

ANTHRACHINONFARBSTOFFE XV.* ÜBER ANTHRACHINONYLTRIAZENE

J. ARIENT und K. PANUŠ

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví

Eingegangen am 14. April 1971

Es wurden die Anthrachinonyltriazene I–VII bereitet. Bei ihrer Reduktion entsteht 1- bzw. 2-Aminoanthrachinon. Die Nitrierung erfolgt eindeutig im Anthrachinongerüst in 4-Stellung. Die Reduktion der nitrierten Anthrachinonyltriazene verläuft schwierig, unter Bildung von 1,4-Diaminoanthrachinon.

Die von Griess^{1–3} entdeckten Alkylaryltriazene oder Diazoaminoverbindungen bilden den Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Publikationen, die die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen behandeln^{4–12}. In der Farbstoffchemie wurden die Triazene als sog. Eisfarben der Handelsbezeichnung Rapidogen angewendet, bei denen von der Unbeständigkeit der Triazene in saurem Milieu Gebrauch gemacht wurde. In letzter Zeit wird hauptsächlich den toxiologischen Eigenschaften der Triazene Aufmerksamkeit geschenkt^{13,14}. Die Anthrachinonyltriazene werden in üblicher Weise durch Reaktion von wäßriger Anthrachinonyldiazoniumsulfatlösung mit einer wäßrigen Aminhydrochlorid-Lösung in alkalischem Milieu bereitet. Es sind dies farbige Stoffe, die unter Normalbedingungen durchaus beständig sind und in der Regel bei einer Temperatur über 100°C schmelzen. Thermische Zersetzung erfolgt oberhalb 200°C. Im Gegensatz zu den Triazenen der Benzol- oder Naphthalinreihe sind die Anthrachinonyltriazene in saurem Milieu beständig. Die 3-Hydroxyderivate werden als empfindliche Reagenzien zum Nachweis von Magnesium verwendet¹⁵. Die Reaktivität der Anthrachinonyltriazene hängt angeblich von der *cis-trans*-Konfiguration der Azogruppe ab¹⁶. So gibt z.B. die niederschmelzende 1-(1'-Anthrachinonyl)-3,3-diäthyltriazin-Modifikation (Smp. 79,4°C) beim Erhitzen mit Benzol in Gegenwart von Essigsäure 1-Phenylaminoanthrachinon, während das höherschmelzende Isomere (Smp. 146°C) nicht reagiert. Mit trockenem Chlorwasserstoff reagiert das niederschmelzende Isomere praktisch nicht (3%), mit dem höherschmelzende Isomeren liefert es 1-Chloranthrachinon in 97%iger Ausbeute. Die Anthrachinondinitro-, -nitramino- bzw. -diaminoderivate kann man nicht durch direkte Substitution bereiten. Bei der Nitrierung von Anthrachinon entsteht das schwer trennbare Gemisch des Mono- und Dinitroanthrachinons, und bei der Nitrierung von 1-Aminoanthrachinon wird zufolge der Protonierung des Stickstoffatoms der Aminogruppe ein Gemisch von 1-Amino-2-nitro- und 1-Amino-4-nitroanthrachinon erhalten. Das in der technischen Praxis wichtige 1,4-Diaminoanthrachinon muß man daher indirekt aus Chinizarin durch Behandlung mit Ammoniak unter Druck bereiten. Wenn man den Protonierungsgrad des Stickstoffatoms der Aminogruppe durch Acetylierung herabsetzt, so entsteht überwiegend 1-Amino-4-nitroanthrachinon und bloß mit 8% Ausbeute¹⁷ 1-Amino-2-anthrachinon. Eine noch markante Beeinträchtigung der Substitution in 2-Stellung des Anthrachinongerüsts wird bei

* XIV. Mitteilung: diese Zeitschrift 37, 1533 (1972).

1-Chloracetylaminoanthrachinon erreicht¹⁸. Zur Unterdrückung der Bildung des 2-Derivats trägt auch der sterische Effekt des Acylrestes bei. Bei der Nitrierung von Anthrachinonyltriazinen ließ sich voraussetzen, daß eine starke Abnahme der protonierten Form des Anthrachinongerüsts eintritt, wodurch die Nitrierung glatt verlaufen sollte unter bevorzugtem Eintritt des Nitroniumions in 4-Stellung.

Wir bereiteten die bisher nicht beschriebenen Anthrachinonyltriazene 1-(1'-Anthrachinonyl)-3-methyltriazene (*I*), 1-(1'-Anthrachinonyl)-3,3-dimethyltriazene (*II*), 1-(1'-Anthrachinonyl)-3-methyl-3-phenyltriazene (*III*), 1-(1'-Anthrachinonyl)-3-cyclohexyltriazene (*IV*), 1-(1'-Anthrachinonyl)-3,3-diphenyltriazene (*V*), 1-(1'-Anthrachinonyl)-3-(*p*-nitrophenyl)triazene (*VI*) und 1-(2'-Anthrachinonyl)-3,3-dimethyltriazene (*VII*). Alle diese Verbindungen sind wasserlöslich. In Lösungsmitteln steigt ihre Löslichkeit in der Reihe *n*-Hexan, Methanol, Butanol, Aceton und Benzol. Ihre Lösungen in Schwefelsäure sind bei 0–10°C beständig, bei höheren Temperaturen zersetzen sie sich offenbar zum Diazoniumkation und Ausgangsamin. Bei der Reduktion der Anthrachinonyltriazeneverbindungen erhielten wir 1- bzw. 2-Aminoanthrachinon. Von den angewandten Reduktionsmitteln (Natriumsulfid, Zink in alkoholischer Natronlauge, Dithionit, Zink in verdünnter Kalilauge) erwies sich sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch hinsichtlich der Qualität des gebildeten Aminoanthrachinons am günstigsten die Reduktion mit Zink in alkoholischer Natronlauge. Trotzdem überstiegen die 1-Aminoanthrachinon-Ausbeuten nicht 40%. Mit konzentrierter Salpetersäure in 90%iger Schwefelsäure verläuft glatte Nitrierung der Anthrachinonyltriazenderivate. Die Nitrierung des Dimethyltriazens *II* ergab 1-(4'-Nitro-1'-anthrachinonyl)-3,3-dimethyltriazene (*VIII*), des Methylphenyltriazens *III* 1-(4'-Nitro-1'-anthrachinonyl)-3-methyl-3-phenyltriazene (*IX*) und des Cyclohexyltriazens *IV* 1-(4'-Nitro-1'-anthrachinonyl)-3-cyclohexyltriazene (*X*). Die Reduktion der nitrierten Anthrachinonyltriazene verläuft sehr schwierig, am besten mit Zinn(II)-chlorid in Natronlauge. Die relativ besten Resultate wurden bei der Reduktion von 1-(4'-Nitro-1'-anthrachinonyl)-3,3-dimethyltriazene (*VIII*) erhalten, wobei 1,4-Diaminoanthrachinon in 60–80%iger Ausbeute entsteht. Bei der Reduktion von 1-(4'-Nitro-1'-anthrachinonyl)-3-cyclohexyltriazene (*X*) entsteht ein buntes Stoffgemisch, in dem 1,4-Diaminoanthrachinon nur in Spuren vorhanden ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Anthrachinonyltriazene

Die Paste des durch Diazotierung von 15,6 g (0,07 mol) 1-Aminoanthrachinon bereiteten Anthrachinon-1-diazoniumsulfats wurde in 1000 ml Wasser gelöst und die filtrierte Lösung unter stetigem Rühren in ein Gemisch aus 0,31 mol Amin und 250 ml (0,31 mol) 2,5*M* Natriumcarbonat bei 10°C getropft. Im Fall von Diphenylamin wurde seine äthanolische Lösung (250 ml) und im Fall von *p*-Nitranilin seine Lösung in Aceton (200 ml) verwendet. Die ausgeschiedene gelbe Substanz wurde abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurden die Anthrachinonyl-

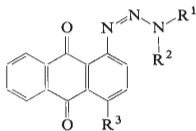
TABELLE I
Darstellung der Anthrachinonyltriazene

Triazen	Ausgangsamín	Smp. °C	Ausbeute g. (%)	Summenformel (Mol. - Gew.)	Berechnet/Gefunden		
					% C	% H	% N
<i>I</i>	30%iges wäbr. Methylamin	160—162	13,8 (75)	$C_{15}H_{11}N_3O_2$ (265,3)	67,91 67,73	4,18 4,35	15,84 15,75
<i>II</i>	Dimethylamin- hydrochlorid	154—156	15,8 (81)	$C_{16}H_{13}N_3O_2$ (279,3)	68,80 68,76	4,69 4,98	15,05 15,06
<i>III</i>	N-Methylanilin	183—185	18,2 (76)	$C_{21}H_{15}N_3O_2$ (341,3)	73,89 73,54	4,43 4,59	12,31 12,40
<i>IV</i>	Cyclohexylamin	141—143	17,3 (74)	$C_{20}H_{19}N_3O_2$ (333,4)	72,05 71,85	5,74 5,57	12,61 12,54
<i>V</i>	Diphenylamin in Äthanol	132—134	14,9 (53)	$C_{26}H_{17}N_3O_2$ (403,4)	77,40 76,94	4,25 4,59	10,42 10,21
<i>VI</i>	<i>p</i> -Nitranilin in Aceton	133—135	12,6 (48)	$C_{12}H_{12}N_4O_4$ (372,3)	64,51 64,26	3,25 3,57	15,05 15,12
<i>VII</i>	Dimethylamin- hydrochlorid	205—207	12,7 (65)	$C_{26}H_{13}N_3O_2$ (279,3)	68,80 69,02	4,69 4,70	15,05 14,50

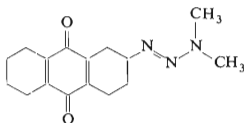
TABELLE I
Nitrierung der Anthrachinonyltriazene

Nitroderivat Triazen	Smp. °C	Ausbeute, g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Berechnet/Gefunden		
				% C	% H	% N
<i>II</i> <i>VIII</i>	212—214	13 (80)	$C_{16}H_{12}N_4O_4$ (324,3)	59,26 59,01	3,73 3,77	17,28 17,00
<i>III</i> <i>IX</i>	231—234	16,4 (85)	$C_{21}H_{14}N_4O_4$ (386,3)	65,28 64,95	3,65 3,69	14,50 14,46
<i>IV</i> <i>X</i>	206—208	14,5 (75,6)	$C_{20}H_{18}N_4O_4$ (378,4)	63,48 63,70	4,82 4,92	14,81 14,87

triazene aus der Acetonlösung mit Wasser umgefällt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.



- I, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{H}$
 II, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$
 III, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^3 = \text{H}$
 IV, $R^1 = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$
 V, $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^3 = \text{H}$
 VI, $R^1 = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = R^3 = \text{H}$
 VIII, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{NO}_2$
 IX, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^3 = \text{NO}_2$
 X, $R^1 = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{NO}_2$



VII

Reduktion der Anthrachinonyltriazene

a) *Mit Zink und Natriumhydroxid.* Das Gemisch aus 0,003 mol Anthrachinonyltriazene, 4 g (0,56 mol) Zinkstaub, 150 ml Äthanol und 6 g (0,15 mol) Natriumhydroxid wurde unter Rühren 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Dann wurde die gebildete Lösung heiß filtriert und durch Zusatz von 300 ml Wasser das reduzierte Produkt ausgeschieden. Die 1-Aminoanthrachinon-Ausbeute aus Substanz II betrug 33%, aus Substanz III 28% und aus Substanz IV 20%.

b) *Mit Natriumsulfid.* Das Gemisch aus 0,003 mol Anthrachinonyltriazene, 6 g (0,025 mol) Natriumsulfid und 60 ml Wasser wurde am Wasserbad auf 95°C erhitzt. Nach beendeter Reduktion wurde der feste Stoff abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus den Substanzen II bis IV wurde 1-Aminoanthrachinon bloß in Spurenausbeuten erhalten.

c) *Mit Natriumdithionit in alkalischem Milieu.* Das Gemisch aus 0,003 mol Anthrachinonyltriazene, 0,06 mol Natriumdithionit und 125 ml Wasser wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren der Lösung wurde das Filtrat 1 Stunde mit Luft oxydiert¹ und der ausgeschiedene Stoff abgesaugt. Die 1-Aminoanthrachinon-Ausbeute aus Substanz II betrug 17%, aus Substanz III 19% und aus Substanz IV 9%. Die Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Salzsäure und mit Zink in Essigsäure führte nicht zum Ziel.

Nitrierung der Anthrachinonyltriazene

0,05 mol Anthrachinonyltriazene wurden in 209 g (2 mol) 90%iger Schwefelsäure bei 0–5°C gelöst und bei 0°C während 10 Minuten tropfenweise mit 3,26 g (0,05 mol) 98%iger Salpetersäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C weitere 20 Minuten gerührt und dann in ein Gemisch aus 1 000 g Eis und 4 000 g Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Stoff wurde abgesaugt und mit Wasser neutralgewaschen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

Reduktion der Nitroanthrachinonyltriazene

Das Gemisch aus 0,035 mol Nitroanthrachinonyltriazen, 39,9 g (0,175 mol) Zinn(II)-chlorid, 28 g (0,7 mol) Natriumhydroxid und 150 ml Wasser wurde 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wurde auf 25°C abgekühlt, der ausgeschiedene schwarze Stoff abgesaugt und mit Wasser neutralgewaschen. Aus 1-(4"-Nitro-1'-anthrachinonyl-3,3-dimethyltriazen (X) wurde 1,4-Diaminoanthrachinon mit 63,5% Ausbeute, aus 1-(4"-Nitro-1'-anthrachinonyl)-3-cyclohexyltriazen (XI) mit 43% Ausbeute und aus 1-(4"-Nitro-1'-anthrachinonyl)-3-methyl-3-phenyltriazen (XII) mit 32% Ausbeute erhalten.

Als qualitative analytische Methode zur Identifizierung der Anthrachinonyltriazene wurde die Dünnschichtchromatographie auf SiO₂ herangezogen, die auf Silufol ausgeführt wurde. Als mobile Phase diente n-Hexan-Aceton-Mischung (3,5 : 1).

Die Elementaranalysen wurden in der analytisch-physikalischen Abteilung unseres Instituts unter Leitung von Dipl.-Ing. L. Synek durchgeführt.

LITERATUR

1. Griess P.: Ann. 121, 258 (1862).
2. Griess P.: J. Chem. Soc. 19, 57 (1866).
3. Griess P.: Ber. 7, 1618 (1879).
4. Bayer S., Jaeger C.: Ber. 8, 148 (1875).
5. Wallach O.: Ann. 235, 233 (1886).
6. Dimroth O.: Ber. 38, 680 (1905).
7. Pechmann H., Frobenius L.: Ber. 27, 898 (1894).
8. Dimroth O.: Ber. 40, 2376 (1907).
9. Dimroth O., Pfister K.: Ber. 43, 2757 (1910).
10. Kleifeller H., Bönig G.: J. Prakt. Chem. (2), 132, 175 (1932).
11. Brit. Pat. 941 489 (13. 11. 1963); Chem. Abstr. 60, 6788 (1964).
12. Počinok V. J.: Ž. Obšč. Chim. 16, 1303 (1946).
13. Clarke D. A., Barclay R. K., Stock C. Ch., Rondesvedt C. S., Muller J. A., Pagliaro A., O'Longlin J., Hogan P.: Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 90, 489 (1955).
14. Bamberger E.: Ber. 33, 3510 (1900).
15. Počinok V. J., Pompa V. P., Touškov O. D.: Ukrain. Chim. Ž. 23, 629 (1967); Chem. Abstr. 52, 10037 (1956).
16. Pučkov W. A.: Ž. Vsesoj. Chim. Obšč. Im. Mendelejeva 6, 240 (1961).
17. Lauer K.: J. Prakt. Chem. 136, 1 (1933).
18. Pánek J., Marhan J.: Private Mitteilung.

Übersetzt von M. Wichsová.