

## REFERENCES

1. Paleček J., Mitera J.: A paper read at the seminary on *Advances in Physico-Chemical Methods of Organic Chemistry* in Liblice, 4–6 May 1969.
2. Pracejus H.: *Tetrahedron Letters* 1966, 3809.
3. Šilhánková A., Doskočilová B., Ferles M.: *This Journal* 34, 1976 (1969).
4. Grob C. A., Brenneisen P.: *Helv. Chim. Acta* 41, 1184 (1958).
5. Malan R. L., Dean P. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1797 (1947).
6. Leonard N. J., Curry J. W., Sagura J. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 6249 (1953).
7. Prelog V., Kohlbach D., Cerkovnikov E., Rezek A., Piantanida M.: *Ann.* 532, 69 (1937).
8. Grob C. A., Zergenyj J.: *Helv. Chim. Acta.* 46, 2658 (1963).
9. Grob C. A., Kaiser A., Renk E.: *Helv. Chim. Acta* 40, 2170 (1957).

Translated by Ž. Procházka.

## ANTHRACHINONFARBSTOFFE XI.\*

## BEITRAG ZUR CHEMIE

## DER 1,5-DISUBSTITUIERTEN ANTHRACHINONDERIVATE

L. HAVLÍČKOVÁ und J. ARIENT

*Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice - Rybitví*

Eingegangen am 19. Juni 1970

Im Zuge unserer Versuche über den partiellen Austausch der Substituenten in 1,5-disubstituierten Anthrachinonderivaten gegen die Alkylaminogruppe wurden neue Verbindungen dieser Reihe bereit, deren Eigenschaften und Reaktionen wir in dieser Mitteilung zusammenfassen. Es wurde ein präparativ anwendbares Verfahren zur Darstellung von 1-Cyclohexylamin-5-chloranthrachinon (*V*) aus 1,5-Dichloranthrachinon ausgearbeitet. Durch Reaktion von 1,5-Anthrachinondisulfonsäure mit wäßrigen Aminlösungen unter Druck wurden 1-Cyclohexylaminoanthrachinon-5-sulfonsäure<sup>1</sup> (*Ia*) und 1-(2-Propylamino)anthrachinon-5-sulfonsäure (*Ib*) bereitet. Als Nebenprodukt entstand im ersten Fall 1,5-Dicyclohexylaminoanthrachinon (*Ila*) in einer Menge von 1–5%, und im zweiten Fall wurde 1,5-Di-(2-propylamino)anthrachinon (*Iib*) in Mengen bis zu 20% isoliert. Vom Hauptprodukt lassen sich die Dialkylaminoanthrachinone auf Grund ihrer größeren Löslichkeit in Lösungsmitteln (z. B. in Benzol) trennen.

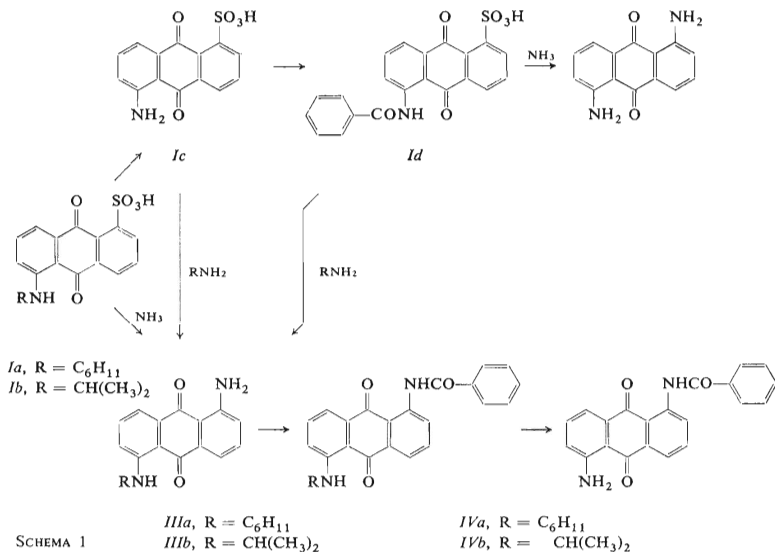
Aus 1-Alkylaminoanthrachinon-5-sulfonsäure *Ia* wurden durch Entalkylierung und Benzoylierung 1-Amino- und 1-Benzoylaminoanthrachinon-5-sulfonsäure (*Ic*, *Id*) bereitet. Der Austausch der Sulfogruppe in den Aminoanthrachinonsulfonsäuren *Ia–Id* gegen eine primäre oder sekundäre Aminogruppe wurde in wäßrigem Milieu durch Behandlung mit Ammoniak, Cyclohexylamin und 2-Propylamin in einem geschlossenen Gefäß unter Druck untersucht. Die ausgeführten Reaktionen veranschaulicht Schema 1: Der durchgestrichene Pfeil bedeutet, daß die Reaktion nicht in der angedeuteten Richtung verläuft.

\* X. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 2005 (1971).

Bei den Austauschversuchen der Sulfogruppe in Verbindung *Id* trat im Verlauf der Reaktion mit Ammoniak und Cyclohexylamin Hydrolyse der Benzoylaminogruppe ein. Wahrscheinlich erfolgte die Hydrolyse bereits in der Ausgangsverbindung, da in den nach Absaugen der wasserunlöslichen 1,5-Diaminoverbindungen anfallenden Mutterlaugen nicht die Ausgangssäure *Id* gefunden wurde, sondern ihr Hydrolyseprodukt 1-Aminoanthrachinon-5-sulfonsäure, während die Anwesenheit der erwarteten Produkte mit der Benzoylaminogruppe chromatographisch nicht einmal in Spuren nachgewiesen wurde.

Die Austauschversuche der Sulfogruppen in den Verbindungen *Ia–Id* gegen ein Chloratom, die in der für die Darstellung von Anthrachinon-Chlorderivaten üblichen Weise mit Alkylchlorat in verdünnter Mineralsäure (Salzsäure<sup>2</sup> oder Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumchlorid) durchgeführt wurden, waren erfolglos (Zersetzung der Verbindungen *Ia–Ic*, kleine Löslichkeit der Verbindung *Id*).

Die dealkylierende Spaltung der eine Sulfogruppe enthaltenden Verbindungen und der übrigen Derivate wurde in der Aluminiumchlorid-Schmelze bewerkstelligt<sup>3</sup>.



SCHEMA 1

Die Substanzen *V*, *Ila*, *Ilb*, *IIIa* und *IIIb* wurden nach ihrer Zubereitung zu Dispersionsfarbstoffen zur Färbung von synthetischen Fasern angewendet und ergaben besonders an Polyesterfasern satte, rote Nuancen. Die Auffärbungen besitzen gute Echtheiten mit Ausnahme der Sublimationsechtheit.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Reinheit der Präparate und die Zusammensetzung der Reaktionsgemische wurden chromatographisch bestimmt. Die Substanzen *Ia*–*Id* wurden außer durch den  $R_f$ -Wert durch Messung der Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich und die übrigen Anthrachinonderivate durch den Schmelzpunkt, die Elementaranalyse oder durch den Vergleich mit den üblich zugänglichen Farbstoffzwischenprodukten der Anthrachinonreihe charakterisiert. Eine Übersicht über die neu bereiteten Anthrachinonderivate gibt Tabelle I. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; zur Analyse wurden die Substanzen an einer Aluminiumoxid-Säule in Benzollösung gereinigt.

1-Cyclohexylamino-5-chloranthrachinon (*V*)

13,85 g techn. 1,5-Dichloranthrachinon wurden in 96 g trockenem Nitrobenzol bei 130°C gelöst und dann die Temperatur der Lösung während 20 Stunden langsam auf 160°C erhöht. Bei dieser Temperatur wurden 4,95 g Cyclohexylamin in 300 g Nitrobenzol portionsweise zugefügt. Nach Zusatz der halben Menge wurden zur Cyclohexylamin-Lösung ca. 4 g Pyridin zugefügt, und nach beendetem Zusatz der Cyclohexylamin-Lösung wurde das Gemisch noch 2 Stunden bei 160°C gehalten, dann erkalten gelassen und der vorwiegend die Ausgangsverbindung enthaltende Anteil abgesaugt. Aus dem Filtrat wurde nach Verjagen des Lösungsmittels mit Wasserdampf das Produkt *V* in einer Menge von 1,3 g erhalten (67%, berechnet auf das eingesetzte 1,5-Dichloranthrachinon).

1-(2-Propylamino)anthrachinon-5-sulfonsäure (*Ib*) und 1,5-Di(2-propylamino)anthrachinon (*Iib*)

In einem mit einem Ankerrührer versehenen 1000 ml Autoklaven wurde ein Gemisch von 150 g 1,5-Anthrachinondisulfonsäure-Natriumsalz (in Form eines Pulvers mit einem Gehalt von 98% reiner Substanz), 55 g 2-Nitrobenzolsulfonsäure, 15 g  $MnO_2$ , 60 g 2-Propylamin und 500 ml Wasser 36 Stunden lang auf 145–145°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die dunkelvioletten Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das trockene Produkt wurde in der Kälte mit 600 ml Benzol verrührt und der ungelöste Anteil (96 g; 79%; *Ib*) abgesaugt. Der Benzolextrakt wurde durch Aufgießen auf eine kurze Aluminiumoxid-Säule von der Substanz *Ib* gereinigt, und nach Einengen wurden 16 g (13%) Produkt *Iib* abgesaugt.

1-(Cyclohexylamino)anthrachinon-5-sulfonsäure (*Ia*) und 1,5-Di(cyclohexylamino)anthrachinon (*Iia*)

Nach dem gleichen Verfahren wie die Substanzen *Ib* und *Iib* wurden aus 1,5-Anthrachinondisulfonsäure<sup>1</sup> durch Reaktion mit Cyclohexylamin die Verbindungen *Ia* und *Iia* bereitet.

1-Amino-5-cyclohexylaminoanthrachinon (*IIIa*)

A. In einem mit einem Ankerrührer versehenen 500 ml Autoklaven wurde ein Gemisch von 60 g 1-Cyclohexylaminoanthrachinon-5-sulfonsäure, 16 g 2-Nitrobenzolsulfonsäure und 229 g ca. 24%igem wäßrigem Ammoniak 20 Stunden auf 170–175°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausbeute 37 g (74%).

B. Das Gemisch von 13,6 g 1-Aminoanthrachinon-5-sulfonsäure-hydrochlorid (*Ic*), 12 g Cyclohexylamin, 4 g 2-Nitrobenzolsulfonsäure, 80 ml Wasser und 0,5 g  $MnO_2$  wurde in einem 200 ml Autoklaven 12 Stunden auf 160°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abge-

TABELLE I  
Eigenschaften und Analyse der neuen 1,5-disubstituierten Anthrachinon-Derivate

Bezeichnung	Substituent am Anthrachinon in Stellung		Aussehen der Kristalle	Smp., °C Lösungsmittel	Summenformel (Mol. Gew.)	Gefunden		Berechnet			
	1	5				% C	% H	% N	% C	% H	% N
<i>I</i>	-NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Cl	rote Täfelchen	138—139 Aceton	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub> (337,8)	69,84 <sup>a</sup>	5,44	4,16	71,11 <sup>a</sup>	4,77	4,15
<i>IIa</i>	-NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	rotbraune Nadeln	247,5—248 Xylol	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (402,5)	77,40	7,65	6,91	77,59	7,51	6,96
<i>IIb</i>	-NH:iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-NH:iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	klarrote Nadeln	176,5—177,5 Benzol	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (322,4)	74,38	6,67	8,57	74,51	6,88	8,69
<i>IIIa</i>	-NH <sub>2</sub>	-NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	rote Nadeln	183,5—184,5 Benzol	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (320,4)	74,80	6,32	8,56	74,98	6,29	8,74
<i>IIIb</i>	-NH <sub>2</sub>	-NH:iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	lange rote Nadeln	210,5—211,5 Benzol	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (280,3)	72,68	6,03	9,83	72,84	5,76	9,99
<i>IVa</i>	-NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	violette haarförmige Nadeln	281,5—282,5 Benzol	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (424,5)	76,34	5,85	6,69	76,59	5,70	6,60
<i>IVb</i>	-NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-NH:iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	dunkelrote kleine Nadeln	232—233 Benzol	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (384,4)	74,94	5,32	7,16	74,98	5,24	7,29

<sup>a</sup> Berechnet 10,50% Cl, gefunden 10,52% Cl.

TABELLE II

Chromatographie der 1-Aminoanthrachinon-5-sulfonsäure-Derivate und Lage der Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich

Substanz	Substitution in 1-Stellung	Farbe	$R_F$	$\lambda_{\max}$ nm	$\lambda_{\max}^a$ nm
<i>Ic</i>	NH <sub>2</sub>	orange	0,46	420	510
<i>Ia</i>	NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	rot	0,70	525	513
<i>Ib</i>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	rot	0,63	520	515
<i>Id</i>	NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelb	0,65	405	510

<sup>a</sup> Für das Leukoderivat.

saugt und mit Wasser gewaschen. Substanz *IIIa* wurde mit 74% Ausbeute erhalten. Die Mutterlauge enthielt noch unreaktierte Ausgangssubstanz.

C. Das Gemisch von 5 g 1-Benzoylaminoanthrachinon-5-sulfonsäure (*IId*), 40 g Wasser, 0,2 g MnO<sub>2</sub>, 6 g Cyclohexylamin und 2 g Nitrobenzolsulfonsäure lieferte nach 12stündigem Erhitzen auf 160°C Substanz *IIIa* (anstatt der erwarteten Substanz *IVa*) in einer Ausbeute von 2 g (51%).

#### 1-Amino-5-(2-propylamino)anthrachinon (*IIIb*)

Analog wie das vorangehende Präparat wurde Substanz *IIIb* durch Reaktion der Substanz *Ib* mit Ammoniak in einer Ausbeute von 67% bereitet.

#### 1-Benzoylamino-5-cyclohexylaminoanthrachinon (*IVa*)

Die Lösung von 10 g Substanz *IIIa* in 100 g Nitrobenzol wurde bei 130°C langsam mit einem Gemisch von 7 g Benzoylchlorid und 10 g Nitrobenzol versetzt. Nach 90 Minuten wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und das Produkt durch Absaugen isoliert. Aus der Mutterlauge wurde nach Verjagen des Lösungsmittels weitere Substanz erhalten. Ausbeute 13,2 g (100%).

#### 1-Benzoylamino-5-(2-propylamino)anthrachinon (*IVb*)

Nach dem analogen Verfahren wie bei Darstellung der Substanz *IVa* wurde die Benzoylierung der Verbindung *IIIb* mit 77% Ausbeute an abgesaugten Kristallen ausgeführt. Die Mutterlauge enthielt ein Substanzgemisch.

#### 1-Benzoylaminoanthrachinon-5-sulfonsäure (*Id*)

15 g 1-Aminoanthrachinonsulfonsäure-hydrochlorid (*Ic*), erhalten aus dem Produkt *Ia* oder *Ib* durch Erhitzen<sup>3</sup> in der Aluminiumchlorid-Harnstoff-Schmelze auf 55°C, wurde in 110 ml Pyridin und 100 ml Nitrobenzol heiß gelöst und von den ungelösten Anteilen abgesaugt. Das Filtrat wurde während 30 Minuten bei 150°C mit 10 g Benzoylchlorid versetzt. Nach weiteren 30 Minuten langem Erhitzen auf 150°C wurde Pyridin abdestilliert, das Reaktionsgemisch filtriert und aus

dem Filtrat das Lösungsmittel mit Wasserdampf verjagt. Es wurden 9,5 g gelborange Kristalle des Produktes *Id* erhalten.

#### Versuch des Ersatzes der Sulfogruppen durch Chlor

In eine Lösung von 3 g 1-Benzoylaminoanthrachinon-5-sulfonsäure (*Id*) in einem Gemisch aus 40 g Wasser, 10 g konz. Schwefelsäure und 0,8 g Kochsalz wurden bei 98°C 0,8 g Natriumchlorat in 5 ml Wasser langsam zugefügt. Nach 8 Stunden wurde die ursprüngliche Substanz zurückerhalten. Unter diesen Bedingungen zersetzten sich die Sulfonsäuren *Ia–Ic*.

#### Chromatographie

1-Aminoanthrachinon-5-sulfonsäure und ihre Derivate (*Ia–Id*) wurden auf Papier Whatman Nr. 4 chromatographiert und die Chromatogramme mit Pyridin-Ammoniak-Amylalkohol-Mischung 1 : 1 : 1 entwickelt (Tab. II). Die Messung der Absorptionskurven dieser Stoffe erfolgte in wäßriger Lösung gegen Wasser und in der alkalisch-ammoniakalischen Küpe (Lösung der Leukosalze nach Reduktion mit Alkalidithionit) gegen die sog. blinde Küpe (alkalisch-ammoniakalische Dithionitlösung) unter Anwendung des Geräts Spekol.

Die 1-Aminoanthrachinonderivate, die keine Sulfogruppe enthalten, wurden an einer Silicagelfolie der Marke Silufol dünn-schichtchromatographiert und die Chromatogramme mit Hexan-Aceton-Mischung 3 : 1 entwickelt (Tab. III).

TABELLE III

#### Chromatographie an Silufol

Substanz	Farbe	$R_F$	Substanz	Farbe	$R_F$
<i>V</i>	dunkelrot	0,51	<i>IVb</i>	braunviolett	0,35
<i>IIIb</i>	rot	0,26	<i>IVa</i>	braunviolett	0,45
<i>IIIa</i>	rot	0,28	<i>IIb</i>	violett	0,53
			<i>IIa</i>	violett	0,63

Für die Ausführung der Elementaranalysen danken wir dem Arbeitskollektiv aus der analytischen Abteilung unseres Instituts unter Leitung von Dipl.-Ing. L. Synek und für die Messung der Absorptionskurven der Arbeitsgruppe unter Leitung von Dipl.-Ing. K. Obruba.

#### LITERATUR

1. Farbenfabrik Bayer AG: DBP 1 222 051 (1965).
2. Farbenfabrik Bayer AG: DRP 205 195 (1907).
3. Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG: Brit. Pat. 1 066 750 (1964).

Übersetzt von M. Wichsová.