ₄ N ₂ O ₃ (466.1)	Ber. 51.54 Gef. 51.5	1.73 1.8	Cl 30.43 Cl 30.3	6.01 5.8
2.9-Dimethoxy-	rotviolett	76	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₅ (388.3)	Ber. 68.03 Gef. 68.1	4.15 4.1		7.21 7.2

[15/66]