

Über die Einwirkung von Benzylchlorid und Monochloressigsäure auf Aminoanthrachinone

von

Chr. Seer und R. Weitzenböck.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

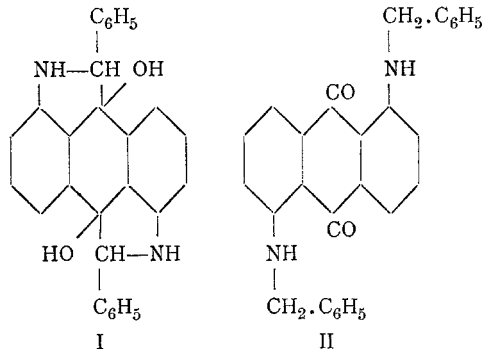
(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1910.)

In Anbetracht der Tatsache, daß der Eintritt von Säureresten in die Aminogruppen der Aminoanthrachinone diesen zwar farbigen, aber nicht auf die ungebeizte Pflanzenfaser ziehenden Körpern den Charakter von ausgesprochenen, zum Teile sehr kräftigen Farbstoffen verleiht, lag es nahe zu untersuchen, ob nicht auch der Eintritt von anderen Resten dieselbe oder wenigstens eine ähnliche Wirkung hervorzurufen vermöchte. Zu diesem Zwecke haben wir die Einwirkung von Benzylchlorid, *p*-Chlorbenzylchlorid und Monochloressigsäure auf Aminoanthrachinone untersucht und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Zunächst erfolgt der Eintritt des einzuführenden Restes in die Aminogruppe nicht so glatt wie der eines Säurerestes, was ja nicht verwunderlich ist. Ferner reagiert eine zum Anthrachinoncarbonyl orthoständige Aminogruppe weit leichter und glatter als eine metaständige; während z. B. 1-Aminoanthrachinon mit Benzylchlorid glatt das 1-Benzylaminoanthrachinon liefert, ist unter denselben Bedingungen aus 2-Aminoanthrachinon kein reines Produkt zu erhalten. Die Reaktionsprodukte sind wohl stark farbig, doch hat kein einziges Küpenfarbstoffnatur wie die Acylkörper, sondern sie schließen sich in jeder Hinsicht an ihre Stammsubstanzen, die Aminoanthrachinone an. Eine Ausnahme hiervon machen nur die Ab-

kömmlinge des 1,5-Diaminoanthrachinons, die sich von diesem durch Ersatz je eines Wasserstoffatoms in beiden Aminogruppen durch den Benzyl- oder *p*-Chlorbenzylrest ableiten. Diese beiden sehr stark gefärbten Substanzen zeigen nämlich ein Verhalten gegen alkalische Reduktionsmittel, das von dem fast aller bekannten Abkömmlinge des Anthrachinons erheblich abweicht. Während diese nämlich bei Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub, alkalischem Hydrosulfit und ähnlichem in wasserlösliche, gefärbte Anthrahydrochinonabkömmlinge übergehen, sind im Gegensatz hierzu die genannten Reagentien auf die erwähnten beiden Körper ohne jede Einwirkung.

Wir haben infolgedessen zuerst angenommen, daß hier keine echten Anthrachinonabkömmlinge mehr vorlägen, sondern daß die Carbonyle mit den Methylengruppen des Benzylrestes in Reaktion getreten seien, daß sich also ein Körper von folgendem Bau gebildet hätte (Formel I):¹



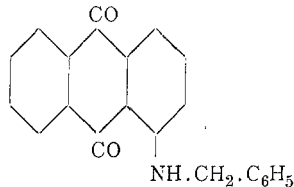
Es wollte uns jedoch auf keine Weise gelingen, das Vorhandensein freier Hydroxylgruppen nachzuweisen. Phosphor-pentachlorid ist ohne Einwirkung auf den Körper; Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat verliefen ebenfalls ohne Ergebnis. Wohl gelang es, zwei Benzoylreste in das Molekül einzuführen, doch können diese mit derselben Wahrscheinlichkeit auch an die Imidgruppen getreten sein. Da der Körper auch gegen Alkalien völlig indifferent ist, so wäre die Annahme der Formel I durch nichts gestützt als durch die Tatsache, daß die Substanz sich durch die üblichen Reagentien nicht zu Anthra-

¹ Vergl. Benzyl-oxyanthron, Levi, B. 18, 2152, Bach, B. 23, 1567, 2527.

hydrochinon reduzieren läßt; solange nicht zwingendere Gründe für eine andere Formel sprechen, wird man deshalb wohl an der Anthrachinonformel (II) festzuhalten haben.

Eine zufriedenstellende Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten vermögen wir nicht zu geben, doch scheint der Umstand maßgebend zu sein, daß beide substituierten Aminogruppen in Orthostellung zum Chinoncarbonyl stehen, denn das 1-Benzylaminoanthrachinon, dessen eine Carbonylgruppe dieser Nachbarschaft entbehrt, liefert ebenso wie sein Stammkörper eine hellrote Hydrochinonlösung mit alkalischem Hydrosulfit. Es wäre eine dankenswerte Aufgabe, diesem interessanten Sachverhalte systematisch nachzuspüren.

1-Benzylaminoanthrachinon.



1 g 1-Aminoanthrachinon wird mit 5 g Benzylchlorid 2 Stunden auf 170 bis 175° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem steifen Brei; man saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Durch Krystallisieren des Rohproduktes aus Toluol erhält man feine, leuchtend rote Nadeln vom Schmelzpunkt 189°.

Die Analyse ergab:

0·2119 g Subst.: 0·6230 g CO₂ und 0·0931 g H₂O.

In 100 Teilen:

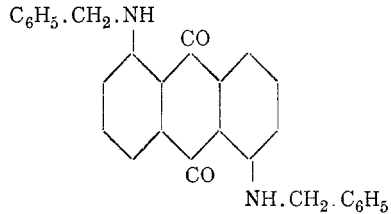
	Gefunden	Berechnet für C ₂₁ H ₁₅ O ₂ N = 313·1
C	80·18	80·49
H	4·91	4·83

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe. Alkalisches Hydrosulfit liefert eine klare, hellrote Lösung des entsprechenden Anthrahydrochinons.

Durch Erhitzen mit einem Überschuß von Benzoylchlorid entsteht unter Chlorwasserstoffentwicklung ein hellbrauner

krystallinischer Körper, der aus weinroter Küpe ungebeizte Baumwolle rotbraun anfärbt; durch Oxydation geht die Anfärbung in reines Gelb über.

1, 5-Dibenzylaminoanthrachinon.



2 g reines, krystallisiertes 1,5-Diaminoanthrachinon werden in einem Kolben mit Steigrohr mit 10 g Benzylchlorid 2 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Bei etwa 170° beginnt eine lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung einzusetzen, die dann allmählich schwächer wird und zum Schlusse fast ganz aufhört. Beim Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt in feinen Nadeln in solcher Menge aus, daß die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit etwas Alkohol und Äther nach. Dunkelbraunrote, feine Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Ausbeute an Rohprodukt 3·2 g, entsprechend 91% der Theorie.

In Toluol löst sich der Körper mit dunkelroter Farbe und krystallisiert aus der heißgesättigten Lösung in reichlicher Menge aus. Schmelzpunkt 225°.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die Analyse ergab:

- I. 0·1312 g Subst.: 0·3854 g CO₂ und 0·0683 g H₂O.
 II. 0·1653 g Subst.: 0·4858 g CO₂ und 0·0786 g H₂O.
 III. 0·2764 g Subst.: 16·0 cm³ N (23°, 731 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ = 418
C	80·12	80·15	—	80·38
H	5·82	5·32	—	5·26
N	—	—	6·42	6·70

Für die Analysen I und III war die Substanz einmal, für die Analyse II zweimal aus Toluol krystallisiert.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab:

I. 0·5542 *g* Substanz erhöhten den Siedepunkt von 37·55 *g* Nitrobenzol um 0·197°.

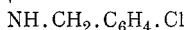
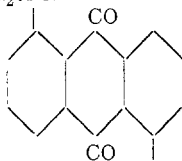
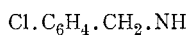
	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{22}O_2N_2$
<i>M</i>	375	418

Weicht auch der gefundene Wert nicht unerheblich von dem geforderten ab, so zeigt das Ergebnis doch, daß eine verdoppelte Formel jedenfalls ausgeschlossen ist.

Die Substanz geht, mit Natronlauge und Hydrosulfit erwärmt, nicht in Lösung, auch wenn sie vorher durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser amorph gemacht ist. Auch Zinkstaub und Natronlauge wirken nicht reduzierend.

Wird die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure 7 Stunden auf 80 bis 90° erhitzt, so schlägt die Farbe in grün um. Beim Eingießen in Wasser fällt eine rote Substanz aus, die sich in viel Wasser sowie in verdünntem Ammoniak mit roter Farbe löst, demnach eine Sulfosäure darstellt. Sie zieht mit reinem Rot auf Wolle.

1, 5-Di-*p*-chlorbenzylaminoanthrachinon.



1 *g* 1, 5-Diaminoanthrachinon, 3 *g* *p*-Chlorbenzylchlorid und 10 *g* Nitrobenzol wurden eine Stunde lang über freier Flamme gelinde erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentbindung färbt sich die Lösung blutrot; beim Erkalten krystallisiert ein leuchtend roter Körper in schönen Nadeln in reichlicher Menge aus. Nach

Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, das in der Kälte mittelgut, heiß sehr leicht löst, schmilzt die Substanz bei 271 bis 272° zu einer blutroten Flüssigkeit.

Analyse:

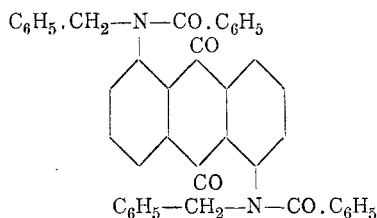
- I. 0·2031 g Subst.: 10·8 cm^3 N (24°, 729 mm).
 II. 0·1383 g Subst.: 0·0829 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{28}H_{20}O_2N_2Cl_2 = 487 \cdot 1$
N.....	5·86	—	5·76
Cl.....	—	14·82	14·56

Der Körper geht ebensowenig wie die nichtchlorierte Verbindung mit alkalischem Hydrosulfit in Lösung.

Dibenzoyl-1, 5-dibenzylaminoanthrachinon.



0·5 g 1,5-Dibenzylaminoanthrachinon wird mit 5 g Benzoylchlorid 4 Stunden auf 90 bis 100° erhitzt. Unter Chlorwasserstoffbindung scheidet sich bereits in der Hitze das Reaktionsprodukt in Form braungelber Krystalle an den Gefäßwandungen aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus wenig Nitrobenzol erhält man zinnoberrote, glitzernde Blättchen vom Schmelzpunkt 293°.

Die Analyse ergab:

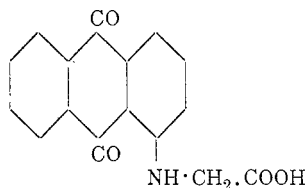
- I. 0·1410 g Subst.: 0·4144 g CO_2 , 0·0624 g H_2O .
 II. 0·4036 g Subst.: 17·4 cm^3 N (21°, 731 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{42}H_{30}O_4N_2 = 626 \cdot 3$
C.....	80·16	—	80·47
H.....	4·95	—	4·83
N.....	—	4·81	4·48

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Alkalisches Hydrosulfit liefert keine Lösung.

1-Anthrachinonylglyzin.



10 g 1-Aminoanthrachinon, 5 g entwässertes Natriumacetat und 20 g Monochloressigsäure werden in einem Kölbchen rasch auf 170° erhitzt und dann 1 Stunde und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze mit Wasser aufgeköcht, dann abgesaugt und das Wasserunlösliche mit verdünnter Sodalösung heiß ausgezogen. Die tiefrot gefärbte Lösung wird in der Siedehitze mit Salzsäure angesäuert, wodurch die freie Säure in Form von roten Flocken gefällt wird. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Ausbeute 3·5 g = 28% der Theorie. Die Substanz krystallisiert nur schwierig; einmal konnte sie aus Nitrobenzol in dicken roten Nadelchen erhalten werden, doch wollte dies bei versuchter Wiederholung nicht wieder gelingen. Wie jedoch die Analysen zeigen, ist auch der amorphe Körper völlig rein.

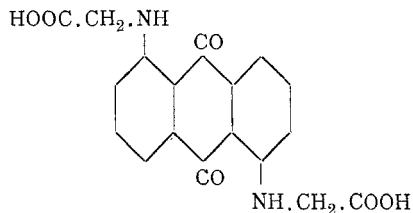
- I. 0·1990 g Subst.: 0·4966 g CO₂, 0·0694 g H₂O.
 II. 0·2034 g Subst.: 8·9 cm³ N (16°, 726 mm).

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₆ H ₁₁ O ₄ N = 281·1
C	68·06	—	68·30
H	3·90	—	3·94
N	—	4·94	4·99

Das 1-Anthrachinonylglyzin ist ein ziegelrotes Pulver, das unscharf und unter Zersetzung bei 218 bis 226° schmilzt und sich in Alkalien mit tief dunkelroter Farbe löst. Zusatz von Hydrosulfit zur heißen alkalischen Lösung ruft Aufhellung der Farbe gegen Hellrot hervor. Der Körper färbt Wolle mit bräunlichem Rot an. Beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali bis 250° tritt Rückbildung von Aminoanthrachinon ein; mit festem Kali bis 360° erhitzt, bildet er einen aus der Hydrosulfitküpe

mit grünlichbrauner Farbe auf ungebeizte Baumwolle ziehenden Farbstoff.

1, 5-Diglycinoanthrachinon.



2 g 1, 5-Diaminoanthrachinon, 2 g wasserfreies Natriumacetat und 5 g Monochloressigsäure werden rasch auf 170° erhitzt und dann 35 Minuten auf 170 bis 175° gehalten. Diese Bedingungen sind genau einzuhalten, wenn die Ausbeute befriedigend sein soll.

Die erstarrte Schmelze wird mit Wasser aufgekocht und nach Abkühlung abgesaugt. Das Ungelöste wird hierauf heiß mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und die tiefrotviolett gefärbte Lösung heiß mit Salzsäure versetzt, wodurch das 1, 5-Diglycinoanthrachinon in roten Flocken gefällt wird. Nach dem Erkalten wird abgesaugt.

Der Körper ist ein dunkelrotes Pulver, das sich in Alkalien mit äußerst tiefer rotvioletter Farbe löst. Aus organischen Lösungsmitteln konnte er nicht krystallisiert werden; aus heißem Wasser kann er in feinen, dunkelroten Nadelchen bekommen werden. Doch ist er selbst in kochendem Wasser so schwer löslich, daß das Umkrystallisieren auch nur geringfügiger Substanzmengen unverhältnismäßig viel Mühe macht. Überdies ist die amorphe Säure schon analysenrein.

0·1888 g Subst.: 0·4219 g CO₂, 0·0645 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₆ N ₂ = 354
C.....	60·95	60·98
H.....	3·82	3·98

Der Körper färbt Wolle direkt mit weinroter Farbe an. Versetzt man die heiße Lösung des 1, 5-Diglycinoanthrachinons in Alkalien mit Hydrosulfit, so schlägt die Farbe in ein reineres Rot um.