

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
Prag

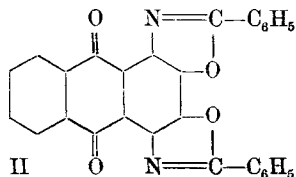
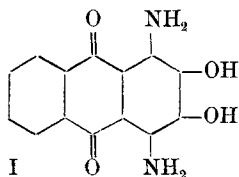
Über die Nitrierung des Hystazarins

Von **Hans Waldmann** und **Erich Wider**

(Eingegangen am 13. Dezember 1937)

Kurze Angaben über die Nitrierung des Hystazarins finden sich bei H. Schrobsdorff¹⁾. Aus seinen Angaben muß man jedoch schließen, daß der Autor keine reinen Nitroprodukte in Händen hatte. Auf die Angabe von Schmelzpunkten verzichtet er.

Die Nitrierung des Hystazarins mit einem und mit 2 Mol Nitrat in konzentrierter Schwefelsäure führt zum 1-Nitro- und 1,4-Dinitro-hystazarin. Nitriert man unter den gleichen Bedingungen den Dimethyläther des Hystazarins mit einem Mol Nitrat, so wird 1-Nitro-2,3-dimethoxy-anthrachinon gewonnen, zu dem man auch durch Methylieren des 1-Nitro-hystazarins kommt. Durch zweckmäßige Reduktion gehen alle drei Nitro-körper in die entsprechenden Amine über. Das 1,4-Diamino-hystazarin I gibt mit Benzaldehyd das Anthrachinon-di-oxazol II, woraus folgt, daß die Aminogruppen in o-Stellung zu den Hydroxylgruppen stehen.



Damit ist auch die Konstitution der drei Nitroderivate sichergestellt. Überdies erhielt bereits Schrobsdorff (a. a. O.) bei der Oxydation des Mono- und Di-nitrohystazarins mit Sal-

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2939 (1903).

petersäure Phthalsäure, womit bewiesen wurde, daß die Substituenten sich im gleichen Kern befinden.

Ganz analog wurde das 2-Oxy-3-chlor-anthrachinon mit 1 Mol Nitrat und konz. Schwefelsäure in 1-Nitro-2-oxy-3-chlor-anthrachinon übergeführt. Die o-Stellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe wurde wieder durch die Bildung eines Oxazols bewiesen, das aus 1-Amino-2-oxy-3-chlor-anthrachinon und Benzoylchlorid erhalten wurde.

Zur Gewinnung des 2,3-Chlor-oxy-anthrachinons verfährt man am besten so, daß man zunächst Phthalsäureanhydrid und o-Chlor-phenol in der Kochsalz-Aluminiumchloridschmelze zur Chlor-oxy-benzoyl-o-benzoessäure verschmilzt und diese Keto-säure in einem zweiten Arbeitsgang mit konz. Schwefelsäure ringschließt. Arbeitet man durch Erhöhung der Reaktions-temperatur der Schmelze in einem Arbeitsgang, so erhält man direkt das 2,3-Chlor-oxy-anthrachinon aber erst nach umständlicher Reinigung und in geringerer Ausbeute.

Beschreibung der Versuche

1-Nitro-hystazarin

In eine Lösung von 4,8 g Hystazarin in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure trägt man unter Eiskühlung 2 g (1 Mol) fein pulverisiertes Kaliumnitrat unter Rühren ein. Nach einigen Stunden wird die rotbraune Lösung in Eiswasser gegossen, der grünlich-gelbe Niederschlag auf dem Filter gesammelt und aus Eisessig umgelöst. Ausbeute 4 g. Gelbe Tafeln. Schmp. 244° u. Zers. Das 1-Nitrohystazarin löst sich leicht in Methylalkohol, in Äthylalkohol schon sehr leicht in der Kälte; verd. Kalilauge löst mit thenardsblauer, konz. Schwefelsäure mit dunkelkirschroter Farbe.

0,0560 g Subst.: 2,29 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{14}H_7O_6N$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,64

1,4-Dinitrohystazarin

Wird aus 24 g Hystazarin und 20,4 g (2 Mol) Kaliumnitrat wie das Mononitroderivat bereitet. Ausbeute 22 g.

Das noch feuchte Rohprodukt wird aus Alkohol umgelöst. Eventuell bringt man das Dinitroprodukt durch Zusatz konz.

Salzsäure zur Abscheidung. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 222° und enthält noch geringe Mengen des Mononitrohystazarins. Völlig rein krystallisiert das 1,4-Dinitrohystazarin aus Äther in langen hellgelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 224° . Etwas löslich in heißem Wasser mit rotgelber Farbe, leichter in Äther; Methylalkohol löst gut, Äthylalkohol und Eisessig lösen sehr leicht. In verd. Alkali ultramarineblau. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte kaum.

0,0294 g Subst.: 2,31 ccm N ($20,5^{\circ}$, 741 mm).

$C_{14}H_8O_8N_2$ Ber. N 8,49 Gef. N 8,23

1-Nitro-2,3-dimethoxyanthrachinon

1. Durch Nitrieren von 5 g Hystazarindimethyläther mit 2 g Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure. Man verfährt wie beim 1-Nitrohystazarin angegeben. Der 1-Nitrohystazarindimethyläther bildet aus Eisessig und Toluol gelbe Prismen vom Schmp. 233° . Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot.

0,0351 g Subst.: 1,38 ccm N (22° , 750 mm).

$C_{18}H_{11}O_6N$ Ber. N 4,46 Gef. N 4,49

2. Man methyliert 3 g 1-Nitrohystazarin mit 5,9 g p-Toluolsulfosäuremethylester in 60 g o-Dichlorbenzol unter Zusatz von 4,4 g Kaliumcarbonat beim Siedepunkt des Lösungsmittels. Aus Toluol gelbe Nadeln, Schmp. 233° . Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen, durch Nitrierung erhaltenen Präparat zeigt keine Depression.

1-Aminohystazarin

1 g 1-Nitrohystazarin wird in etwa 28 ccm Alkohol heiß gelöst, mit 1,7 g Natriumhyposulfit in 8 ccm Wasser versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Eisessig löst mit orangegelber Farbe. Glänzende orangerote Nadeln, die bei 316° noch nicht schmelzen.

0,0290 g Subst.: 1,39 ccm N (25° , 753 mm).

$C_{14}H_9O_4N$ Ber. N 5,49 Gef. N 5,44

1,4-Diaminohystazarin(I)

7 g 1,4-Dinitrohystazarin werden in 35 ccm Alkohol heiß gelöst und 24,5 g Natriumhyposulfit in Wasser hinzugefügt.

Sofort scheidet sich das 1,4-Diaminohystazarin in feinen, dunkelvioioletten Nadeln ab. Man saugt ab und krystallisiert aus verd. Alkohol (2 Teile Alkohol, 1 Teil Wasser) um. Ausbeute 4 g. Aus der intensiv rotvioioletten Lösung krystallisieren metallisch glänzende, dunkelviolette Nadeln mit dunkelgrünem Oberflächenglanz. Schmilzt noch nicht bei 316° .

Löslich in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe, kaum löslich in Benzol, gut löslich in Eisessig. In verd. Alkali rotviolett, in konz. Schwefelsäure und Salzsäure gelb.

3,150 mg Subst.: 0,286 ccm N (24° , 753 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,34

1-Aminohystazarindimethyläther

Durch Kochen von 2 g 1-Nitro-2,3-dimethoxy-anthrachinon mit einer Lösung von 6 g Natriumsulfid in 40 ccm Wasser. Ausbeute 1,8 g. Aus Eisessig wird das 1-Amino-2,3-dimethoxy-anthrachinon in schönen roten Nadeln erhalten. Schmp. $171,5^{\circ}$. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter, in konz. Salzsäure mit gelber Farbe.

0,1834 g Subst.: 0,3046 g AgJ. — 0,0362 g Subst.: 1,52 ccm N (20° , 750 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ber. CH_3O 21,9 N 4,94 Gef. CH_3O 21,92 N 4,82

Anthrachinon-1(N),2,3,4(N)-diphenyloxazol (II)

3,7 g 1,4-Diaminohystazarin werden mit 37 g Benzaldehyd versetzt und die rotviolette Lösung unter Zusatz von 1—2 Tropfen Piperidin langsam auf 150° erhitzt. Schon in der Hitze krystallisiert das Oxazol zum Teil in braunen Krystallen aus. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Alkohol, saugt ab und krystallisiert aus Chlorbenzol um. Hellbraune, derbe Krystalle, die bei 310° noch nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst braunrot. Gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine rote Küpe.

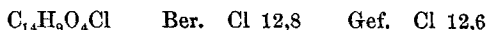
3,300 mg Subst.: 0,176 ccm N (23° , 760 mm).

$C_{28}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,2

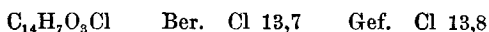
1-Nitro-2-oxy-3-chlor-anthrachinon

2,3-Chlor-oxy-anthrachinon: Ein Gemisch von 37 g Phthalsäureanhydrid und 32 g o-Chlor-phenol wird in eine Schmelze

von 300 g Aluminiumchlorid und 60 g Kochsalz bei 130° (Außentemperatur) innerhalb 1/2 Stunde eingerührt und 1 Stunde bei 145—150° verschmolzen. Die rote Schmelze wird zersetzt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Ausbeute 60 g. Aus Eisessig krystallisiert die 3-Chlor-4-oxy-benzophenon-2'-carbonsäure in gelblichen Krystallen vom Schmp. 219°¹⁾.

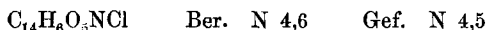


Für den Ringschluß der Ketosäure zum 2-Chlor-3-oxy-anthrachinon wird diese in der 15-fachen Menge konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 150° erhitzt. Ausbeute 43 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Eisessig schmilzt das 2-Chlor-3-oxy-anthrachinon bei 266° [vgl. Mosuke Hayashi²⁾].



25,8 g 2-Oxy-3-chlor-anthrachinon werden in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung portionsweise 10,2 g Kaliumnitrat eingetragen. Es wird noch 3—4 Stunden gerührt und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Dann gießt man in Eiswasser und filtriert vom hellgelben Niederschlag ab. Ausbeute 31 g. Aus Eisessig oder Alkohol erhält man das 1-Nitro-2-oxy-3-chlor-anthrachinon in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 239°. Warme verd. Alkalien lösen mit gelbroter, konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0,0423 g Subst.: 1,63 ccm N (21°, 755 mm).



1-Amino-2-oxy-3-chloranthrachinon

1,8 g 1-Nitro-2-oxy-3-chloranthrachinon trägt man unter Umschütteln in eine Lösung von 5 g Zinnchlorür in 50 ccm Eisessig, 5 ccm konz. Salzsäure und 2,5 ccm Wasser ein. Man erhitzt noch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird das rote Aminoprodukt abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 231°. Ausbeute 1,3 g. In verd. Alkali rotviolett, in konz. Schwefelsäure gelbbraun. Wenig löslich in konz. Salzsäure.

¹⁾ A. Thiel u. F. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1312 (1922).

²⁾ Mosuke Hayashi, J. chem. Soc., London 1930, 1520. E.P. 345 204; C. 1931, II, 1493.

0,0392 g Subst.: 1,70 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{14}H_8O_3NCl$ Ber. N 5,11 Gef. N 5,05

3-Chlor-anthrachinon-1(N),2-phenyloxazol

1 g 1-Amino-2-oxy-3-chloranthrachinon wird mit der 10-fachen Menge Benzoylchlorid gekocht bis Farbumschlag von Rot nach Gelb eintritt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde läßt man erkalten und krystallisiert die ausgeschiedenen, stark verfilzten gelben Nadeln aus Xylol um. Der Schmelzpunkt liegt über 310°. Ausbeute 0,95 g.

3,052 mg Subst.: 0,103 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{21}H_{10}O_3NCl$ Ber. N 3,89 Gef. N 3,84