

Versuche in der Anthrachinonreihe

1. Mitteilung

Amide aus substituierten Anthrachinoncarbonsäuren mit Aminoanthrachinonen

Von

Alexander Rollett

Mitarbeiter: Oskar Haider und Alois Merka

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1925)

Zur Durchführung einer Reihe von Versuchen, über die später an anderer Stelle berichtet werden soll, haben wir in 1-Stellung substituierte Säureamide der Anthrachinon-2-carbonsäure mit Aminoanthrachinonen benötigt. Die im Säurereste unsubstituierten Grundkörper dieser Reihe sind durch eine Arbeit von Seer und Weitzenböck¹ bekannt geworden. Sie stellten solche in der Weise her, daß sie das Säurechlorid der Anthrachinon-2-carbonsäure in siedendem Nitrobenzol auf die entsprechenden Mono-, beziehungsweise Diaminoanthrachinone einwirken ließen.

Da die von uns als Ausgangsmaterial verwendete 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure, respektive deren Chlorid, welches sich mit Hilfe von Thionylchlorid leicht herstellen läßt, ihres leicht beweglichen Kernchloratoms halber bei höheren Temperaturen unerwünschte Nebenreaktionen befürchten ließ, haben wir die Verwendung anderer Lösungsmittel versucht. Als solches hat sich bald trockenes Benzol als zweckmäßig erwiesen und konnten wir feststellen, daß trotz der sehr geringen Löslichkeit der verwendeten Agentien die Reaktion mit guter, beinahe quantitativer Ausbeute verläuft.

Die auf diesem Wege durch Kondensation mit 2-Amino-, beziehungsweise mit 1-Chlor-2-aminoanthrachinon hergestellten Körper lassen sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren und besitzen eine fahle gelbe bis braungelbe Färbung. Entsprechend den Erfahrungen, die Seer und Weitzenböck bei den im Säurereste unsubstituierten Produkten, welche die Aminogruppe in der β -Stellung besitzen, gemacht haben, geben auch diese von uns dargestellten Chloride aus der Hydrosulfittküpe auf ungebeizte Baumwolle aufgefärbt nach der Luftoxydation kaum sichtbare Farbtöne. Im Gegensatz hiezu erhält man mit dem Kondensationsprodukte aus 1-Aminoanthrachinon, welches aus Nitrobenzol in stark gelb gefärbten Nadeln krystallisiert, bei der gleichen Behandlung gelbe, schwach grünstichige Anfärbungen.

¹ Seer und Weitzenböck, Mon. f. Chemie, 31 (1910), 7, 371.

Weiters haben wir das Säurechlorid mit 1,5-Nitroaminoanthrachinon kondensiert. Der hieraus gewonnene Körper ist schwer rein zu erhalten und wurde nicht näher untersucht. Als Rohprodukt gibt er schwache braunrosa Anfärbungen.

Durch mehrstündiges Erhitzen dieser Körper mit wässrigem Ammoniak unter Druck mit oder ohne Zusatz eines Katalysators wie Kupferpulver gelangt man zu den entsprechenden Derivaten der 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure. Aus dem Kondensationsprodukte mit 2-Aminoanthrachinon erhält man ein solches bei Temperaturen von 200 bis 210° als eine rote Substanz, die aus Nitrobenzol in feinen Nadeln krystallisiert und die einen Schmelzpunkt von 365° (unkorr.) besitzt. Obgleich eine Verfärbung schon bei einfachem Kochen mit alkoholischem Ammoniak unter Rückfluß oder mit wässrigen im Druckrohr bereits bei 150° auftritt, geht die Reaktion jedoch so langsam vor sich, daß auch nach vielstündigem Erhitzen noch keine durchgreifende Umsetzung eintritt. Eine geringe Menge eines gleichzeitig entstehenden, in Alkalien mit violetter Farbe löslichen Nebenproduktes wurde nicht näher untersucht; wahrscheinlich dürfte es sich um ein durch Abspaltung des Halogens entstandenes Oxyderivat handeln. Durch Austausch des Chlors gegen die Aminogruppe ziehen diese Substanzen nun aus der Hydrosulfitküpe auf ungebeizte Baumwolle mit rotbrauner Farbe auf, die bei Verhängen an der Luft alsbald in ein blautichiges Rot von guten Echtheitseigenschaften übergeht. In seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure läßt sich der Körper durch Zusatz von festem Natriumnitrit diazotieren.

In analoger Weise konnte aus dem mit 1-Chlor-2-aminoanthrachinon entstehenden Materiale ein Produkt gewonnen werden, das durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol auf einen Schmelzpunkt von 368° (unkorr.) gebracht wurde, welches in roten Nadeln krystallisiert und sich in seinen Eigenschaften und in seiner Anfärbung dem oben angeführten Körper ähnlich verhält.

Im Gegensatz zu diesen Körpern, bei welchen die Umsetzung glatt und unter guten Ausbeuten (bis 90% der Theorie) vor sich geht, gibt das Kondensationsprodukt aus 1-Aminoanthrachinon bereits bei Temperaturen von 180° unter andern eine große Menge eines Nebenproduktes, welches den Druckrohrinhalt in Form verfilzter schwarzer Krystalle durchsetzt, die eine Länge von einigen Millimetern erreichen. Sie sind in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, konnten deshalb nicht weiter gereinigt werden. Sie lassen sich mit alkalischem Hydrosulfit nicht verküpen. Bei Temperaturen von 200° wird fast ausschließlich diese Substanz erhalten. Zuzufolge des ungünstigen Reaktionsverlaufes ist der eigentliche Aminokörper sehr schwer zu reinigen. Aus Nitrobenzol krystallisiert er in mikroskopisch kleinen rotbraunen Kryställchen, die auf einen unscharfen Schmelzpunkt von 331° gebracht werden konnten. Aus der Hydrosulfitküpe zieht er auf Baumwolle mit braunroter Farbe auf, welche durch Luftoxydation in ein schwach blautichiges Rot übergeht.

Wie schon eingangs erwähnt, haben wir diese Körper im Verlaufe von Versuchen, die noch nicht abgeschlossen sind, dargestellt, sehen uns jedoch veranlaßt, die vorstehenden Ergebnisse zu veröffentlichen, da die Auslegung, beziehungsweise Erteilung eines Patentes erfolgt ist, welche unter andern auch diese Substanzen mit einschließt.

Experimenteller Teil.

1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid und Amid mit 2-Aminoanthrachinon.

1 Gewichtsteil 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure wurden mit 10 Teilen Thionylchlorid übergossen und unter Rückfluß am Wasserbade 2 bis 3 Stunden erhitzt. Die fast unlösliche Säure geht langsam als Chlorid in Lösung, welches beim Abkühlen zum Teil herauskrystallisiert. Für die Weiterverarbeitung erwies sich das nach Abdestillieren des Chlorierungsmittels zurückbleibende Produkt direkt verwendbar.

Zur Reindarstellung des Säurechlorides wurde dieses mehrmals aus reinem Thionylchlorid umkrystallisiert und auf diese Weise in Form gelber Nadeln erhalten, die im Vakuum getrocknet einen Schmelzpunkt von 210° (unkorr.) aufwiesen.

Der Körper ist ziemlich beständig und läßt sich im Exsikkator mehrere Monate unverändert aufbewahren. Er ist in kaltem Benzol, Toluol und Thionylchlorid wenig, in Nitrobenzol, Dimethylanilin und heißem Thionylchlorid ziemlich löslich. In konzentrierter Schwefelsäure zeigt er eine gelbe Lösungsfarbe.

Zur Analyse wurde das hartnäckig zurückgehaltene Chlorierungsmittel im Vakuum entfernt, doch zeigen erst die nach häufiger Wiederholung dieser Behandlung erhaltenen Halogenwerte befriedigende Übereinstimmung.

4.199 mg Substanz gaben 8.975 mg CO_2 und 0.770 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2 = 305: 59.02\% \text{ C}, 1.98\% \text{ H};$

gef.: 58.30% C, 2.05% H.

4.71 mg Substanz (wiederholt getrocknet) gaben 9.18 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2: 23.25\% \text{ Cl};$

gef.: 23.39% Cl.

Zur Kondensation wurden 9 Gewichtsteile des Säurechlorides mit 12 Teilen (entspricht zirka 1.9 Mol) 2-Aminoanthrachinon in ungefähr 150 Teilen Benzol 5 bis 8 Stunden (bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung) unter Rückfluß am Wasserbade zum Sieden erhitzt, das so erhaltene Rohprodukt abfiltriert mit Benzol, schließlich mit Alkohol gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug je nach der Güte des angewandten Säurechlorides 75 bis 90% der Theorie.

Das 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure-Anthrachinon-2-amid krystallisiert in kleinen fahlgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 317° (unk.).

Es ist in Nitrobenzol, Dimethylanilin und Pyridin in der Hitze löslich und krystallisiert aus diesen Solventien beim Erkalten aus. In warmer konzentrierter Schwefelsäure zeigt der Körper eine orangefarbene Lösungsfarbe.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

5·231 mg Substanz gaben 13·567 mg CO₂ und 1·323 mg H₂O.

10·53 mg Substanz gaben 3·16 mg AgCl.

Ber. für C₂₉H₁₁O₅NCl (Mol.-Gew. 492): 70·74% C, 2·80% H, 7·21% Cl;
gef.: 70·75% C, 2·83% H, 7·42% Cl.

Amid aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon.

1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid und 1-Chlor-2-aminoanthrachinon wurden in dem gleichen Mengenverhältnisse und unter den gleichen Bedingungen wie oben zur Reaktion gebracht. Die Ausbeute betrug 60 bis 75% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man dieses Kondensationsprodukt in kleinen, fahl braungelben Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 363° (unk.). Versuche, die Darstellung in Nitrobenzol durchzuführen, ergaben einen in grünlichen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 347°, der im wesentlichen aus dem gesuchten Produkte bestand, der sich jedoch auch durch öfteres Umkrystallisieren nicht weiter reinigen ließ.

Was seine Löslichkeit anbetrifft, so ist sie mit der des vorerwähnten Körpers identisch. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist orange.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

4·219 mg Substanz gaben 10·29 mg CO₂ und 1·09 mg H₂O.

8·68 mg " " " 4·86 mg AgCl.

Ber. für C₂₉H₁₃O₅NCl₂ (Mol.-Gew. 526): 66·16% C, 2·49% H, 13·58% Cl;
gef.: 66·52% C, 2·89% H, 13·85% Cl.

Amid aus 1-Aminoanthrachinon.

2 g Säurechlorid und 1·8 g 1-Aminoanthrachinon (1·6 g = 1 Mol.) wurden in 36 cm³ Benzol in der vorher angeführten Weise behandelt. Die Reinigung erfolgte ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug zirka 95%.

Der Körper krystallisiert in kleinen intensiv gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 241° (unk.). Er ist in Nitrobenzol und Dimethylanilin in der Hitze gut löslich. In konzentrierter Schwefelsäure zeigt er eine rein gelbe Lösungsfarbe. Aus rotbrauner Küpe zieht er auf Baumwolle braunrot auf, welche Farbe an der Luft in ein schwachgrünstichiges Gelb von guten Echtheitseigenschaften übergeht.

‡ Der im Vakuum bei 100° getrocknete Körper lieferte nachstehende Analysenresultate:

3·684 mg Substanz gaben 9·51 mg CO₂ und 1·18 mg H₂O.

Ber. für C₂₉H₁₁O₅NCl = 492: 70·74⁰/₀ C, 2·80⁰/₀ H;

gef.: 70·41⁰/₀ C, 2·77⁰/₀ H.

Kondensation mit 1, 5-Nitraminoanthrachinon.

Die Ausgangsmaterialien wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Der erhaltene Körper stellt ein braunes Pulver dar, welches sehr schwer zu reinigen ist. Die Anfärbung des Rohproduktes auf Baumwolle ist nach Verhängen an der Luft ein sehr schwaches Braunrot.

1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure Anthrachinon-2-amid.

1 Gewichtsteil des früher beschriebenen Chlorderivates wurde mit 4 Teilen 10⁰/₀igen wässrigem Ammoniak ungefähr 8 Stunden im Einschlußrohre auf 200 bis 210° erhitzt, das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen bei 105° aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Es stellt kleine rote Nadeln vor, die bei 365° (unk.) schmelzen. In seinem Verhalten gegenüber Lösungsmittel entspricht es dem Ausgangsmateriale. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelrothbrauner Farbe auf.

4·415 mg Substanz (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben 11·890 mg CO₂ und 2·50 mg H₂O.

5·010 mg Substanz gaben 0·275 cm³ Stickstoff ($p = 730 \text{ mm}$, $t = 23^\circ$).

Ber. für C₂₉H₁₆O₅N₂ (Mol.-Gew. 472): 73·71⁰/₀ C, 3·42⁰/₀ H, 5·93⁰/₀ N.

gef.: 73·75⁰/₀ C (6·33⁰/₀ H), 6·07⁰/₀ N.

Aus braunroter Küpe zieht der Körper auf ungebeizte Baumwolle mit der gleichen Farbe auf, die an der Luft in ein echtes blaustichiges Rosa übergeht.

Amidierung des Kondensationsproduktes mit 1-Chlor-2-aminoanthrachinon.

Die Darstellung dieses Körpers verlief analog der des Monochlorderivates. Er krystallisiert aus Nitrobenzol ebenfalls in feinen dunkelroten Nadeln und schmilzt bei 368° (unk.). Aus der Hydro-sulfitküpe zieht er auf Baumwolle auf und gibt nach Luftoxydation gleichfalls blaustichige Rosatöne.

Amidierung des Kondensationsproduktes mit 1-Aminoanthrachinon.

2 g des Chlorderivates wurden im Einschlußrohre mit 10 cm³ 15⁰/₀igem Ammoniak und einer geringen Menge Naturkupfer C durch 1½ Stunden auf 190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet eine von schwarzen Nadeln durchsetzte Masse, aus der nach gründlichem Auswaschen mit Wasser der gesuchte Körper durch Ausziehen mit Nitrobenzol gewonnen werden konnte. Er krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in mikroskopisch kleinen Nadelchen, die

einen unscharfen Schmelzpunkt von 331° besitzen. Seine Küpe ist braunrot, die Anfärbung nach Verhängen rein rot. Durch die verhältnismäßig große Menge an Nebenprodukten ist diese Substanz sehr schwer zu reinigen und beträgt die Ausbeute an Rohprodukt in den günstigsten Fällen 80% der Theorie. (durchschnittlich 55%).

3.952 mg Substanz (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben 10.80 mg CO_2 und $1.32\text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$: 73.71% C, 3.42% H;

gef.: 74.53% C, 3.74% H.

Aus dem ammoniakalischen Filtrate fällt nach Ansäuern eine geringe Menge eines Körpers aus, der in Alkalien mit intensiv violetter Farbe löslich ist.

Der Rückstand des Nitrobenzolauszuges enthält die oben angeführten schwarzen Nadeln, für die bis jetzt kein Lösungsmittel gefunden werden konnte. Ihr sehr unscharfer Schmelzpunkt liegt bei 293° .

Diese beiden Körper wurden bisher noch nicht näher untersucht.
