

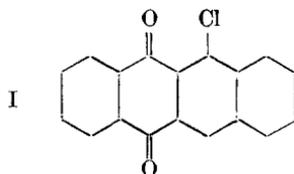
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
Prag

Über lin. Benzanthrachinone

Von **Hans Waldmann** und **Georg Polak**

(Eingegangen am 13. Dezember 1937)

Pickles und Weizmann¹⁾ berichten in einer Arbeit über die Darstellung eines Chlor-benzanthrachinons ohne irgendwelche experimentelle Angaben zu machen. In einer folgenden Arbeit von Ocharadson und Weizmann²⁾ wird ein in roten Nadeln krystallisierendes Chlorbenzanthrachinon beschrieben, dem die gleiche Konstitution zukommen muß. Die beiden Forscher nehmen an, daß dieses rote Chlor-benzanthrachinon isomer sei mit der gelben Verbindung, die Pickles und Weizmann erhalten haben. Es ist aber nicht einzusehen, daß ein Chlor-benzanthrachinon der Konstitution I rotfarbig sein sollte.



Es konnte gezeigt werden, daß man nach der Reaktionsfolge von Pickles und Weizmann und von Ocharadson und Weizmann nicht isomere, sondern identische Verbindungen erhält, denen die Formel des 1-Chlor-2,3-benzanthrachinons (I) zukommt. Die 1-Oxy-2-naphthoyl-2'-benzoesäure wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in die entsprechende Chlor-naphthoyl-benzoesäure³⁾ übergeführt und sodann zum

¹⁾ Proceed. of Chem. Soc. **20**, 220 (1904).

²⁾ J. chem. Soc., London **89**, 115 (1906).

³⁾ Die Darstellung des 1-Chlor-2,3-benzanthrachinons bildet den Gegenstand der Patentanmeldung I. 51180 IV c/12 o. Im D.R.P. 590579

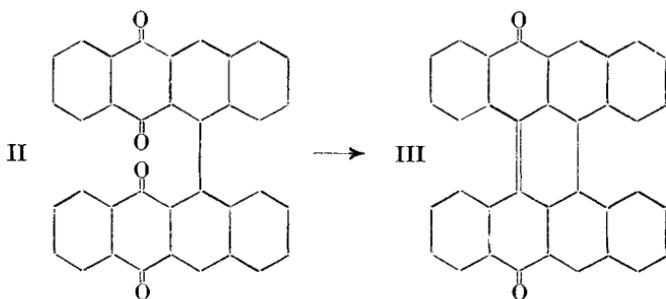
1-Chlor-2,3-benzanthrachinon ringgeschlossen. Die Kondensation wurde mit Phosphorpentoxyd in Nitrobenzol bewerkstelligt. Konz. Schwefelsäure ist zu vermeiden, da gleichzeitig Hydrolyse des Chloratoms erfolgt. Das mit konz. Schwefelsäure erhaltene Kondensationsprodukt löst sich daher zum Teil in alkoholischem Kali mit violetter Farbe, während das 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon keine solche Lösungsfarbe zeigt. Bei Wiederholung der Versuche von Orchardson und Weizmann, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxy-naphthoyl-benzoesäure in benzolischer Lösung und Ringschluß des gebildeten Chlor-naphthoyl-benzoylchlorids durch Steigern der Reaktionstemperatur in einem Arbeitsgang, wurde ebenfalls 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon erhalten. Schließlich gelangte man zu diesem noch auf einem dritten Wege, nämlich durch direkten Ersatz der Hydroxylgruppe im 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid in nitrobenzolischer Lösung. Durch Umsetzung des 1-Chlor-2,3-benzanthrachinons mit Benzamid wurde das 1-Benzoylamino-2,3-benzanthrachinon erhalten. Es ist ein Analogon zum Algoldgelb WG der Anthrachinonreihe und ebenfalls ein gelber Küpenfarbstoff. Zum gleichen Farbstoff mußte man durch Benzoylieren des 1-Amino-2,3-benzanthrachinons kommen. Dieses Amin glaubten Bentley und Mitarbeiter¹⁾ aus 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon und Ammoniak erhalten zu haben. Es zeigte den konstanten Schmp. 290–292°, gab aber bei einer Stickstoffbestimmung wenig mehr als die Hälfte des erforderlichen Wertes und löste sich in alkoholischem Kali mit violetter Farbe. Vermutlich handelt es sich um ein Gemisch aus unverändertem 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon und 1-Amino-2,3-benzanthrachinon. Das wahre 1-Amino-2,3-benzanthrachinon wurde aus dem Chlorchinon über das Toluolsulfamidderivat dargestellt. Beim Behandeln mit p-Toluolsulfosäuremethylester wird der Sulfamidokörper am N methyliert und gibt beim Verseifen 1-Methylamino-2,3-benzanthrachinon. Wie schon erwähnt, gelangt man durch Benzoylieren des 1-Amino-2,3-benzanthrachinons zu einem Benzoylderivat, das identisch

(1934) ist die Chlornaphthoylbenzoesäure und das Chlorchinon kurz erwähnt. Diese Verbindungen wurden jedoch bereits in der Dissertation Hans Kempff, Prag 1932, näher beschrieben.

¹⁾ J. chem. Soc., London **91**, 415 (1907).

ist mit dem aus 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon und Benzamid bereiteten 1-Benzoylamino-2,3-benzanthrachinon. Beim Diazotieren der Aminoverbindung und Ersatz der Diazogruppe durch Brom gewinnt man leicht 1-Brom-2,3-benzanthrachinon. Beim Erhitzen von 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon mit p-Toluidin erfolgt in Abwesenheit von Kupfer glatter Austausch des Chloratoms unter Bildung von 1-p-Toluido-2,3-benzanthrachinon. Bei Gegenwart von metallischem Kupfer treten jedoch infolge gesteigerter Reaktionsfähigkeit des Chloratoms mehrere Umsetzungsprodukte auf. In der Hauptmenge entsteht auch hier das 1-Anilino-2,3-benzanthrachinon. Daneben wurde noch 2,3-Benzanthrachinon isoliert, das sich aus dem 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon durch Dehalogenierung gebildet hatte.

Höhermolekulare Verbindungen der lin. Benzanthrachinonreihe, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, gewinnt man leicht durch Kondensation zweier Moleküle 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon unter Herausnahme der Chloratome mittels Kupferpulver nach der Ullmannschen Methode. Das 2,3-2',3'-Dibenz-1,1'-dianthrachinonyl (II) gibt beim Reduzieren mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure 2,3-2',3'-Dibenz-helianthron oder 2,3-2',3'-Dibenz-ms-benzo-dianthron (III). Durch Wasserstoffabspaltung mittels Aluminiumchlorids zwischen den bereits stark genäherten Kohlenstoffatomen gelangt man vermutlich zum ms-Anthra-2,3-2',3'-dibenz-dianthron.



Beschreibung der Versuche

1-Chlor-2-naphthoyl-2'-benzoesäure

29 g 1-Oxy-2-naphthoyl-2'-benzoesäure werden mit 43 g Phosphor-pentachlorid im Ölbad 5 Stunden auf 110—120° er-

hitzt. Die braunrote, flüssige Masse wird in eine Schale ausgegossen und nach dem Erstarren mit Wasser zersetzt. Ausbeute 29 g. Aus Toluol schwach gelbliche Krystalle, die bei 168—169° schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivgrün.

0,3990 g Subst.: 0,1876 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$ Ber. Cl 11,4 Gef. Cl 11,6

Der Methylester der Ketosäure, dargestellt in der üblichen Weise, bildet bräunlichgelbe Krystalle vom Schmp. 101°.

0,3317 g Subst.: 0,1454 g AgCl. — 0,2682 g Subst.: 0,1992 g AgJ.

$C_{19}H_{18}O_3Cl$ Ber. Cl 10,9 OCH_3 9,6 Gef. Cl 10,9 OCH_3 9,8

1-Chlor-2,3-benzanthrachinon (I)

1. 80 g Phosphorpentoxyd werden in eine Lösung von 36 g 1-Chlor-2-naphthoyl-2'-benzoesäure in 800 g Nitrobenzol bei 180° eingetragen und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es wird heiß filtriert und beim Erkalten krystallisiert das bereits reine 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon in gelben Nadeln. Schmelzpunkt 258°. Nochmals aus Toluol umgelöst, liegt der Schmelzpunkt bei 261°. Ausbeute 30 g.

0,4460 g Subst.: 0,2199 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 12,1 Gef. Cl 12,2

Ringschluß mit konz. Schwefelsäure: 5 g Chlornaphthoylbenzoesäure wurden in 80 g konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden im Ölbad auf 130—135° erhitzt. Die tief dunkelrote Lösung wird in Wasser gegossen, heiß filtriert und der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht. Durch Umkrystallisieren aus Toluol orangefarbige Nadeln, Schmp. 269—270°. Löslich in alkoholischem Kali mit violetter Farbe. Zum gleichen Ergebnis gelangt man durch Behandeln des Chlor-naphthacenchinons mit konz. Schwefelsäure unter den oben angeführten Bedingungen.

2. 40 g Oxy-naphthoylbenzoesäure in 200 g Benzol und 80 g Phosphorpentachlorid werden langsam zum Sieden erhitzt. Nach etwa 4 Stunden war die Salzsäureentwicklung beendet. Sodann wird das Benzol unter langsamer Steigerung der Temperatur des Ölbad abdestilliert. Bei 200—210° tritt lebhafte Reaktion ein. Nach Ablauf dieser ist fast alles Benzol

überdestilliert und die Umsetzung beendet. Aus Nitrobenzol und Xylol gelbe Nadeln vom Schmp. 258°. Keine Depression mit dem Chlor-naphthacenchinon nach 1.

3. 10 g 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon und 15 g Phosphor-pentachlorid werden gut verrieben und in 75 ccm Nitrobenzol im Ölbad auf 210—220° derart erhitzt, daß das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillieren kann. Nach 7 Stunden wird der Großteil des Nitrobenzols abdestilliert und nach dem Erkalten krystallisiert das 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon in braungelben Nadeln. Aus Toluol und Xylol gelbe Nadeln, die bei 258° schmelzen. Ausbeute 9 g. Mischschmelzpunkt mit dem Chlor-chinon nach I und II unverändert.

0,2453 g Subst.: 0,1190 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 12,1 Gef. Cl 12,0

1-Benzoyl-amino-2,3-benzanthrachinon

4,5 g 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon werden mit 9 g Benzamid in 15 g Nitrobenzol unter Zusatz von 4 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,3 g Kupferchlorid im Ölbad 4 Stunden auf 180° erhitzt. Die erkaltete Masse wird mit einigen Kubikzentimetern Alkohol verrieben, abgesaugt, nochmals mit etwas Alkohol und heißem Wasser gewaschen. Aus Xylol stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 298°. Färbt Baumwolle aus dunkelgrüner Küpe in gelben Tönen.

2,71 mg Subst.: 0,893 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{25}H_{15}O_3N$ Ber. N 3,7 Gef. N 3,7

1-Amino-2,3-benzanthrachinon

Das angebliche 1-Amino-2,3-benzanthrachinon¹⁾ vom Schmp. 290—292° gab bei einer Stickstoff-Bestimmung folgende Werte:

0,0649 g Subst.: 1,76 ccm N (25°, 744 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,1 Gef. N 2,8

Zur Herstellung der wahren Aminoverbindung wird das 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon zunächst mit p-Toluolsulfamid umgesetzt und das 1-p-Toluolsulfamido-2,3-benzanthrachinon

¹⁾ J. chem. Soc., London **91**, 415 (1907).

zur Aminoverbindung verseift. 12 g Chlor-naphthacenchinon, 8 g p-Toluolsulfamid, 6 g Kaliumcarbonat und 0,4 g Kupferacetat werden mit 100 ccm Nitrobenzol 4 Stunden im Ölbad auf 210° erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Kondensationsprodukt aus, es wird abgesaugt und mit etwas Alkohol das Nitrobenzol völlig entfernt. Sodann wird mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 15 g. Leicht löslich in Eisessig, weniger gut löslich in Xylol. Aus diesem gelbe Prismen, die bei 231° schmelzen.

0,0653 g Subst.: 2,12 ccm N (25°, 737 mm).

$C_{25}H_{17}O_4NS$ Ber. N 3,3 Gef. N 3,5

Die Verseifung des vorstehenden Toluolsulfamid-Derivates gelingt leicht durch Lösen in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure. Nach einigem Stehen wird in Wasser gegossen. Aus Nitrobenzol prächtige, dunkelbraunrote Nadeln. Schmp. 266°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, weniger gut in Eisessig, gut löslich in Xylol.

0,0764 g Subst.: 3,56 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,1 Gef. N 5,2

1-Methylamino-2,3-benzanthrachinon

Läßt man 1 g p-Toluolsulfosäure-methylester auf 1,5 g 1-p-Toluolsulfamido-2,3-benzanthrachinon in 15 g Dichlorbenzol unter Zusatz von 0,8 g Kaliumcarbonat 2 Stunden bei 170 bis 180° einwirken, so erhält man in einer Ausbeute von 1,4 g am N methyliertes 1-p-Toluolsulfamido-2,3-benzanthrachinon. Aus Eisessig gelbe Prismen, die bei 228,5° schmelzen.

0,0851 g Subst.: 2,36 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{28}H_{19}O_4NS$ Ber. N 3,17 Gef. N 3,21

Durch konz. Schwefelsäure wird die Sulfamido-Verbindung zu 1-Methylamino-2,3-benzanthrachinon verseift. Leicht löslich in Nitrobenzol und Eisessig. Aus diesem rote Nadeln vom Schmp. 209°.

2,851 mg Subst.: 0,128 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,9 Gef. N 5,1

1-Benzoyl-amino-2,3-benzanthrachinon

2,3 g 1-Amino-2,3-benzanthrachinon werden bei 170° in 25 ccm Trichlorbenzol gelöst. Unter Rühren läßt man 1,3 g Benzoylchlorid zutropfen. Nach 3 Stunden läßt man erkalten, saugt ab und wäscht mit Äther. Aus Xylol gelbe, stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 298°. Mischschmelzpunkt mit dem Kondensationsprodukt aus 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon und Benzamid unverändert.

2,980 mg Subst.: 0,982 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{25}H_{15}O_3N$ Ber. N 3,7 Gef. N 3,8

1-Brom-2,3-benzanthrachinon

1,4 g 1-Amino-2,3-benzanthrachinon werden in 260 ccm siedendem Eisessig gelöst und 1 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Zur erkalteten dunkelroten Lösung fügt man allmählich 8 ccm Amylnitrit. Die ausgeschiedenen Krystalle gehen in Lösung und die Farbe schlägt nach Braun um. Die Diazoverbindung wird in eine Lösung von Cuprobromid in konz. Bromwasserstoffsäure eingetragen und langsam bis zum Sieden erhitzt. Aus Eisessig orangefarbige, verfilzte Nadeln, Schmp. 235,5°.

0,2135 g Subst.: 0,1186 g AgBr.

$C_{18}H_9O_2Br$ Ber. Br 23,72 Gef. Br 23,6

1-Anilino-2,3-benzanthrachinon¹⁾

3 g 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon werden mit 15 g Anilin und 2 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rühren 5 Stunden auf 170—180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit etwas Alkohol versetzt, abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus Eisessig feine weinrote Nadeln, Schmp. 244°.

0,0770 g Subst.: 2,8 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{24}H_{15}O_2N$ Ber. N 4,0 Gef. N 4,1

Das 1-p-Toluido-2,3-benzanthrachinon wird in analoger Weise dargestellt und bildet aus Eisessig leuchtend rote Nadeln, die bei 216° schmelzen.

0,0748 g Subst.: 2,8 ccm N (26°, 740 mm).

$C_{25}H_{17}O_2N$ Ber. N 3,9 Gef. N 4,1

¹⁾ Ocharadson u. Weizmann, a. a. O.

2,3,2',3'-Dibenz-1,1'-dianthrachinonyl (II)

11,6 g 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon und 5,2 g Kupferpulver werden in 40 ccm Nitrobenzol 5 Stunden lang auf 220—230° erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Es bildet kleine citronengelbe Krystalle. Sein Schmelzpunkt liegt über 350°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

5,120 mg Subst.: 16,107 mg CO₂, 1,656 mg H₂O.

C₃₆H₁₈O₄ Ber. C 85,99 H 3,50

2,3,2',3'-Dibenz-helianthron (III)

(2,3,2',3'-Dibenz-ms-benzo-dianthron)

1,2 g 2,3,2',3'-Dibenz-1,1'-dianthrachinonyl werden in 16 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst und 1 g Kupferpulver nach und nach unter Rühren eingetragen. Erwärmung ist zu vermeiden. Nach 2 Stunden wird in Wasser gegossen und der Rückstand aus o-Dichlorbenzol umgelöst. Das Dibenzhelianthron scheidet sich in der Kälte aus und wird zur Analyse aus Chlorbenzol, in dem es sich in der Hitze mit geldgelber Farbe löst, umkrystallisiert. Das so gereinigte Produkt besteht aus orangefarbenen Nadelchen. Schmelzpunkt über 350°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün.

4,951 mg Subst.: 16,240 mg CO₂, 1,680 mg H₂O.

C₃₆H₁₈O₂ Ber. C 89,62 H 3,73 Gef. C 89,46 H 3,79