

Verfügung. Hier wurden für die grösseren Rechnungen (Kleinst-Quadrat-Verfeinerung) Programme von F. R. AHMED und Mitarbeitern vom National Research Council in Ottawa verwendet, während für die kleineren Arbeiten Fortran-Programme von der 7070 und 1401 übernommen und in Zusammenarbeit mit W. OBERHÄNSLI angepasst wurden⁵⁾.

Herrn Dr. G. SCHETTY möchte ich für die Problemstellung danken.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* 51, 577 (1968).
 [2] R. GRIEB & A. NIGGLI, *Helv.* 48, 317 (1965).
 [3] «International Tables for X-Ray Crystallography», Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham 1952.
 [4] W. S. McDONALD & D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta cryst.* 22, 37 (1967).
 [5] F. R. AHMED & W. H. BARNES, *Acta cryst.* 16, 1249 (1963).
 [6] W. KLYNE & V. PRELOG, *Experientia* 11, 521 (1960).

⁵⁾ Für die Erlaubnis zur Benützung der Programme sei hier diesen Herren gedankt.

74. Farbstoffe aus Naphtazarin-1,3-Dien-Addukten

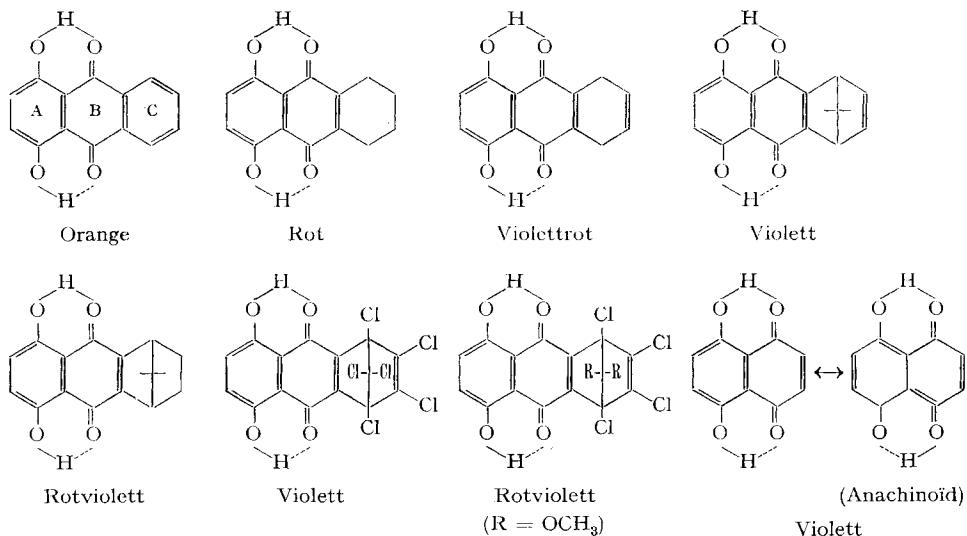
von R. E. Winkler

SANDOZ AG, Basel

(6. XII. 67)

Summary. The amination and oxidation of naphthazarin-diene adducts leads to known and to new anthraquinone and tricyclic naphthazarin dyestuffs and their intermediates. The new products allow extension of the hitherto known (especially green) color range of dyes. The mechanism of the reaction is discussed.

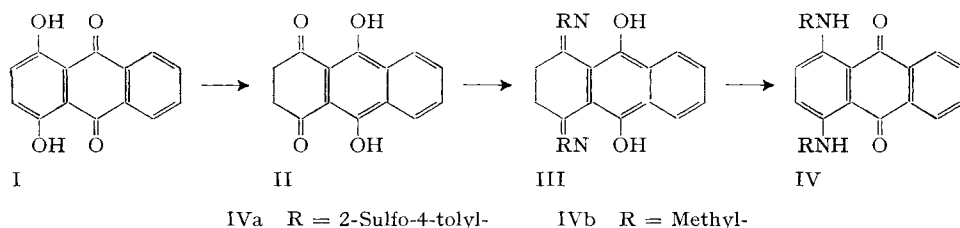
Die aus Naphtazarin-1,3-Dien-Addukten durch Oxydation herstellbaren Chinone unterscheiden sich farblich stark voneinander, was uns zur Frage veranlasste, wie



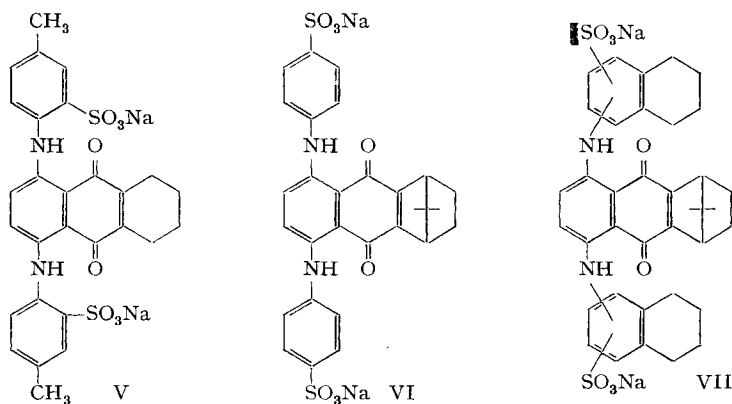
sich dieser Effekt auf die aus diesen Chinonen herstellbaren Farbstoffe auswirken könnte [1]. Die folgende Zusammenstellung zeigt eine Auswahl solcher Chinone mit Angabe ihrer Lösungsfarben in organischen Lösungsmitteln im Vergleich mit Naphtazarin.

Während alicyclische Anellierung am Naphtazarin zu Produkten von violetter bis kirschroter Farbe führt, ergibt aromatische Anellierung ein Produkt (Chinizarin) von gelboranger Lösungsfarbe. Beim Naphtazarin werden allgemein anachinoide Grenzstrukturen angenommen [2], welche seine tiefe Farbe gegenüber dem schwachfarbigen Chinizarin erklären könnten. Wieweit dieser Effekt bei den alicyclisch anellierten Naphtazarinen eine Rolle spielt, ist noch unbekannt.

Chinizarin (I), ein aromatisch anelliertes Naphtazarin, lässt sich nach den bekannten Methoden der Anthrachinonfarben-Chemie mittels Dithionit zu 2,3-Dihydrochinizarin (II) reduzieren, welches mit primären Aminen in Diimine III überführbar ist, die ihrerseits unter Isomerisierung zu blauen und grünen Farbstoffen IV oxydierbar sind (z. B. IVa = Alizarincyanningrün G, IVb = Cellitonechtblau B).



Alicyclisch anellierte Naphtazarine lassen sich in nur mässigen Ausbeuten analog hierzu in Farbstoffe überführen¹⁾. Diese zeichnen sich durch gelbstichigere Nuancen aus als die ihnen entsprechenden Farbstoffe aus Chinizarin. Der dem blaugrün färbenden Alizarincyanningrün G (IVa) entsprechende Tetrahydrofarbstoff V ist z. B. gelbgrün, der dem grünlichblauen Farbstoff aus sulfiertem 1,4-Dianilinoanthrachinon entsprechende Farbstoff VI ist grasgrün.

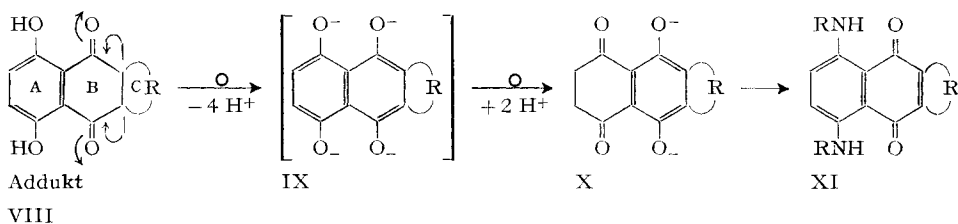


¹⁾ Der erste Syntheseschritt, die Dithionitreduktion, verläuft hier uneinheitlich.

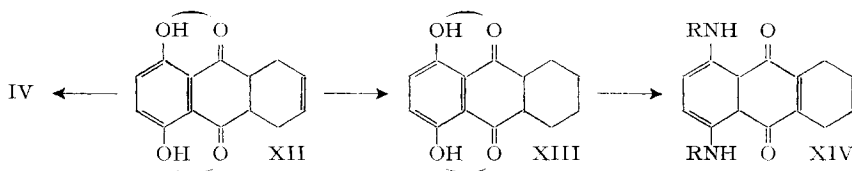
In dieser Farbstoffreihe kommen auch Farbstoffe mit besonders guten Nassechtheiten vor. Der Farbstoff VII, der auf Grund seiner Synthese (vgl. VII, Exper. Teil) wohl eine starre dreidimensionale Struktur besitzt, ist genau so walkecht wie die besten bisher bekannten Walkfarbstoffe der Anthrachinonreihe. Walkechte Naphtazarinfarbstoffe waren bisher unbekannt. Die anellierte Naphtazarine liefern nun aber walkechte Farbstoffe.

Die neuen Farbstoffe lassen sich durch Amidierung mit primären Aminen und Oxydation direkt aus Naphtazarin-Dien-Addukten VIII gewinnen [3], und zwar unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Herstellung von Farbstoffen des Typus IV aus 2,3-Dihydrochinizarin (II), was auf Grund der Strukturunterschiede von VIII und II nicht ohne weiteres ersichtlich ist.

Unter dem Einfluss des zur Amidierung nötigen primären Amins (oder einer sonstigen Base) wird ein Naphtazarin-Dien-Addukt VIII wahrscheinlich zunächst unterhalb seiner Amidierungstemperatur vierfach deprotoniert, indem die Hydroxylprotonen und die Protonen an den angulären Kohlenstoffatomen abdissoziieren. Die Molekel stabilisiert sich durch Wanderung der negativen Ladungen von den angulären Kohlenstoffatomen an die Keto-Sauerstoffatome und von den Hydroxylat-Anionen an die β -Kohlenstoffatome, wo doppelt reprotoniert wird. Das somit entstandene, und durch NMR.-Spektroskopie einer entsprechenden Reaktionslösung an einem Beispiel (vgl. Exper. Teil, Ende) nachgewiesene Dianion X des Analogons zu 2,3-Dihydrochinizarin (II) wird unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie letzteres imidiert, isomerisiert und zu Farbstoffen XI oxydiert (vgl. Übergang II \rightarrow IV).



Das Naphtazarin-1,3-Butadien-Addukt XII im speziellen gibt nach Amidierung (= Imidierung + Isomerisierung) und Oxydation mit Luft die bekannten Anthrachinonfarbstoffe IV der Chinizarinreihe auf neuem Wege.



Naphtazarin-Dien-Addukte enthalten naturgemäss eine isolierte Doppelbindung, die katalytisch hydrierbar ist, wobei Verbindungen wie z.B. XIII entstehen, die ebenfalls in Farbstoffe XIV überführbar sind. Aus einem Addukt XII kann somit immer ein Paar von Farbstoffen hergestellt werden (z.B. IV und XIV).

Bei der Hydrierung dieser Naphtazarin-Addukte treten neben XIII keine stärker reduzierten Verbindungen auf; offenbar schützen die Hydroxylgruppen durch Chelatbildung die Ketogruppen vor reduktivem Angriff.

Wird im speziellen das Butadien-Addukt XII zu XIII hydriert und dieses amidiert und oxydiert, so entstehen auf neuem Wege die wohlbekannten Farbstoffe XIV der Tetrahydrochinizarin-Reihe; diese wurden bisher aus Chinizarin über dessen Dimethyläther, Tetrahydroleukochinizarin-dimethyläther und Tetrahydroleukochinizarin hergestellt [4].

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung (Dr. W. SCHÖNIGER) ausgeführt. Die NMR.-Studie verdanke ich Herrn Dr. P. NIKLAUS unseres physikalischen Laboratoriums. Herrn W. PETER danke ich für experimentelle Hilfe, Herrn Dr. P. BITTERLI für wertvolle Diskussionen.

Experimentelles. – Alle Smp. wurden in einem Apparat nach Dr. M. TOTTOLI mit einem Satz ANSCHÜTZ-Thermometern ermittelt und sind nicht korrigiert. Die Protonenresonanzspektren (NMR.) wurden mit einem VARIAN-Protonenresonanzspektrographen A-60 aufgenommen. Lösungsmittel: CDCl_3 , bzw. Dimethylsulfoxid. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten angegeben (interner Standard: Tetramethylsilan).

Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf Glasplatten mit Silicagel G als Träger aufsteigend ausgeführt. Mobile Phase für Chromatogramme der Addukte und der in Wasser unlöslichen Farbbasen: 97% Chlorbenzol + 3% Äthanol; für wasserlösliche Farbstoffe: Gemisch aus 100 ml Toluol, 80 ml Äthanol abs., 20 ml Triäthylamin, 50 ml Dioxan und 5 ml Wasser.

Chinone aus Naphtazarin-1,3-Dien-Addukten. 100 mg Naphtazarin-1,3-Dien-Addukt wurden in 5 ml 1N Natronlauge unter Luftdurchleiten 3 Std. auf 80° erwärmt. Nach Erkalten und Neutralisieren mit 1N Salzsäure wurde das entstandene Chinon abgenutscht, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeuten betragen zwischen 70 und 100% d.Th. Die Addukte mit Hexachlorcyclopentadien bzw. Dimethoxytetrachlorcyclopentadien wurden kalt oxydiert; ebenso das Butadien-Addukt, falls man das nur partiell dehydrierte 5,8-Dihydrochinizarin (statt Chinizarin) erhalten wollte. Die Chinone wurden dünnschichtchromatographisch auf Reinheit geprüft (Prüfung wie bei den Addukten).

Chinone aus Addukten von Naphtazarin an	Lösungsfarbe in Aceton	Benzol	Rf-Wert
Butadien (= Chinizarin)	gelborange	gelborange	6,9
Isopren (= 6-Methylchinizarin)	gelborange	orange	7,0
Chloropren (= 6-Chlorchinizarin)	orange	orange	7,1
Butadien, Addukt monohydriert (= Tetrahydrochinizarin)	orangerot	kirschrot	7,7
Cyclopentadien	violett	violett	6,1
Cyclopentadien, Addukt monohydriert	rotviolett	rotviolett	6,3
Hexachlorcyclopentadien	rotviolett	violett	5,9
Dimethoxytetrachlorcyclopentadien	rotviolett	rotviolett	5,8
Naphtazarin zum Vergleich	violett	violett	5,4

Naphtazarin-Butadien-Addukt XII. 6 g sublimiertes Naphtazarin wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit 10 ml Butadien 12 Std. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Das beim Abkühlen auskristallisierte Addukt wurde abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet: 6,7 g gelbliche Kristalle. Smp. 161° (unter Rotfärbung), dünnschichtchromatographisch einheitlich. NMR.-Signale: 2,3–2,7 ppm (4 Allyl-H), 3,1 ppm (2 Methin-H; Singulett), 5,8 ppm (2 Vinyl-H), 7,4 ppm (2 arom. H), 12 ppm (2 OH). CDCl_3 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244) Ber. C 69,0 H 4,9 O 26,3% Gef. C 68,8 H 4,7 O 26,3%

Naphtazarin-Isopren-Addukt. 4 g Naphtazarin wurden mit 3 ml Äthanol benetzt und das Gemisch mit 8 ml Isopren, 0,1 g Phenothiazin und 0,1 g Hydrochinon 6 Std. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man dünn-schichtchromatographisch einheitliches Isoprenaddukt: 5,1 g; Smp. 115–117°.

$C_{15}H_{14}O_4$ (258) Ber. C 69,8 H 5,4 O 24,8% Gef. C 69,2 H 5,2 O 24,1%

Naphtazarin-Chloropren-Addukt. 4 g feingemahlene Naphtazarin wurden mit 10 ml Chloropren-Toluol-1:1-Gemisch und 0,1 g Phenothiazin 6 Std. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 5,2 g Rohprodukt, das dünn-schichtchromatographisch mit noch ca. 5% Naphtazarin und 5% 2-Chloranthrachinon verunreinigt war. Smp. 90–107°.

$C_{14}H_{11}ClO_4$ (278,5) Ber. Cl 12,8% Gef. Cl 12,1%

Naphtazarin-Cyclopentadien-Addukt. 5 g Naphtazarin wurden in 25 ml Cyclopentadien 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Petroläther zur erkalteten Suspension wurde abfiltriert, mit wenig Petroläther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet: 5,8 g, Smp. 138–143°. Die Substanz färbt sich beim Schmelzen kirschrot an, bei 220° tritt starke Gasentwicklung auf. Das Addukt ist nach Dünn-schichtchromatogramm einheitlich. NMR.-Signale: 1,6 ppm (CH_2 -H), 3,4 ppm (2 Allyl-H), 3,7 ppm (2 Methin-H), 6,1 ppm (2 Vinyl-H), 7,2 ppm (2 arom. H), 12,5 ppm (2 OH).

$C_{15}H_{12}O_4$ (256) Ber. C 70,3 H 4,7 O 25,0% Gef. C 70,0 H 4,8 O 25,4%

Naphtazarin-Hexachlorcyclopentadien-Addukt. 5 g Naphtazarin wurden in 25 ml Hexachlorcyclopentadien 5 Std. auf 140–170° erhitzt. Nach Erkalten wurde abgenutscht, mit wenig Petroläther gewaschen und bei 60° getrocknet: 8,9 g, Smp. 201–203° (unter Rotfärbung). Dünn-schichtchromatogramm einheitlich. NMR.-Signale: 4,1 ppm (2 Methin-H), 7,4 ppm (2 arom. H), 12 ppm (2 OH).

$C_{15}H_6Cl_6O_4$ Ber. C 38,8 H 1,3 Cl 46,0 O 13,8%
(463) Gef. „ 39,1 „ 1,2 „ 45,8 „ 13,6%

Naphtazarin-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien-Addukt. 5 g Naphtazarin wurden in 25 ml Dimethoxytetrachlorcyclopentadien 2 Std. bei 35° verrührt und anschliessend 10 Min. auf 140° erhitzt. Nach Abkühlen wurde abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet: 7,8 g, Smp. 193–195°. Dünn-schichtchromatogramm einheitlich.

$C_{17}H_{12}Cl_4O_6$ Ber. C 45,0 H 2,6 Cl 31,3 O 21,1 CH_3O 13,7%
(454) Gef. „ 44,5 „ 2,7 „ 32,4 „ 20,7 „ 14,4%

Dihydroderivat des Naphtazarin-Butadien-Adduktes (XIII). 4 g Naphtazarin-Butadien-Addukt wurden in 60 ml Eisessig suspendiert und bei Gegenwart von 100 mg Pt mit Wasserstoff katalytisch hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol-Äq. H_2 wurde die Hydrierung abgebrochen (sie kam praktisch zum Stillstand), noch etwas Eisessig zugegeben, aufgewärmt, die warme Lösung vom Platin abfiltriert und bei 45° im Vakuum eingengt. Das auskristallisierende Rohprodukt enthielt ca. 10% Chinizarin und schmolz bei 77–86°. Es wurde ungereinigt zur später beschriebenen Farbstoffherstellung verwendet.

Dihydroderivat des Naphtazarin-Isopren-Adduktes. Wie das Butadien-Dihydro-Addukt hergestellt. Auch hier kam die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol-Äq. Wasserstoff praktisch zum Stillstand. Das Rohprodukt enthielt wenig 6-Methylchinizarin. Es wurde als Abdampfrückstand weiter verarbeitet.

Dihydroderivat des Naphtazarin-Cyclopentadien-Adduktes. 25 g Naphtazarin-Cyclopentadien-Addukt wurden in 250 ml Eisessig in Gegenwart von 0,5 g Pt hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol-Äq. Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Zum Abtrennen des Platins wurden noch 150 ml Eisessig zugefügt, das Ganze erwärmt, filtriert und die Lösung im Vakuum eingengt. Nach Zugabe von Wasser wurde über Nacht stehengelassen, anderntags abgenutscht mit Wasser neutral gewaschen und bei 20° im Vakuumexsikator getrocknet: 24,5 g; Smp. 143–146°.

$C_{15}H_{14}O_4$ (258) Ber. C 69,7 H 5,4 O 24,8% Gef. C 69,4 H 6,0 O 24,7%

1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon (IVa). Das Gemisch aus 1 g Naphtazarin-Butadien-Addukt und 5 g *p*-Toluidin wird in Gegenwart von 0,3 g Borsäure 2 Std. bei 90° gerührt. Dann wird Luft durch das Reaktionsgemisch geblasen, bis das Leuko-Kondensationsprodukt oxydiert ist. Man lässt auf 70° erkalten, verdünnt mit 5 ml Methanol und rührt, bis die Temperatur auf 20°

gesunken ist. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 100° getrocknet.

1 g dieser Farbbase wird bei 20° in 6 g 100-proz. Schwefelsäure gelöst. Nach Zugabe von 0,01 g Selen tropft man bei 20–25° 4 g 20-proz. Oleum zu, erwärmt die Masse auf 40° und rührt bei 40°, bis eine Probe in Wasser vollständig löslich ist (etwa 1 Std.). Dann wird das Sulfonierungsgemisch auf 30 ml 15-proz. Natriumchloridlösung gegossen; der ausgefällte Farbstoff wird abgesaugt, mit 15-proz. Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet: 1,6 g Alizarincyaningrün G (IVa). Die Identität mit dem durch Umsetzen von 1 Mol Chinizarin mit 2 Mol *p*-Toluidin und anschließendem Sulfieren erhältlichen Produkt IVa wurde durch deckungsgleiche IR.-Spektren (Nujol), Rf-Wertvergleich und die blaugrüne Wollfärbung bewiesen.

1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-5,6,7,8-tetrahydro-anthrachinon (V). Der Farbstoff wird nach den Angaben wie bei IVa, jedoch aus 1 g Dihydroderivat des Naphtazarin-Butadien-Adduktes, hergestellt. Vor dem Sulfieren wird die Farbbase (Rf-Wert im Dünnschichtchromatogramm: 0,8) mit 2 ml heissem Nitrobenzol extrahiert (Nebenprodukte löslich) und dann wie oben sulfiert. Man erhält 1,3 g eines grünen Pulvers, das sich in Wasser mit grüner Farbe löst und Wolle in grünem Ton anfärbt. Rf-Wert: 0,1. Die Wollfärbung aus V ist bedeutend gelbstichiger als diejenige aus IVa, etwas gelbstichiger als diejenige aus VI.

1,4-Bis-(p-sulfo-anilino)-5,6,7,8-tetrahydro-5,8-endomethylen-anthrachinon (VI). 1 g Naphtazarin-Cyclopentadien-Addukt wird bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur in 10 ml Eisessig in Gegenwart von 0,1 g Platinoxid mit Wasserstoff hydriert. Das entstandene Dihydroderivat wird durch Eindampfen des Eisessigs im Vakuum bei 40° gewonnen. Es wird dann mit 5 g Anilin, 0,05 g Borsäure und 0,1 ml konz. Salzsäure auf 90° erwärmt, klärfiltriert (Pt-Entfernung) und dann 1½ Std. unter Luftzutritt gerührt. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Produkt (Rf-Wert: 0,8) abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Diese Farbbase wird in 6 g 100-proz. Schwefelsäure gelöst und mit 5 g 20-proz. Oleum bei 40° in Gegenwart von 0,1 g Selen sulfiert. Nach Aufarbeitung wie bei IVa entstanden 1,4 g VI (Rf-Wert: 0,2). Dieser grüne Wollfarbstoff gibt Färbungen, die bedeutend gelbstichiger sind als diejenigen aus IVa.

1,4-Bis-(5',6',7',8'-tetrahydro- α -sulfo-1' bzw. 2'-naphthylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-5,8-endomethylen-anthrachinon (VII). 1 g Dihydroderivat des Naphtazarin-Cyclopentadien-Adduktes wird mit 3 g eines 1:1-Gemisches von α - und β -Aminotetralin und 0,1 g Borsäure 1,5 Std. bei 90° unter Luftzutritt gerührt. Nach dem Erkalten wird das Gemisch auf 20 ml 15-proz. Salzsäure gegossen, abgesaugt, neutral gewaschen und feucht aus Dimethylformamid umkristallisiert. Rf-Wert: 0,7. Diese Farbstoffbase wird in 4 g 100-proz. Schwefelsäure gelöst und mit 4 g 20-proz. Oleum bei 40° in Gegenwart von 0,01 g Selen sulfiert. Nach üblichem Aussalzen erhält man 1,2 g eines grünen Farbstoffes (Rf-Wert: 0,4), der Wolle in gelbstichig grünen Tönen mit besonders guter Walkechtheit färbt. Die Färbungen sind viel gelbstichiger als diejenigen des analogen Farbstoffes aus 6,7-Dichlorchinizarin und 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthylamin, und ähnlich denjenigen aus V.

Auftreten von X bei der Amidierung von Naphtazarin-1,3-Dien-Dihydroaddukten. NMR.-Spektren als Funktion der Zeit wurden bei 50° vom System «dihydriertes Naphtazarin-Cyclopentadien-Addukt + Dimethylsulfoxid + deuterio-Methanol + deuterio-Natronlauge» (unter N₂) aufgenommen. Innert 2 Std. verschwanden hierbei die Signale von 2 arom. H bei 7,3 ppm und diejenigen von 2 Methin-H bei 3 ppm. Die Signale von 2 Brückenkopf-H, die im Ausgangsprodukt (Dihydroaddukt) bei 3,2 ppm erschienen, wurden gegen 3,6 ppm verschoben. Neu erschienen die Signale von 4 alicyclischen H (im neuerstandenen Cyclohexendion-Ring) bei 1,6–2 ppm.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. E. WINKLER, *Chimia* 21, 575 (1967).
- [2] E. MERIAN, *Chimia* 13, 181 (1959).
- [3] R. E. WINKLER (SANDOZ AG), Schweiz. Patentanmeldung vom 4. 11. 1966.
- [4] IG FARBEN, Brit. Pat. 510010 (1938).