

Aminoderivate des Dinaphtanthracendichinons¹

Von

Reinhard Seka und Oskar Schmidt²

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1926)

Zur Darstellung der Aminoderivate des Dinaphtanthracendichinons³, die Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden, wurden Versuche in zwei verschiedenen Richtungen angestellt. Während die eine Synthese von einem Zwischenprodukte der Dinaphtanthracendichinonsynthese ihren Ausgang nahm, werden im zweiten Teile dieser Untersuchung Versuche beschrieben, die sich mit der Reduktion der in der vorangehenden Arbeit⁴ näher charakterisierten Nitroderivate, des Dinaphtanthracendichinons beschäftigen.

Die Darstellung des Dinaphtanthracendichinons nimmt ihren Ausgang von dem Gemisch der isomeren Dibenzoylbenzoldicarbon-säuren (I), die bei der Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid nach Friedl-Craft gewonnen werden können. Bei der Durchführung der Ringschlußkondensation des isomeren Säuregemisches mit konz. Schwefelsäure⁵ zeigte es sich nun, daß diese bis jetzt angewandte Kondensation nicht vollständig verläuft, sondern neben dem in einer Ausbeute von etwa 15% gewinnbaren Dinaphtanthracendichinon, ein Zwischenprodukt der Kondensation, die Benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure 3 (II), in einer Ausbeute von 50% des angewandten Säuregemisches gewonnen werden kann.

Das Auftreten und die Isolierung der Benzoyl-2-anthrachinon-carbonsäure-3 war schon früher von Philippi⁶ beschrieben worden. Da sich, wie orientierende Versuche ergaben, die Benzoyl-2-anthra-chinon-3-carbonsäure durch Kondensation mit konz. Schwefelsäure in guter Ausbeute in das Dinaphtanthracendichinon (III) verwandeln läßt, führt die Nachkondensation dieses Zwischenprodukts zu einer nicht unbeträchtlichen Vermehrung der Ausbeuten an Dinaphtan-thracendichinon. Es konnten unter Anwendung dieser Verbesserung folgende Ausbeuten an reinem, aus Nitrobenzol umkrystallisierten,

¹ XI. Mitteilung. Zur Kenntnis des Dinaphtanthracendichinons von Ernst Philippi und Reinhard Seka, IX. und X. Mitteilung gegenwärtig im Druck.

² S. Dissertationsarbeit von O. Schmidt, Wien, 1926.

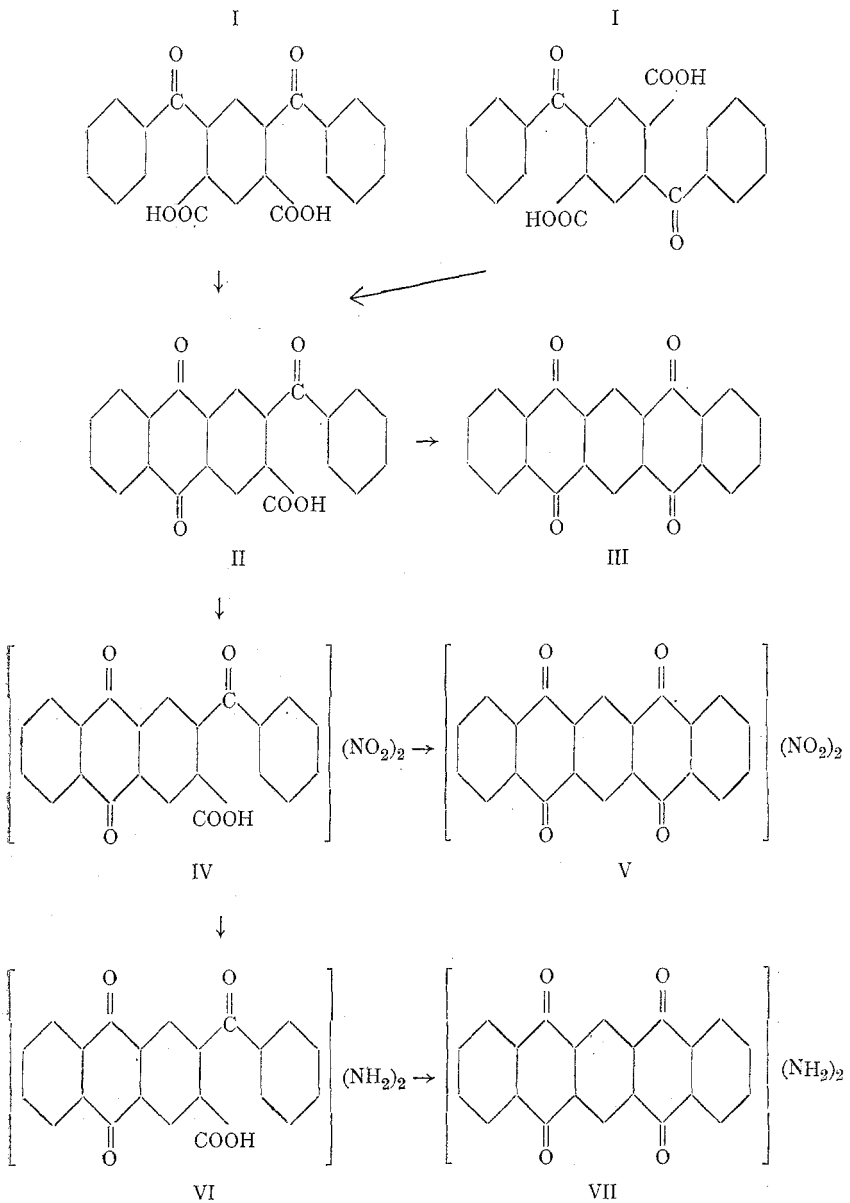
³ Frühere Arbeiten in der Dinaphtanthracendichinonreihe: E. Philippi: Monatshefte für Chemie, 32, 631 (1911); Monatshefte für Chemie, 34, 705 (1913); Monatshefte für Chemie, 35, 375 (1914); E. Philippi und F. Ausländer, Monatshefte für Chemie, 42, 1 (1921), E. Philippi und R. Seka: Monatshefte für Chemie, 43, 613, 621 (1922); Monatshefte für Chemie, 45, 261, 267 (1924).

⁴ R. Seka und O. Schmidt, Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons gegenwärtig im Druck.

⁵ Fünfständiges Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (D. 1, 83) am Wasserbad.

⁶ E. Philippi, Monatshefte für Chemie. 34, 705 (1913).

Dinaphtanthracendichinon gewonnen werden: 26·6% der Theorie ber. auf Pyromellithsäureanhydrid und 52·8% der Theorie ber.



auf das Gemisch der isomeren Di-benzoylbenzoldicarbonensäuren. Die soeben beschriebene Benzoyl-2-anthraquinon-3-carbonsäure bildete das Ausgangsmaterial für die Synthese des Diaminodinapht-

anthracendichinons: durch vorsichtige Nitrierung wurde sie in eine Dinitrobenzoyl-3-anthrachinoncarbonsäure-3 (IV) verwandelt. Aus diesem Dinitrokörper konnte durch Schwefelsäurekondensation unter Wasserabspaltung, wenn auch in sehr geringen Mengen eine Substanz gewonnen werden, die nach ihren Analysen als ein Dinitrodinaphtanthracendichinon (V) bezeichnet werden muß, das eine bemerkenswerte Ähnlichkeit in seinen Eigenschaften mit den in der vorangehenden Arbeit¹ näher beschriebenen Nitroderivaten des Dinaphtanthracendichinons aufweist.

Durch Reduktion mit Ferrosulfat in amoniakalischer Lösung konnte die Dinitrobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure in die entsprechende Diaminosäure (VI), verwandelt werden. Die Aminosäure ist intensiv rot gefärbt und konnte, wie orientierende Versuche ergaben, durch Diazotierung und Verkochung fast vollständig von ihrem Stickstoffgehalt befreit werden. Bei der Kondensation der Diaminobenzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure mit konz. Schwefelsäure (Temp. 160 bis 170°), wurde ein Körper gewonnen, der sich in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung als Diaminodinaphtanthracendichinon (VII) erwies.

Im Gegensatz zu dieser neuen Synthese von Derivaten des Dinaphtanthracendichinons, die einen für die spätere Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen nicht unwichtigen Weg beschreitet, wurden auch noch Versuche angestellt, ob es nicht möglich wäre, durch Reduktion der in der vorangehenden Arbeit¹ beschriebenen Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons zu den entsprechenden Aminoderivaten zu gelangen.

Die sonst nicht mit besonderen Schwierigkeiten verbundene Verwandlung der Nitrogruppen in Aminogruppen erfährt bei den Dinaphtanthracendichinonderivaten insofern eine Komplikation, als bei Anwendung von Reduktionsmitteln neben der eintretenden Verwandlung von Nitrogruppen in Aminogruppen, eine mehr oder weniger tiefgreifende reduktive Veränderung am Dinaphtanthracendichinongerüst eintreten kann. Daß durch die Einwirkung von Reduktionsmitteln aus dem Dinaphtanthracendichinon leicht die entsprechenden Reduktionsprodukte auftreten können, haben die erst kürzlich mit Sekora² beschriebenen Reduktionsversuche ergeben. Auch als die für die späteren Reduktionsversuche in Betracht gezogene, alkalische Zinnchlorürlösung beim Dinaphtanthracendichinon zur Anwendung gebracht wurde, zeigte es sich, daß auch durch dieses Reduktionsmittel leicht tiefgreifende Veränderungen unter Bildung eines tiefblauen, durch Aceton vollständig extrahierbaren Reduktionsprodukts des Dinaphtanthracendichinons aufgetreten waren. Aus diesem Befunde ergibt sich für die Reduktionsversuche der Nitrokörper des Dinaphtanthracendichinons die Voraussage, daß

¹ l. c.

² B. Seka und K. Sekora, Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons gegenwärtig im Druck.

bei der Reduktion ein Gemisch verschieden weit reduzierter Körper gewonnen werden dürfte, in denen neben der Reduktion der Aminogruppen auch andere leicht eintretende Reduktionserscheinungen am Dinaphtanthracendichinongerüst aufgetreten sein könnten. Bei der Behandlung des in Nitrobenzol schwerlöslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons (Z. P. über 400°) mit alkalischer Zinnchlorürlösung (12 Mol Zinnchlorür auf 1 Mol Dinitrodinaphtanthracen) konnte ein in dunkelvioletten Nadeln krystallisierendes Reduktionsprodukt gewonnen werden. Die Analysen dieses äußerst schwer verbrennbaren Körpers, dessen Reinigung durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol einen nicht sehr befriedigenden Verlauf nahm, ergab Werte, die einem um 2 Wasserstoffatome reicheren Diaminoderivat des Dinaphtanthracendichinons entsprachen, einem Körper bei dem neben der Verwandlung der Nitrogruppen in Aminogruppen, auch die Anlagerung zweier Wasserstoffatome an das Dinaphtanthracendichinongerüst eingetreten sein müßte.

Doch muß die genaue und endgültige Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen einem Zeitpunkte vorbehalten bleiben, in dem größere Materialmengen zur Verfügung stehen. Für die Auffassung, daß in diesem Reduktionsprodukt wirklich ein Aminoderivat vorliege, spricht die Tatsache, daß beim Lösen dieser Körper in konz. Säuren auffallende Farbenveränderungen eintreten: es spricht dafür, daß diese Verbindung, wie orientierende Versuche ergaben, sich diazotieren läßt und als Diazoniumverbindung farblos löslich wird, um nach dem Verkochen sich in Körper verwandeln, die vor allem dadurch von dem Ausgangsmaterial deutlich unterschieden sind, daß sie bei Behandlung mit Alkali einen deutlichen Farbumschlag von Blau nach Violett zeigen. Schließlich muß auch noch auf die Ähnlichkeit hingewiesen werden, die in den Eigenschaften zwischen den Reduktionsprodukten des Dinitrodinaphtanthracendichinons mit dem auf anderem Wege dargestellten früher beschriebenen Diaminodinaphtanthracendichinon bestehen.

Auch aus allen anderen Nitroderivaten des Dinaphtanthracendichinons, die in der vorangehenden Arbeit ihre Beschreibung gefunden haben, konnten durch Behandlung mit alkalischer Zinnchlorürlösung Reduktionsprodukte gewonnen werden, die sich durch Behandlung und Extraktion mit Aceton in verschiedene Fraktionen trennen ließen. Da es aber bis jetzt noch nicht gelang hier zu krystallisierten Produkten zu gelangen, wird auf die nähere Beschreibung dieser Versuche im experimentellen Teile verzichtet.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.

15 Chargen von je 5 g des Gemisches der isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonsäure wurden mit 92 cm^3 konz. Schwefelsäure (Dichte 1.83) 5 Stunden am Wasserbade der Kondensation unter

Feuchtigkeitsabschluß unterworfen. Das getrocknete Rohkondensationsprodukt wurde fein pulverisiert, in einem großen Becherglase mit Sodalösung (Konz. 1 : 2) digeriert, aufgeköcht und filtriert. Am Filter verblieben 17 g grüngelbtes Rohdinaphtanthracendichinon. In dem Filtrat war es inzwischen zur Abscheidung eines Niederschlages gekommen, der nach dem Abfiltrieren als Natriumsalz der Benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 erkannt wurde und aus dem 12·5 g der freien Säure gewonnen werden konnten. Zur Analyse wurde sie aus Nitrobenzol umkrystallisiert und zeigte den Fp. 280°.

Analyse:

4·7035 mg Substanz gaben 12·82 mg CO₂, 1·48 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₅: C 74·25%, H 3·40%;

gef.: C 74·34%, H 3·52%.

Titration.

103·3 mg Substanz verbrauchten 2·85 cm³ n/10 norm. Lauge
C₂₂H₁₂O₅ verbraucht als einbasische Säure aufgefaßt .. 2·90 cm³ n/10 norm. Lauge.

Das Filtrat des ausgeschiedenen Natriumsalzes der Benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3, das auch nach längerem Stehen vollkommen klar blieb, wurde mit Salzsäure neutralisiert, wobei ein amorpher Körper in reichlicher Menge ausfiel: die Ausbeute betrug 25·5 g und erwies sich in der Küpenbildung und in vielen anderen Eigenschaften, vor allem in der Tatsache durch Schwefelsäurekondensation Dinaphtanthracendichinon in guter Ausbeute zu liefern im wesentlichen als Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.¹

Dinitro-benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.

1 g der Benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure wurde in konz. Salpetersäure (Dichte 1·52) in der Kälte klar gelöst und die Lösung nach 1 stündigem Stehen in destilliertes Wasser gegossen. Dabei flockte ein hellgelber Körper aus. Ausbeute der im Vakuum bei 100° (10 mm) getrockneten Substanz: 1·2 g, 93·5% der Theorie. Sie ist gut löslich in heißem Essigsäureanhydrid, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, daß an ein Umkrystallisieren nicht gedacht werden konnte. Mit alkalischer Hyposulfitlösung entstand eine rötlichviolette Küpe. Versuche, die Nitrokörper durch Umfällen — Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren — zu reinigen, führten zu Substanzen, die an Reinheit hinter dem ursprünglich erhaltenen Ausgangsmaterial zurückblieben. Der Nitrokörper zeigte den Fp. 170° (unter Blasenwerfen).

¹ Hervorgehoben zu werden verdient, daß in den stark küpenden sauren Mutterlauge farblose, wasserlösliche Substanzen isoliert werden können, die in einem anderen Zusammenhange besprochen werden sollen.

Analyse:

5·0225 mg Substanz gaben 11·13 mg CO₂, 1·3125 mg H₂O.

9·950 mg » » 0·550 cm³ N (738 mm, 24°).

Ber. f. C₂₂H₁₀O₉N₂: C 59·22%, H 2·26%, N 6·28%;

gef.: C 60·44%, H 2·92%, N 6·17%.

Kondensation der Dinitro-benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.

0·5 g der soeben beschriebenen Nitrosäure wurden in 10 cm³ konz. Schwefelsäure (Dichte 1·83) zirka 3 Stunden am Wasserbade unter Feuchtigkeitsabschluß erhitzt. Das nach dem Erkalten in Wasser gegossene Reaktionsprodukt, ergibt die Ausscheidung eines braunroten Körpers, der nach dem Trocknen in der Kälte mit Sodalösung digeriert und mehrere Tage stehen gelassen wurde. Dabei fiel in ganz geringer Menge eine gelblichgrüne Substanz aus, die nach ihrer Isolierung aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Sie zeigte bei 380° beginnende Zersetzung, der über 400° vollständige Verkohlung folgte.

Die Lage des Zersetzungspunktes, die Löslichkeitsbedingungen und die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung¹ weisen auf das Vorliegen eines Dinitrodinaphtanthracendichinons hin.

Analyse:

4·150 mg Substanz gaben 9·36 mg CO₂, 0·85 mg H₂O.

Ber. f. C₂₂H₈O₈N₂: C 61·78%, H 1·88%;

gef.: C 61·51%, H 2·29%.

Diamino-benzoyl-2-anthrachinon-3-carbonsäure.

5 g der Dinitro-benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 wurden in 250 cm³ 1:1 verdünnten Ammoniak gelöst. Inzwischen wurden 70 g krystallisiertes chemisch reines Ferrosulfat in zirka 500 cm³ destilliertem Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wurde etwas verdünnt, 120 cm³ konz. Ammoniak und sofort unter Rühren die ammoniakalische Lösung des Nitro-körpers zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 25 Minuten unter schwachem Aufwallen erhitzt, vom dunklen Eisenoxyd abfiltriert, wobei ein stark rotbraun gefärbtes Filtrat gewonnen wurde. Der Eisenoxyd-niederschlag wurde so lange mit siedendem Wasser nachgewaschen bis das Filtrat nur mehr ganz schwach gefärbt war. Das Filtrat wurde im Vakuum (10 mm) soweit eingeeengt, bis sich im Kolben eine rotgefärbte Substanz gerade auszuscheiden begann. Als der Kolbeninhalt nun mit Eisessig schwach angesäuert wurde, flockte ein rotbrauner Körper aus, der nach seiner Isolierung und dem Trocknen im Vakuum 105° (10 mm) in einer Ausbeute von

¹ Zur Durchführung einer Stickstoffbestimmung lag nicht mehr genug Material vor. Sie soll, wenn neues Material nachgeschafft ist, nachgetragen werden.

3·5 g (80·8 $\frac{0}{0}$ der Theorie) gewonnen werden konnte. Der Schmelzpunkt der Diaminobenzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 lag nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 170°. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in heißem Wasser, gut löslich in heißem Essigsäureanhydrid, wenig löslich in warmem Äther und Benzol. Mit Natriumhydrosulfit entsteht eine stark rotbraune Küpe, die auf Zusatz von Kalilauge violett wird. In Salzsäure löst sich die rotgefärbte Diaminosäure mit grüner Farbe, um beim Verdünnen wieder rot auszufallen. Die Salze dieser Säure sind rötlich gefärbt, wobei hervorzuheben ist, daß das Silbersalz sich von allen Salzen am besten ausscheidet.

Analyse:

5·50 mg Substanz gaben 13·687 mg CO₂, 1·925 mg H₂O.

4·475 mg » » 0·2822 cm³ N (749 mm, 18°).

Ber. für C₂₂H₁₄O₅N₂: C 68·39 $\frac{0}{0}$, H 3·63 $\frac{0}{0}$, N 7·25 $\frac{0}{0}$;

gef.: C 67·84 $\frac{0}{0}$, H 3·91 $\frac{0}{0}$, N 7·13 $\frac{0}{0}$.

Diaminodinaphtanthracendichinon.

3 g Diamino-benzoyl-2-anthrachinoncarbonsäure-3 wurden in 120 cm³ konz. Schwefelsäure (Dichte 1·83) unter Feuchtigkeitsabschluß 1 $\frac{1}{2}$ Stunden in einem Ölbad auf Temperaturen, die zwischen 160 bis 170° lagen, erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung unter Rühren in 1 Liter destilliertes Wasser gegossen, wobei in reichlicher Menge ein rotbrauner Körper ausfiel, von dem abfiltriert wurde. Der mit Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wurde mit verdünnter Sodalösung (1 : 3) digeriert und mehrere Tage stehen gelassen, wobei es zur Abscheidung geringer Mengen eines Niederschlages kam, von dem abfiltriert wurde. Nach dem Waschen und Trocknen des so gewonnenen Niederschlages wurde er fein pulverisiert und mit möglichst wenig Nitrobenzol ausgekocht, die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen, wobei es beim Erkalten zur Abscheidung eines mikrokristallinischen schwarzvioletten Körpers kam, von dem abfiltriert wurde. Die Ausbeute an mit Alkohol und Äther gewaschenen Reaktionsprodukte betrug zirka 0·1 g. Aus den Nitrobenzolmutterlaugen ließen sich noch geringe Mengen eines weniger reinen Körpers gewinnen. Das reine Diaminodinaphtanthracendichinon beginnt bei 400° zu verkohlen ohne vorher zu schmelzen. Es ist in heißem Nitrobenzol mit rotvioletter, in Chinolin, Anilin und Pyridin mit roter Farbe löslich. In allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln erwies es sich als fast unlöslich. In heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid ist es mit roter Farbe in sehr geringem Maße löslich. Von konz. Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe aufgenommen, um beim Verdünnen wieder unter Rotfärbung auszufallen. Auch in heißer Salpetersäure ist es leicht löslich, beim Verdünnen fällt ein gelber Niederschlag aus.

Analyse:

4·887 mg Substanz gaben 12·81 mg CO₂, 1·60 mg H₂O.
 4·050 mg » » 10·66 mg CO₂, 1·275 mg H₂O.
 5·225 mg » » 0·3577 cm³ N (743 mm, 24°).

Ber. f. C₂₂H₁₂O₄N₂: C 71·72%, H 3·20%, N 7·60%;
 gef.: C 71·49, 71·79%; H 3·66, 3·52%; N 7·67%.

Reduktion des schwer löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons. Zp. über 400°.

In einem Weithalskolben wurden auf einem siedenden Wasserbad unter Verwendung einer elektrischen Rührvorrichtung 6 g Zinnchlorür in 90 cm³ einer 20%igen Natronlauge gelöst und nach dem Verdünnen mit 100 cm³ Wasser, 1 g des schwer löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons (Zp. über 400°) zugesetzt (entsprechend einem doppelten Überschuß an Zinnsalz, wenn 6 Mol als für die Reaktion notwendig berechnet wurden.)¹ Der Kolbeninhalt färbte sich sofort dunkel, wobei eine dunkelschmutzviolette Färbung auftrat. Nach 2stündigem Rühren unter Ersatz des verdunstenden Wassers wurde das Kölbchen mit Wasser aufgefüllt, wobei es zur Abscheidung eines dunkelgefärbten Körpers kam, während die darüber stehende Flüssigkeit nur schwach violettblau gefärbt war. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser konnte das bei 100° im Vakuum getrocknete Reaktionsprodukt, in einer Ausbeute von zirka 1 g gewonnen werden. Es war gut löslich in heißem Pyridin, Chinolin und Nitrobenzol, wenig löslich in heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid, in den sonst üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich unter Braunfärbung, beim Verdünnen fällt es wieder aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol konnte es in dunkelblauvioletten Nadelchen gewonnen werden. Der Zp. des Körpers lag bei zirka 450°.

Analyse:

4·505 mg Substanz gaben 11·78 mg CO₂, 1·475 mg H₂O.
 4·991 mg » » 13·03 mg CO₂, 1·750 mg H₂O.
 10·325 mg. » » 0·7173 cm³ N (753 mm, 23°).
 16·50 mg » » 1·102 cm³ N (753 mm, 14°).

Ber. f. C₂₂H₁₂N₂O₄ Diaminokörper: C 71·72%, H 3·23%, N 7·61%.

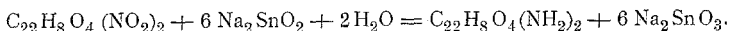
Ber. f. C₂₂H₁₄N₂O₄ Diaminokörper + H₂: C 71·34%, H 3·81%, N 7·57%.

Ber. f. C₂₂H₁₆N₂O₄: C 70·96%, H 4·33%, N 7·53%.

gef.: C 71·31, 71·20%; H 3·66, 3·92%; N 7·94, 7·87%.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde nicht wesentlich verändert, als andere Reinigungsverfahren, wie z. B. die Extraktion

¹ Für die Berechnung der Zinnchlorürmenge war folgende Formel der Reduktion in Betracht gezogen worden:



mit Aceton, oder ein Umkrystallisieren aus Anilin oder Acetophenon versucht wurde. Ebenso wenig wurde die Zusammensetzung des Reduktionsprodukts dadurch beeinflußt, als versucht wurde, in kürzerer Zeit mit einem geringeren Aufwande des Reduktionsmittels zu arbeiten. Eine Vergrößerung der zur Reduktion verwendeten Zinnsalzmenge scheint aber nicht ratsam zu sein. Bei der Behandlung des Reduktionsprodukts mit hochkonzentrierter Schwefelsäure (50% Oleum) in der Kälte konnten tiefgreifende Veränderungen festgestellt werden, in dem es nämlich beim Verdünnen der Lösung zum Auftreten dunkelvioletter Färbungen, beziehungsweise zur Abscheidung intensiv gefärbter dunkler Niederschläge beim Neutralisieren kam.
