

Prom. Nr. 2660

**Küpenfarbstoffe aus Carbonsäuren
von Azofarbstoffen
und cyclischen Hydraziden**

**Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich**

**zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte**

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

WALTER MEYER

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Trin und Sur (Kt. Graubünden)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Juris-Verlag Zürich

1956

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, möchte ich herzlich danken für seine vielseitige Unterstützung und das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	10
THEORETISCHER TEIL	
I. Küpenfarbstoffe aus Carbonsäuren von Azofarbstoffen	
1. Literaturübersicht der Azogruppenhaltigen Küpenfarbstoffe	11
a) Farbstoffe ohne Carbonsäureamidgruppen	11
b) Farbstoffe mit Carbonsäureamidgruppen	12
2. Kombination von Hansagelbfarbstoffen mit Aminoanthrachinonen	16
II. Küpenfarbstoffe aus cyclischen Hydraziden	
1. Literaturübersicht	22
2. Cyclische Hydrazide von o-Dicarbonsäuren als Zwischenprodukte für Küpenfarbstoffe	24
a) Einfachere Hydrazide	24
b) Herstellung von Anthrachinondicarbonsäurehydraziden	26
3. Kondensation von cyclischen Hydraziden mit Aminoverbindungen	33
Bemerkungen zum experimentellen Teil	37
EXPERIMENTELLER TEIL	
I. Küpenfarbstoffe aus Carbonsäuren von Azofarbstoffen	38
II. Küpenfarbstoffe aus cyclischen Hydraziden	51
Zusammenfassung	70

Leer - Vide - Empty

EINLEITUNG

Das fast unerschöpfliche Gebiet der Acylaminoanthrachinon- und Anthrimid-Farbstoffe ist noch immer in starker Bearbeitung. Wünsche der Praxis bezüglich Färbung aus heisser Küpe, erhöhte Lichtechtheit, faserschützendes Verhalten usw. sind teilweise noch unerfüllt.

Da nun die Azogruppe in vielen Fällen die Verküpfungsbedingungen glatt aushält, so ist für die Synthese derartiger Farbstoffe natürlich ein grosser Spielraum vorhanden. In der vorliegenden Arbeit sollten deshalb eine Reihe neuer Küpenfarbstoffe der erwähnten Art untersucht werden.

Die Arbeit gliedert sich in 2 Abschnitte:

I. Typ Acylaminoanthrachinone

Als Acylierungskomponenten wurden Azofarbstoffe mit Carboxylgruppen untersucht, vorallem Kupplungsprodukte aus Acetessigsäurearyliden und diazotierten Aminocarbonsäuren.

II. Typ Anthrimide

Es wurden cyclische Hydrazide von o-Dicarbonsäuren hergestellt und deren Kondensationsprodukte mit Aminoverbindungen untersucht.

Leer - Vide - Empty

THEORETISCHER TEIL

I. Küpenfarbstoffe aus Carbonsäuren von Azofarbstoffen

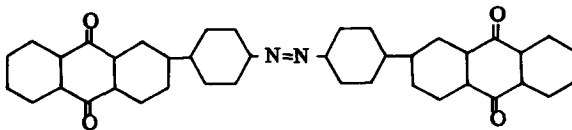
Seit 1936 wurden verschiedene Azogruppenhaltige Küpenfarbstoffe bekannt, welche interessanterweise beim Verküpen unter den beim Färben üblichen Bedingungen die Azogruppe nicht aufspalten. Diese Farbstoffe erwiesen sich ausserdem als sehr lichtecht und weisen beim Färben gute Affinität zur Faser auf.

Im folgenden werden einige der wichtigsten diesbezüglichen Patente referiert.

1. Literaturübersicht der Azogruppenhaltigen Küpenfarbstoffen

a) Farbstoffe ohne Carbonsäureamidgruppen

Im DRP 715 083 ¹⁾ und dem dazugehörigen Zusatzpatent DRP 721 332 ²⁾ werden Dianthrachinoylazobenzolderivate patentiert, welche z. B. durch Zusammenoxydation von 2 Mol 4'-Amino-2-phenylanthrachinon mit Chromsäure in Eisessig erhalten werden:



In diesem Zusammenhang interessieren auch folgende Patente, welche die Herstellung von Azogruppenhaltigen Anthrachinonfarbstoffen beschreiben, die jedoch nicht als Küpenfarbstoffe, sondern als Pigment- oder Direktfarbstoffe verwendet werden sollen:

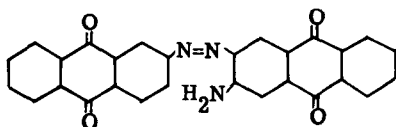
Kupplungsprodukte aus Diazoniumverbindungen der Anthrachinonreihe mit Aminen erwähnt z. B. DRP 255 340 ³⁾, als Beispiel sei das Produkt aus diazotiertem

1) IG FARBENINDUSTRIE DRP 715 083 K. 22 b/3⁰², 3. Sept. 1937, Erfinder nicht genannt.

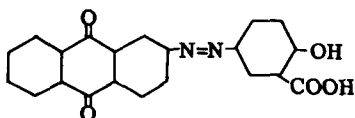
2) IG FARBENINDUSTRIE DRP 721 332 Kl. 22 b/3⁰², 21. Okt. 1937, Erfinder nicht genannt.

3) DRP 255 340 Kl. 22 b (Frdl. 11. 716) v. 24. Nov. 1910, MEISTER, LUCIUS & BRUENING.

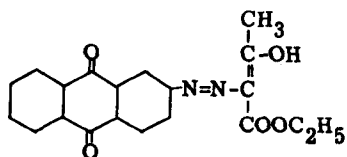
2-Aminoanthrachinon und einem weitem Mol 2-Aminoanthrachinon als Kupplungs-komponente genannt:



KAUFLER ¹⁾ kuppelte diazotiertes 2-Aminoanthrachinon mit Salizylsäure und erhält einen Wolle und Seide gelb färbenden Farbstoff:

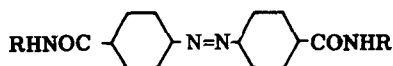


Keinerlei praktisches Interesse hat das von SAUNDERS ²⁾ hergestellte Kupplungsprodukt aus diazotiertem 2-Aminoanthrachinon und Acetessigsäureäthylester:



b) Farbstoffe mit Carbonsäureamidgruppen

Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von E. HONOLD und G. SCHUBERT bei der IG FARBENINDUSTRIE in Frankfurt ausgeführt. Im Grundpatent DRP 715 820 ³⁾ werden z. B. Kondensationsprodukte aus 1, 1'-Azobenzol-4, 4'-dicarbonsäure und verschiedenen Aminoanthrachinonen beschrieben:

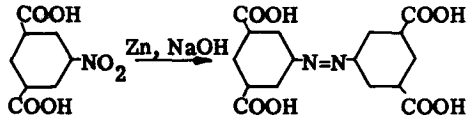


1) KAUFLE R Z. f. T. 2. 469 (1903).

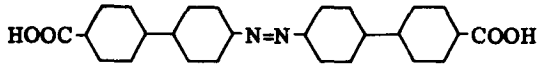
2) SAUNDERS Soc. 117. 1271 (1920).

3) IG FARBENINDUSTRIE DRP 715 820 Kl. 22 b/3⁰³, v. 17. Sept. 1936 (E. HONOLD, M. SCHUBERT).

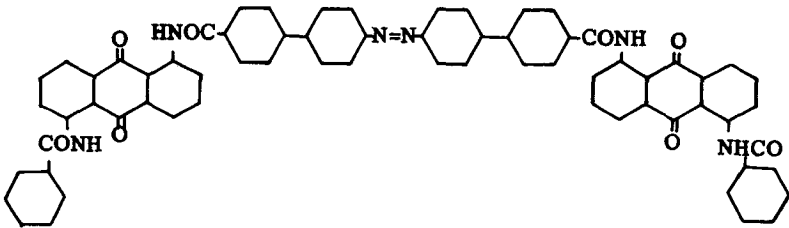
Im DRP 716 812 ¹⁾ werden z. B. Kondensationsprodukte von Azobenzol-3, 5, 3', 5'-tetracarbonsäure und Aminen von kuppelnden Ringsystemen geschützt. Die Herstellung der 1, 1'-Azobenzol-3, 5, 3', 5'-tetracarbonsäure erfolgt beispielsweise durch Reduktion der leicht zugänglichen 5-Nitroisophtalsäure:



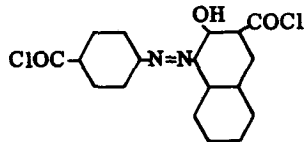
Das Kondensationsprodukt aus der im DRP 717 352 ²⁾ erwähnten Azodiphenyldicarbonsäure der Formel



mit 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon ist der Handelsfarbstoff Indanthren-gelb GGF:



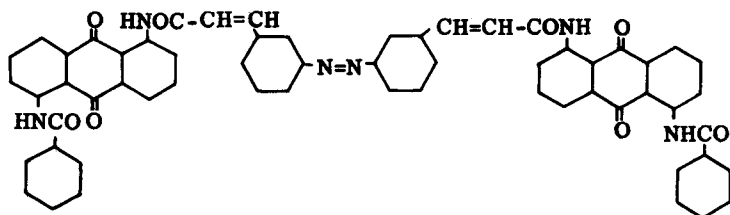
Im gleichen Patent werden auch die Säurechloride von Kupplungsprodukten aus diazotierten Aminocarbonsäuren und Naphthol-AS-Basen für die Acylierung von Aminoanthrachinonen verwendet:



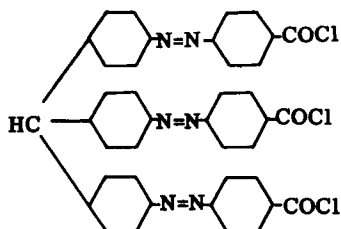
1) IG FARBENINDUSTRIE DRP 716 812 Kl. 22 b/3⁰³ v. 4. Dez. 1936 (E. HONOLD, M. SCHUBERT).

2) IG FARBENINDUSTRIE DRP 717 352 Kl. 22 b/3⁰³ v. 8. Jan. 1937 (E. HONOLD, M. SCHUBERT).

Im DRP 718 304 ¹⁾ werden Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen patentiert, bei denen Carbonsäuren von ein- oder mehrkernigen carbo- oder heterocyclischen Ringsystemen mit Azo- oder Azoxygruppen verwendet werden, wobei jedoch die Carboxylgruppen nicht direkt am Kern sitzen. Beispiel 1 erwähnt ein Kondensationsprodukt aus m, m'-Azozimtsäuredichlorid und 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon:



DRP 719 750 ²⁾ bringt als weitere Acylierungsmittel folgende Azocarbonsäurechloride



Später versuchten auch einige andere Firmen, durch Umgehungspatente Verfahren für die Herstellung von Azogruppenhaltigen Küpenfarbstoffen schützen zu lassen. Als wichtigster Baustein erscheint auch in diesen Patenten die bereits im DRP 717 352 ³⁾ genannte 4, 4'-Azodiphenyl-4'', 4'''-dicarbonsäure. Im DRP 902 664 ⁴⁾ der E. I. DU PONT DE NEMOURS wird diese einerseits als Acylierungsmittel, andererseits für die Bildung einer Anthrachinon-1, 2-(N)-

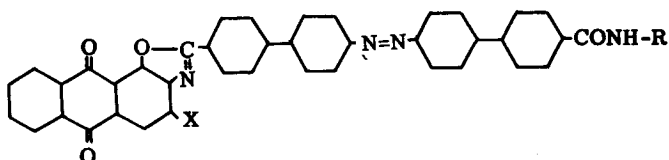
1) IG FARBENINDUSTRIE DRP 718 304 Kl. 22 b/3⁰³ v. 7. Febr. 1937 (E. HONOLD, M. SCHUBERT).

2) IG FARBENINDUSTRIE DRP 719 750 (1) Kl. 22 b/3⁰³ v. 26. März 1937 (E. HONOLD, M. SCHUBERT).

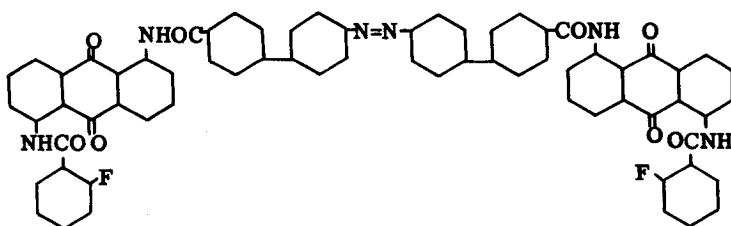
3) IG FARBENINDUSTRIE DRP 717 352 Kl. 22 b/3⁰³ v. 8. Jan. 1937 (E. HONOLD, M. SCHUBERT).

4) E. I. DU PONT DE NEMOURS DRP 902 664 Kl. 22 b/3⁰³ v. 14. Mai 1950 (H. E. SCHROEDER, J. DEINET).

-oxazol-gruppe verwendet, indem z. B. ein Azodiphenyl-carbonylamino-anthrachinon-carbonylchlorid mit einem 2-Amino-1-halogen-anthrachinon kondensiert wird und dann durch Zugabe von Säurebindern und Katalysatoren bei erhöhter Temperatur dann der Oxazolring erzeugt wird. Die so erhaltenen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



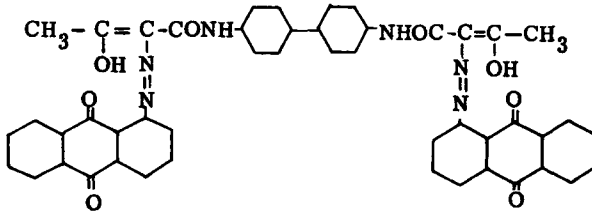
wobei R z. B. 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon und X Wasserstoff oder Halogen sein kann. Ein Patent der CIBA, DRP 922 481 ¹⁾ bringt nichts prinzipiell neues. Es wird lediglich 1-Amino-5-(o-fluorbenzoylamino)-anthrachinon als Aminkomponente für die Kondensation mit 4,4'-Azodiphenyl-4'',4'''-dicarbonsäure oder 1,1'-Azobenzol-4,4'-dicarbonsäure verwendet, wobei wertvolle Küpenfarbstoffe erhalten werden, welche für Wolle, Seide, Baumwolle, Leinen, Kunstseide, Zellwolle sowie für Polyamide gebraucht werden können.



Schliesslich ist noch ein Patent der GRIESHEIM-ELEKTRON zu erwähnen ²⁾. Es beschreibt u. a. ein Kupplungsprodukt aus 2 Mol diazotiertem 1-Aminoanthrachinon und 1 Mol Diacetessigsäurebenzidid

1) CIBA DRP 922 481 Kl. 22 b/3⁰³ v. 25. Dez. 1951 (E. MOERGELI).

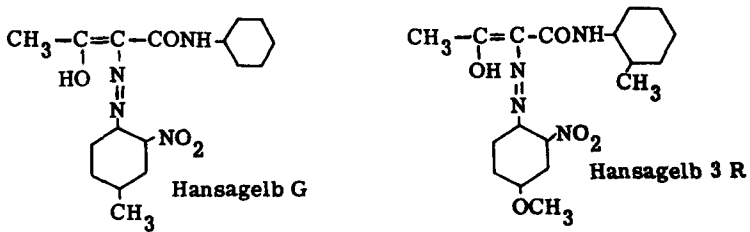
2) GRIESHEIM-ELEKTRON DRP 386 054 Kl. 22 a (Frdl. 14. 1006) v. 14. Dez. 1921 (L. LASKA, A. ZITSCHER).



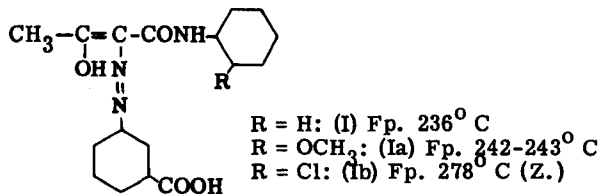
Dieses scheint jedoch nur als Pigment- und nicht als Küpenfarbstoff gedacht zu sein.

2. Kombination von Hansagelbfarbstoffen mit Aminoanthrachinonen

Im Handel sind sehr lichtechte gelbe Pigmente unter dem Namen Hansagelb bekannt. Nach einem grundlegenden Patent von MEISTER, LUCIUS & BRUENING¹⁾ werden diese aus diazotierten, substituierten Aminen und Acetessigsäurearyliden erhalten. Als Beispiele seien erwähnt

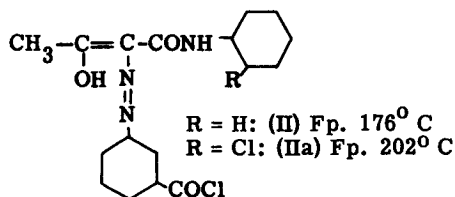


In der vorliegenden Arbeit wurden als Diazokomponenten Aminocarbonsäuren verwendet. Dadurch entstehen carboxylgruppenhaltige Azofarbstoffe die über die Säurechloride leicht mit Aminoanthrachinonen kondensiert werden können. Als einfachstes Beispiel wurde diazotierte m-Aminobenzoesäure mit Acetessigsäureanilid gekuppelt:

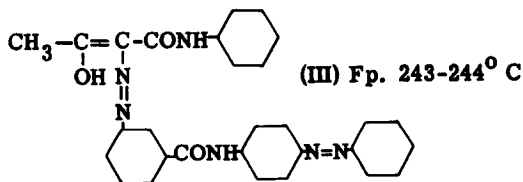


1) MEISTER, LUCIUS & BRUENING DRP 257 488 (Frdl. 11. 452).

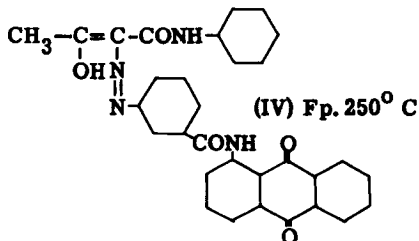
Der erhaltene gelbe Farbstoff (I) lieferte mit einem Ueberschuss Thionylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt oder mit der berechneten Menge in einem Lösungsmittel (Benzol, 1, 2-Dichlorbenzol) am Rückfluss gekocht das Säurechlorid (II)



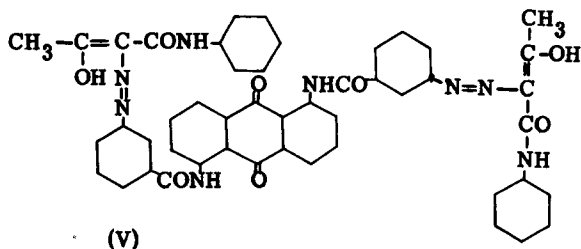
Eine Chloranalyse ergab einen auf die obige Formel stimmenden Wert. Ein Ersatz der in der enolisierten Form vorhandenen Oxygruppe durch Chlor trat also nicht ein. Das Säurechlorid (II) lieferte bei der Hydrolyse wieder den Farbstoff (I). Kondensation mit Anilin lieferte in guter Ausbeute das Anilid. Kondensation mit p-Aminoazobenzol lieferte den nur schwach gelben Farbstoff (III) der keinerlei Ziehvermögen auf Acetatseide zeigte:



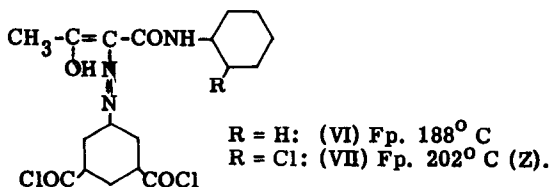
Das Kondensationsprodukt mit 1-Aminoanthrachinon (IV) zeigte nur geringe Affinität zur Faser.



Auch das Kondensationsprodukt von 2 Mol des Säurechlorids (II) mit 1 Mol 1, 5-Diaminoanthrachinon erwies sich bei der coloristischen Prüfung als schwaches Gelbbraun, das beim Seifen stark blutete (V).



Es wurde nun versucht, durch eine Vergrößerung des Farbstoffmoleküls eine bessere Affinität zu erreichen. Dazu wurde diazotierte 5-Aminoisophtalsäure mit Acetessigsäurearyliden gekuppelt. Die Aminoisophtalsäure wurde durch Reduktion der leicht zugänglichen 5-Nitroisophtalsäure mit Hydrosulfit nach MEYER & WESCHE ¹⁾ hergestellt. Das Kupplungsprodukt mit Acetessigsäureanilid lieferte mit Thionylchlorid das Säuredichlorid (VI) dasjenige mit Acetessigsäure-o-chloranilid das Säuredichlorid (VII)



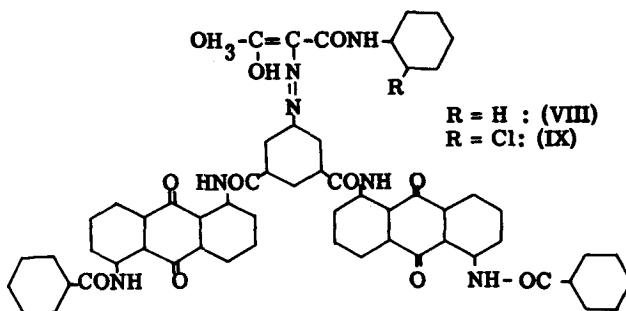
Das Kondensationsprodukt von 1 Mol Säurechlorid (VI) mit 2 Mol 1,5-Diaminoanthrachinon war ein heissfärbendes cognacbraun der Waschechtheit 5, Sodakohechtheit 4-5, Chlorechtheit dagegen nur 1-2.

Da grössere Mengen 5-Nitroisophtalsäure zur Verfügung standen, wurden einige Kondensationsprodukte dieser Säure hergestellt. Nachträglich wurde aber ein Patent der CIBA ²⁾ gefunden, das solche Farbstoffe behandelt, sodass hier abgebrochen werden musste.

Das Kondensationsprodukt von 1 Mol Säurechlorid (VI) mit 2 Mol 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon (VIII) war ein heissfärbendes Gelbbraun der Lichtechtheit 5, Waschechtheit 3-4, Sodakohechtheit 4, Chlorechtheit 2-3. Das Ziehvermögen war sehr schlecht.

1) MEYER, WESCHE B. 50. 450 (1917).

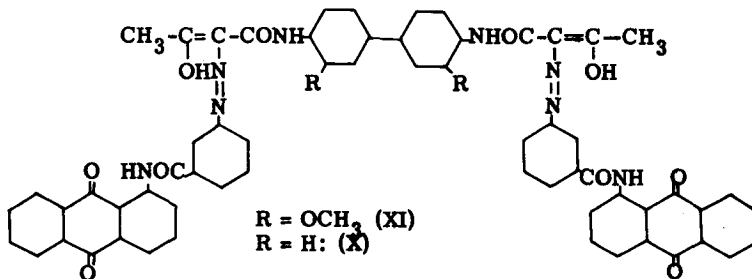
2) CIBA BP 659 021 v. 17. Okt. 1951.



Die Prüfungsresultate des Farbstoffs aus Säurechlorid (VII) und 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (IX) lagen bei Abschluss dieser Arbeit noch nicht vor.

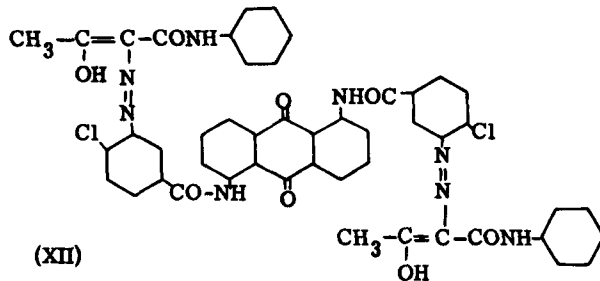
Eine andere Methode zur Vergrößerung des Moleküls war die Verwendung von Diacetessigsäurearylid. Das Diacetessigsäurebenzidid wurde nach DRP 415 023 ¹⁾ hergestellt durch Kondensation von Acetessigester mit Benzidin. Das dabei entstehende Gemisch von Monoacetessigsäurebenzidid und Diacetessigsäurebenzidid konnte auf Grund der Löslichkeit in Natronlauge resp. Salzsäure getrennt werden. Das Diacetessigsäure-o, o'-dianisidid wurde uns später neben andern Acetessigsäurearylid von den Farbwerken HOECHST zur Verfügung gestellt, denen wir an dieser Stelle unsern Dank aussprechen möchten.

Die Kupplungsprodukte mit diazotierter m-Aminobenzoessäure mussten mit der berechneten Menge Thionylchlorid in einem Lösungsmittel (Benzol, 1, 2-Dichlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff) in die Chloride übergeführt werden, da sonst starke Verharzung eintrat. Mit den beiden Säurechloriden wurde 1-Aminoanthrachinon zu den Farbstoffen (X) und (XI) acyliert.

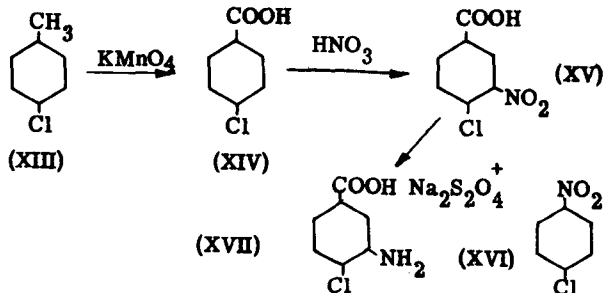


1) GRIESHEIM-ELEKTRON DRP 415 023 (Frld. 14. 1482).

Die coloristische Prüfung ergab, dass Farbstoffe dieses Typus ungenügendes Ziehvermögen besitzen. Um die schlechte Chlorechtheit der bis anhin erhaltenen Küpfenfarbstoffe zu verbessern, wurden in o-Stellung zur Azogruppe resp. zur Carbonsäureamidgruppe Substituenten eingeführt, z. B. die Chlor-, Carboxyl- und Methoxy-gruppe. Solche Produkte schienen etwas bessere Eigenschaften zu besitzen, die endgültigen Resultate der coloristischen Prüfung liegen momentan jedoch noch nicht vor. 4-Chlor-3-amino-benzoesäure lieferte mit Acetessigsäureanilid und 1, 5-Diaminoanthrachinon den goldgelben Farbstoff (XII)



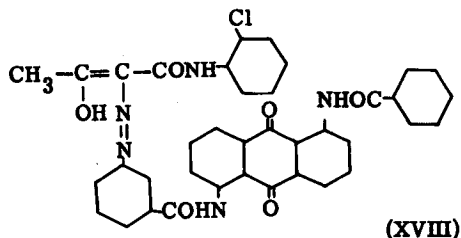
Die 4-Chlor-3-amino-benzoesäure wurde auf folgendem Wege erhalten: 4-Chlortoluol (XIII) wurde mit Kaliumpermanganat nach EMMERLING¹⁾ zur 4-Chlorbenzoesäure oxydiert, diese (XIV) mit konz. Salpetersäure nach KING²⁾ zur 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (XV) nitriert, wobei interessanterweise durch Elimination der Carboxylgruppe als Nebenprodukt etwas 4-Chlor-1-nitrobenzol entsteht (XVI). Durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit wurde schliesslich 4-Chlor-3-amino-benzoesäure erhalten (XVII)



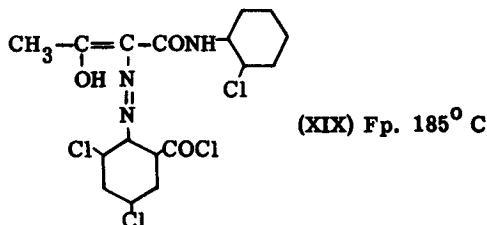
1) EMMERLING B. 8. 880 (1875).

2) KING Soc. 127. 2546 (1925).

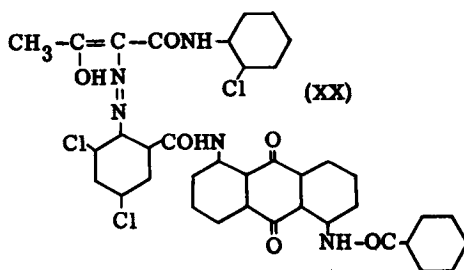
Acetessigsäure-o-chloranilid lieferte mit diazotierter m-Aminobenzoesäure und 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon den gelben Farbstoff (XVIII)



Die durch Chlorierung von Anthranilsäure-hydrochlorid mit Sulfurylchlorid nach ELLER ¹⁾ leicht zugängliche 3,5-Dichlor-2-amino-benzoesäure lieferte bei der Kupplung mit Acetessigsäure-o-chloranilid ein farbloses Säurechlorid, dessen Analysenwerte auf die Formel (XIX) stimmten.

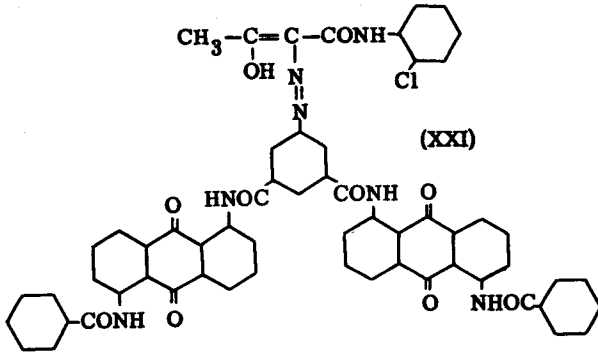


Hydrolyse lieferte wieder die freie, gelbe Säure. Die Kondensation mit 1-Amino-5-benzoyl-aminoanthrachinon lieferte den Baumwolle braungelb färbenden Küpenfarbstoff (XX)



Schliesslich wurde Acetessigsäure-o-chloranilid noch mit diazotierter 5-Aminoisophtalsäure gekuppelt und der erhaltene Azofarbstoff mit 1-Amino-5-benzoyl-amino-anthrachinon kondensiert (XXI)

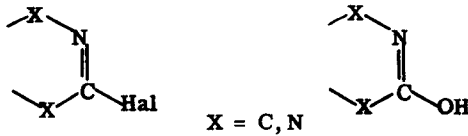
1) ELLER B. 55. 222 (1922).



II. Küpenfarbstoffe aus cyclischen Hydraziden

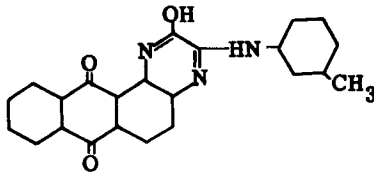
1. Literaturübersicht

In neuerer Zeit wurden verschiedene Patente für die Herstellung von Anthrimid-farbstoffen erteilt, bei denen heterocyclische Verbindungen des Typus



mit Aminen kondensiert werden.

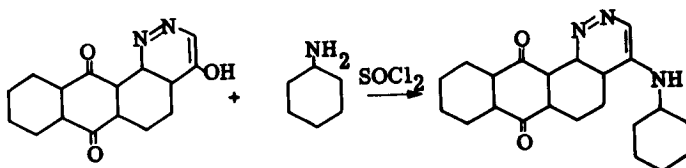
Als Beispiel eines Handelsfarbstoffs sei Indanthrenbrillantscharlach RK genannt¹⁾.



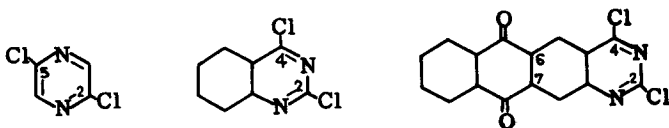
Indanthrenbrillantscharlach RK

1) BIOS FINAL REPORT 987 S. 81.

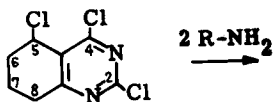
In DP 904 336¹⁾ werden z. B. 4-Oxy-7, 8-phtaloylcinnoline mit Thionylchlorid usw. in die entsprechenden Chlorverbindungen übergeführt und diese direkt mit Aminen weiter kondensiert:



Das DP 921 533²⁾ erwähnt die verschiedensten Halogenheterocyclen, welche mit 1-Amino-2-acetyl-anthrachinonen, welche in mindestens einer 1-Stellung noch eine Aminogruppe enthalten, umgesetzt werden. Als Beispiele seien hier aufgeführt: 2, 5-Dichlorpyrazin, 2, 4-Dichlorchinazolin, 2, 4-Dichlor-6, 7-phtaloyl-chinazolin:



Nach dem DP 931 845³⁾ sollen Kondensationsprodukte von 2, 4-Dichlor-chinazolinen mit 1-Amino-anthrachinonen keine praktische Bedeutung haben. Jedoch sollen wertvolle Küpenfarbstoffe durch Kondensation von 2 Mol Aminoanthrachinon mit einem Mol eines 2, 4-Dichlorchinazolins, welches in mindestens einer der Stellen 5, 6, 7, 8 durch Halogen substituiert ist, erhalten werden:



1) BASF DP 904 336 Kl. 22b/3¹⁵ v. 24. Okt. 1951 (F.EBEL).

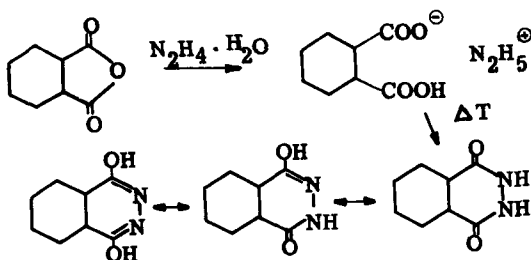
2) DP 921 533 Kl. 22b/30³ v. 21. Sept. 1951 (BASF: F.EBEL, W.RUPP, W.KELLER).

3) DP 931 845 Kl. 22b/3¹⁷ v. 4. Sept. 1952 (BASF: F.EBEL, W.RUPP, O. TRAUTH).

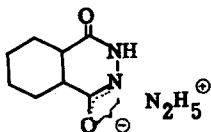
2. Cyclische Hydrazide von o-Dicarbonsäuren als Zwischenprodukte für Küpenfarbstoffe

a) Einfachere Hydrazide

Die Umsetzung von o-Dicarbonsäuren mit Hydrazin kann verschiedene Reaktionsprodukte liefern. Die eingehendsten Versuche wurden an der Phtalsäure vorgenommen. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat entsteht zuerst das Hydrazinsalz der Phtalsäure, welches durch längeres Erhitzen in das cyclische 1,4-Dioxy-phtalazin übergeht¹⁻⁶).



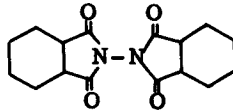
Bei geeigneten Versuchsbedingungen wird zuerst jedoch das Hydrazinsalz des Phtalsäurehydrazids erhalten, da Phtalsäurehydrazid eine starke einbasische Säure ist.



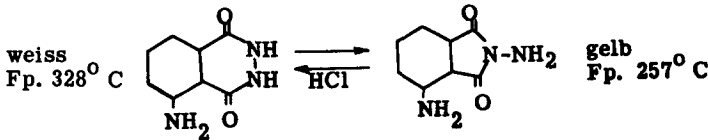
Dies benützen BARBER & WRAGG⁵⁾ zur Herstellung von wasserfreiem Hydrazin aus wässrigen Hydrazinhydratlösungen.

Nach DREW⁷⁾ bildet sich neben 1,4-Dioxy-phtalazin auch etwas N-Phtalimidophtalimid, welches in Ammoniak unlöslich ist.

- | | |
|-------------------|--|
| 1) FOERSTERLING | J. pr. Ch. 51, 376 (1895). |
| 2) CURTIUS | J. pr. Ch. 54, 72 (1896). |
| 3) CURTIUS | J. pr. Ch. 76, 310 (1907), B. 46, 1165 (1913). |
| 4) HOESCH | J. pr. Ch. 76, 302 (1907). |
| 5) BARBER & WRAGG | Soc. 1948, 1458. |
| 6) RADULESCU | Bl. (4) 37, 889 (1925). |
| 7) DREW | Soc. 1937, 19. |

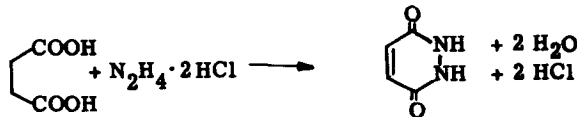


MIHAILESCU¹⁾ formuliert als Zwischenprodukt das N-Amino-phthalimid, was jedoch RADULESCU²⁾ ablehnt. GLEU³⁾ nimmt beim 3-Amino-phthalsäurehydrazid (Luminol) eine Isomerie zwischen dem "weissen" und "gelben" Luminol an und formuliert sie analog:

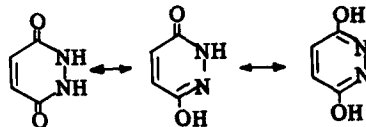


Das Weisshydrazid leuchtet bei der Oxydation mit Peroxyden in alkalischer Lösung bei Zusatz von Hämin, während das Gelbhydrazid keine Leuchterscheinung zeigt.

Das einfachste cyclische Hydrazid, das Maleinsäurehydrazid oder 3,6-Di-oxy-pyridazin konnte nach MIZZONI⁴⁾ durch Erhitzen von Maleinsäure mit Hydrazinhydrochlorid in wässriger Lösung in guter Ausbeute erhalten werden.



DRUEY⁵⁾ stellte in neuester Zeit eingehende Untersuchungen über Hydrazide im Hinblick auf deren pharmakologische Bedeutung an. Aus röntgenographischen Daten fand er, dass im Kristall die einfach enolisierte Form bevorzugt ist:



1) MIHAILESCU Bl. Sct. scient. Ac. Roum. 8, 310 (C. 1924, 1590).

2) RADULESCU Bl. (4) 37, 882 (C. 1927, 258).

3) GLEU J. pr. Ch. 146, 137 (1936).

4) MIZZONI Am. Soc. 73, 1873 (1951).

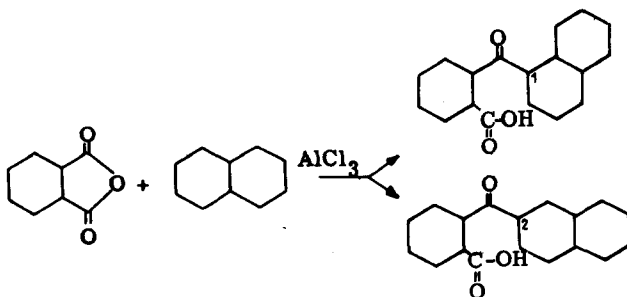
5) DRUEY Helv. 37, 121 (1954).

So lässt sich auch erklären, dass sich Phtalsäurehydrazid wie eine einbasische Säure titrieren lässt (RADULESCU¹⁾).

b) Darstellung von Anthrachinondicarbonsäurehydraziden.

Neben dem bereits bekannten Maleinsäurehydrazid und Phtalsäurehydrazid wurden in dieser Arbeit die noch nicht beschriebenen cyclischen Hydrazide der Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure und der Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäure hergestellt und als Zwischenprodukte für die Herstellung von Anthrimiden eingesetzt. Die Herstellung dieser Verbindungen geschah folgendermassen:

Naphtalin wurde mit Phtalsäureanhydrid mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid kondensiert. Wurde dabei nach der Vorschrift von GROGGINS²⁾ verfahren, der auf 1 Mol Phtalsäureanhydrid 1 Mol Naphtalin und (2 Mol + 10% Ueberschuss) Aluminiumchlorid verwendet und bei 0°C in 1, 2-Dichlorbenzol arbeitet, so wurden in verschiedenen Ansätzen gute Ausbeuten an Naphtoyl-o-benzoensäuren erhalten:

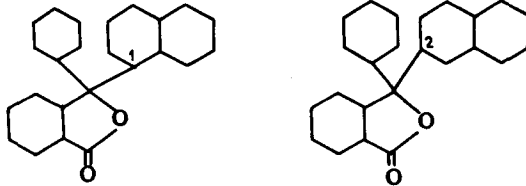


Nach der Vorschrift von HELLER³⁾ konnte dagegen in 5 Ansätzen nur einmal Naphtoyl-o-benzoensäuren isoliert werden, in den andern Fällen entstanden in Natronlauge unlösliche Phtalide. HELLER³⁾ verwendet Benzol als Lösungsmittel und arbeitet bei erhöhter Temperatur. Nach seinen Angaben soll dabei Benzol nicht reagieren. MC MULLEN⁴⁾ dagegen erhielt ebenfalls Phtalide, so z. B. aus einem Ansatz von 20 g Naphtalin, 20 g Phtalsäureanhydrid und 36 g Aluminiumchlorid in 80 ml Benzol:

1) RADULESCU Bl. (4) 37, 889 (1925).
 2) GROGGINS Ind. Eng. Chem. 22, 157 (1930).
 3) HELLER B. 61, 3633 (1908).
 4) MC MULLEN Am. Soc. 44, 2058 (1922).

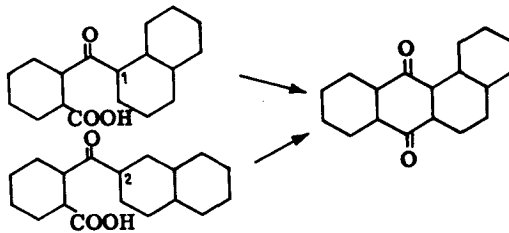
3, 5 g 1-Naphtyl-phenyl-phtalid Fp. 227 - 228°C

20 g 2-Naphtyl-phenyl-phtalid Fp. 153 - 154°C



Die gleichzeitige Bildung von 2-Naphtoyl-o-benzoesäure wurde von den früheren Autoren übersehen. So nahmen HELLER^{1, 2)}, ELBS³⁾ und GROGGINS⁴⁾ einfach an, dass sich nur 1-Naphtoyl-o-benzoesäure bilde. Erst WILLSTÄTTER⁵⁾, MC MULLEN⁶⁾ und EITEL⁷⁾ fanden, dass auch erhebliche Mengen dieser isomeren Säure gebildet werden.

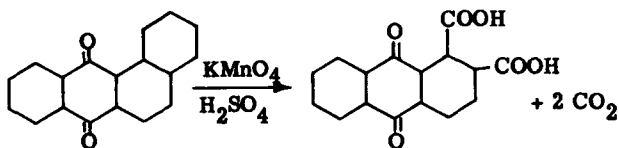
Für den folgenden Ringschluss mit konz. Schwefelsäure zu Benzoanthrachinon kann jedoch direkt das Gemisch der beiden isomeren Säuren verwendet werden, da sich aus beiden das anguläre 1,2-Benzoanthrachinon bildet.



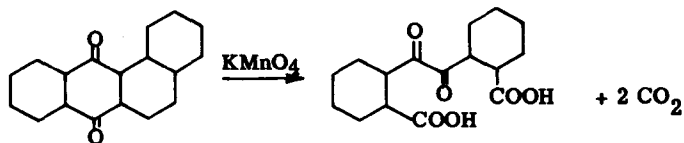
- 1) HELLER B. 61, 3633 (1908).
- 2) HELLER DRP 193 961 v. 19. 9. 1906 (Frdl. 9, 669).
- 3) ELBS B. 19, 2209 (1886).
- 4) GROGGINS Ind. Eng. Chem. 22, 157 (1930).
- 5) WILLSTÄTTER B. 54, 1423 (1921).
- 6) MC MULLEN Am. Soc. 44, 2058 (1922).
- 7) EITEL M. 79, 112 (1948).

Der Ringschluss muss vorsichtig ausgeführt werden, da leicht Sulfierung eintreten kann. Nach IOFFE¹⁾ wird 1,2-Benzoanthrachinon schon bei 6-stündigem Erhitzen mit Schwefelsäure (95 %) auf 100°C vollständig sulfiert, wobei die Sulfogruppe in den aufgepfropften Benzolkern geht. Diese Angabe konnte bestätigt werden, als bei einem Ansatz die Temperatur durch ein Missgeschick ca. 2 Std. auf 100°C stieg. Der Ringschluss wurde deshalb nach GROGGINS²⁾ unter Zusatz von Borsäure zur Vermeidung von Sulfierung durch 3¹/₂-stündiges Erhitzen mit Schwefelsäure (95 %) auf 80°C durchgeführt, wobei gute Ausbeuten erhalten wurden.

Das erhaltene 1,2-Benzoanthrachinon (Siriusgelb G) wurde mit Kaliumpermanganat in stark schwefelsaurer Lösung nach SCHOLL^{3) 4)} zur Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure oxydiert:



In neutraler Lösung entsteht nach GRAEBE⁵⁾ Diphtalylsäure:



Die so in guter Ausbeute erhaltene 1,2-Dicarbonsäure wurde nun mit Hydrazinhydrat in Alkohol erhitzt, zur Trockne eingedampft und mehrmals mit Wasser wieder eingedampft. Nach dieser für Phtalsäure- und Maleinsäurehydrazid üblichen Methode konnte jedoch das gewünschte Hydrazid nicht erhalten werden.

1) IOFFE C. 1940 1502 Original russ.

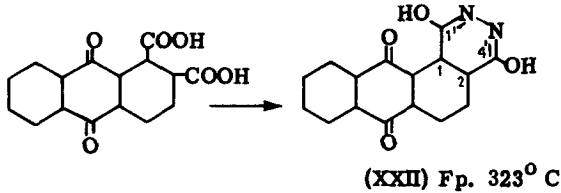
2) GROGGINS *Ind. Eng. Chem.* **22**, 157 (1930).

3) SCHOLL B. 44, 2994 (1911).

4) SCHOLL DRP 241 624 v. 15. 10. 1910 Kl. 12 o (Frdl. 10, 599).

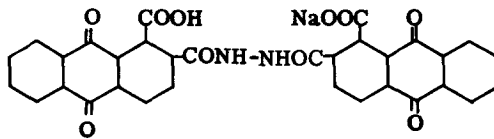
5) GRAEBE A. 340, 257 (1905).

Durch Eindampfen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure mit Hydrazinsulfat und Erhitzen des Rückstandes auf 180°C oder durch Erhitzen von Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in Eisessig/Wasser konnte schliesslich das gesuchte 1', 4'-Dioxy-1, 2-pyridazino-anthrachinon erhalten werden.



Dieses kristallisierte aus Eisessig in schönen roten Kristallen vom Fp. 323°C. Die Analysendaten stimmten auf obige Formel. Die Substanz ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln und kann nicht unzersetzt sublimiert werden. Sie ist in Natronlauge mit tieferer Farbe löslich und kann aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden.

Als Zwischenprodukt bei der Kondensation von Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure mit Hydrazin konnte bei geeigneten Bedingungen ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol Säure und 1 Mol Hydrazin in Form des sauren Natriumsalzes erhalten werden:



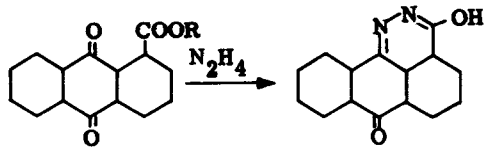
Dieses ging beim Umfällen aus Natronlauge und Umkristallisieren aus Eisessig in das 1', 4'-Dioxy-1, 2-pyridazino-anthrachinon über.

Anfänglich wurde vermutet, dass die benachbarte Ketogruppe des Anthrachinongerüstes ebenfalls mit Hydrazin reagiere, wie dies bei der Reaktion von Anthrachinon-1-carbonsäure mit Hydrazin der Fall ist. Diese reagiert damit zum Pyridazonanthron ULLMANN^{1) - 3)}.

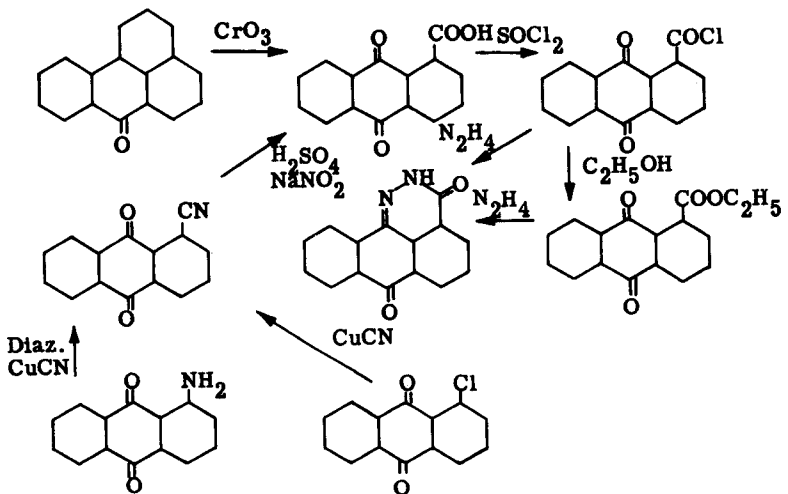
1) ULLMANN B. 44, 128 (1911).

2) ULLMANN A. 388, 199 (1912).

3) ULLMANN DRP 330 454 v. 13. 11. 09 Kl. 22 b.



Dieses wurde zum Vergleich auf folgendem Wege hergestellt:



Als präparativ beste Methode für die Darstellung der Anthraquinon-1-carbonsäure erwies sich die Chromsäureoxydation von Benzanthron nach BARNETT¹⁾. Auch der Weg über die Diazotierung von 1-Aminoanthraquinon, Umsatz mit Kupfercyanür und Verseitung des Nitrils nach ULLMANN^{2) 3)} erwies sich als befriedigend, während der Umsatz von 1-Chloranthraquinon mit Kupfer-I-cyanid in Pyridin bei Normaldruck nicht gelang^{4) 5)}.

1) BARNETT B. 57, 1777 (1924).

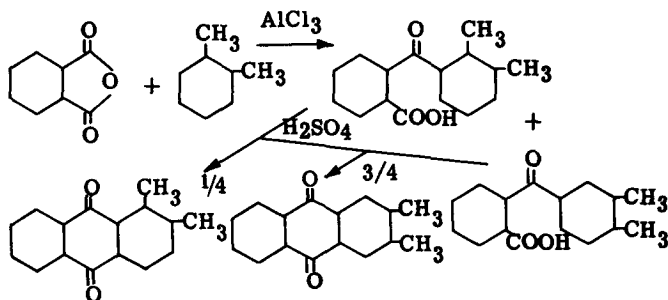
2) ULLMANN DRP 243 788 v. 12. 7. 1909 Kl. 12 o (Frdl. 10, 598).

3) ULLMANN A. 388, 205 (1912).

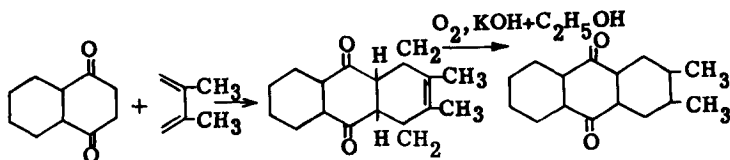
4) MEISTER, LUCIUS & BRÜNING DRP 271 790 v. 18. 2. 1913 (Frdl. 11, 593) vgl. DRP 275 517.

5) IG FARBENINDUSTRIE DRP 484 663 v. 14. 11. 1925 (Frdl. 16, 1252).

Da bei der Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure eine Reaktion der Ketogruppen des Anthrachinongerüstes mit Hydrazin auszuschließen ist, wurde auch diese Säure hergestellt. Zuerst wurde versucht 2,3-Dimethylantrachinon durch FRIEDEL-CRAFTS'sche Synthese aus o-Xylol und Phtalsäureanhydrid herzustellen und dieses zur 2,3-Dicarbonsäure zu oxydieren. Dabei entstanden aber schwer trennbare Gemische der beiden Dimethylantrachinone resp. der entsprechenden Dicarbonsäuren.



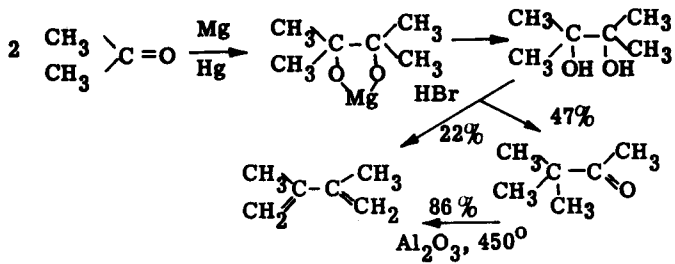
Isomerenfreies 2,3-Dimethylantrachinon konnte dann aber durch eine DIELS-ALDER-Synthese aus 1,4-Naphtochinon und 2,3-Dimethylbutadien gewonnen werden ^{1) - 6)}



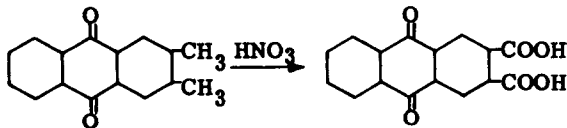
Das 2,3-Dimethylbutadien wurde aus Pinakolin durch Wasserabspaltung mit einem Aluminiumoxydkontakt bei 450°C in guter Ausbeute erhalten. Die Darstellung durch Dehydratisierung von Pinakon mit 48 %iger Bromwasserstoffsäure lieferte nur 22 % Dimethylbutadien, da die Konkurrenzreaktion, die Pinakolinumlagerung mit 47 % Ausbeute aus unbekanntem Gründen vorherrschte:

- 1) Org. Synth. Coll. Vol. III, 314 (1955).
- 2) BASF DRP 235 311 (Frdl. 10, 1003).
DRP 256 717 (Frdl. II, 796).
- 3) FIESER Am. Soc. 62, 1362 (1940).
- 4) IG FARBENINDUSTRIE BP 320 375 (1930).
- 5) IG FARBENINDUSTRIE FP 39 333 (Zus.) C. A. 26, 2202 (1932).
- 6) Org. Reactions V. 141 (1949).

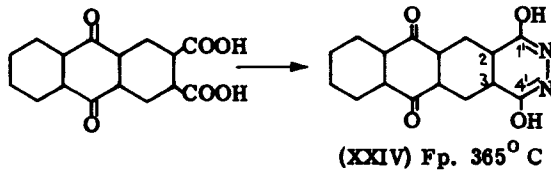
(Vergl. 1) - 3)



Das auf diese Weise rein erhaltene 2,3-Dimethylantranthron wurde mit ca. 15 %iger Salpetersäure in einem V4A-Rohr bei 180-190°C zur Anthrachinon-2,3-Dicarbonsäure oxydiert:



Diese lieferte bei der Umsetzung mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in Eisessig das 1',4'-Dioxy-2,3-pyridazino-anthrachinon als gelbbraune Kristalle die bei ca. 365°C schmolzen und in Natronlauge mit tieferer Farbe löslich sind

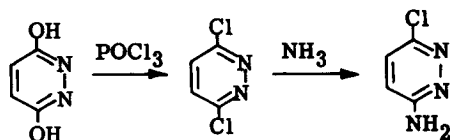


- 1) AUWE B. 54, 2998 (1921).
- 2) Org. Synth. Coll. Vol. III, 314 (1955).
- 3) Org. Synth. Coll. Vol. I, 448 (1932).

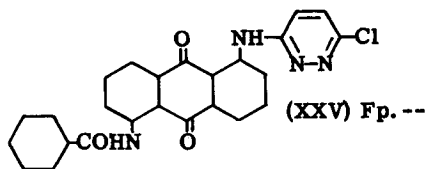
3. Kondensation von cyclischen Hydraziden mit Aminverbindungen

Die Anthrimidbildung kann z. B. wie bei der Herstellung von Indanthren-brillantscharlach RK¹⁾ durch Kondensation des Hydrazids mit dem Amin mittels Zinkchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel erfolgen. Hier reagiert jedoch meistens nur 1 Oxygruppe. Besser ist es, die heterocyclische Dioxyverbindung mit geeigneten chlorierenden Mitteln (Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid usw.) in die entsprechende Dichlorverbindung überzuführen und diese dann unter Salzsäureabspaltung mit dem Amin zu kondensieren.

Maleinsäurehydrazid liess sich durch Kochen mit Phosphoroxychlorid nach MIZZONI²⁾ leicht in das 3, 6-Dichlorpyridazin überführen. Von dessen beiden Chloratomen ist nur eines leicht beweglich, so entsteht z. B. nach DRUEY³⁾ beim Erhitzen von 3, 6-Dichlorpyridazin mit Ammoniak während 6 Std. im Rohr auf 100°C nur 3-Amino-6-chlor-pyridazin:



Bei einem Kondensationsversuch mit 1-Amino-5-benzoylamino-anthra-chinon reagierte ebenfalls nur 1 Chloratom. Der erhaltene Farbstoff (XXV) zog cognacbraun auf Baumwolle, die coloristische Prüfung ergab jedoch ganz ungenügende Affinität beim Seifen.



Die Chlorierung von Phtalsäurehydrazid verläuft schon wesentlich schwieriger. Nach einem Patent der IG FARBENINDUSTRIE⁴⁾ soll sich 1, 4-Dichlor-phtalazin beim Erhitzen von Phtalsäurehydrazid mit Phosphoroxychlorid im

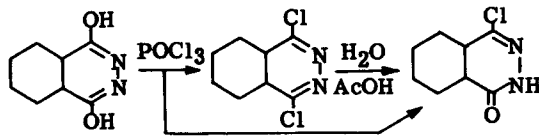
1) BIOS FINAL REPOT 987, S. 81.

2) MIZZONI Am. Soc. 73, 1873 (1951).

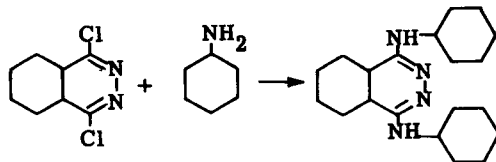
3) DRUEY Helv. 37, 121 (1954).

4) IG FARBENINDUSTRIE DRP 481 650 v. 12.7.1925, Kl. 12 p (Frndl. 16, 541).

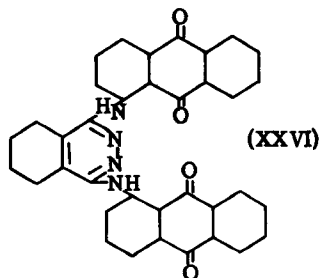
Autoklav auf 200°C bilden. Bei eigenen Versuchen wurde gefunden, dass auch längeres Erhitzen am Rückfluss genügt, dass aber bei der für Verbindungen dieses Typus sonst üblichen Aufarbeitungsmethode (Giessen des Reaktionsgemisches auf Eis) der grösste Teil des gebildeten 1,4-Dichlorphtalazins sofort zu 1-Chlor-4-phtalazon hydrolysiert wird. Dies deckt sich mit den Befunden von RADULESCU¹⁾ und HAWORTH²⁾. Auch beim Umkristallisieren aus Eisessig bildet sich aus 1,4-Dichlorphtalazin leicht 1-Chlor-4-phtalazon:



1,4-Dichlorphtalazin reagiert unter geeigneten Bedingungen nach HAWORTH²⁾ mit 2 Mol Anilin, während 1-Chlor-4-phtalazon nicht mehr zur Reaktion gebracht werden kann:



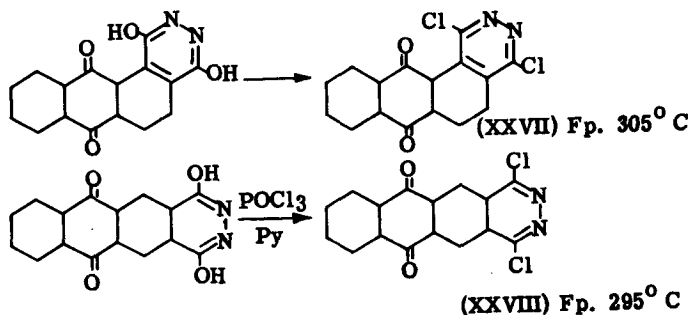
Auch 1-Aminoanthrachinon reagierte nicht mit 1-Chlor-4-oxy-phtalazin, dagegen gelang es, 1,4-Dichlorphtalazin mit 2 Mol 1-Aminoanthrachinon zu einem braunen Farbstoff zu kondensieren, der jedoch bei der coloristischen Prüfung nur geringe Affinität zur Faser zeigte.



1) RADULESCU Bl. (4) 37, 889 (1925).

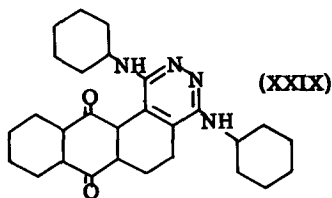
2) HAWORTH Soc. 1948 777.

Die Ueberführung der beiden Anthrachinon-dicarbonsäurehydrazide in die entsprechenden Dichlor-Verbindungen bereitete Schwierigkeiten. Erhitzen mit Thionylchlorid oder Phosphoroxychlorid führte nicht zum Ziel. Schliesslich gelang es, durch Kochen mit Phosphoroxychlorid und Pyridin oder Dimethylanilin am Rückfluss kleinere Mengen dieser Verbindungen zu erhalten:

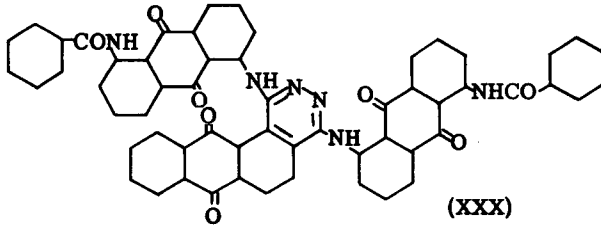


Die Aufarbeitung und Reindarstellung bereiten Schwierigkeiten. Am geeignetsten erwies sich die Hochvakuumsublimation, wobei allerdings etwas Chlor abgespalten wird, sodass die Analysen nicht sehr genau ausfielen.

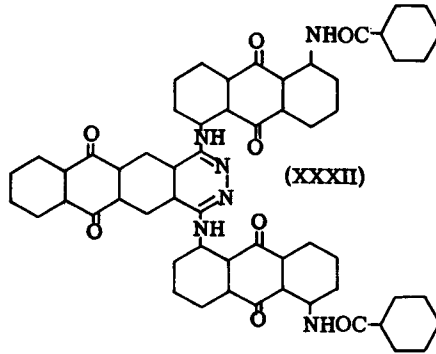
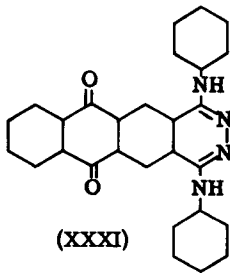
Die beiden Dichlorverbindungen wurden mit Anilin und 1-Amino-5-benzoyl-amino-anthrachinon kondensiert. Das Kondensationsprodukt von 1 Mol 1', 4'-Dichlor-1, 2-pyridazino-anthrachinon mit 2 Mol Anilin war ein braunrotes Pulver.



Das Kondensationsprodukt von 1 Mol 1', 4'-Dichlor-1, 2-pyridazino-anthrachinon mit 2 Mol 1-Amino-5-benzoyl-aminoanthrachinon war ebenfalls ein braunrotes Pulver, Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe bordeau. Es färbte Baumwolle braungelb.



Die entsprechenden Kondensationsprodukte des 1', 4'-Dichlor-2,3-pyridazino-anthracinons waren ebenfalls braunrote Pulver von hohem Schmelzpunkt. Ihre Menge genügte nicht für eine coloristische Prüfung.



Bemerkungen zum experimentellen Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Bestimmung erfolgte in einem gasbeheizten CULATTI-Schmelzpunktsapparat, wobei immer der gleiche Thermometer verwendet wurde. Da bei vielen Substanzen der Schmelzpunkt stark von der Art des Aufheizens abhängig war, wurde der ungefähre Schmelzpunkt der Substanz durch verschiedene Bestimmungen eingegabelt. Der Schmelzpunktapparat wurde dann auf eine ca. 20-30°C tiefere Temperatur aufgeheizt und nun die Substanz eingeworfen. Dadurch konnte auch der Schmelzpunkt von Substanzen bestimmt werden, welche sich beim normalen Aufheizen von Zimmertemperatur ab langsam zersetzen und dann überhaupt nicht schmelzen.

Für die Ausfärbungen der Farbstoffe wurden diese nach eventueller Umkristallisation aus 1,2-Dichlorbenzol aus Schwefelsäure umgefällt, neutral gewaschen und mit Natriumhypochloritlösung behandelt. Die so erhaltenen Pasten wurden unter Zusatz der nötigen Mengen Natronlauge und Natriumhydrosulfit bei 50-60°C verküpt, die Küpe filtriert und dann auf Baumwollgarn gefärbt. Dann wurde an der Luft oxydiert und kochend geseift.

Die coloristischen Prüfungen wurden liebenswürdigerweise von der Firma J. R. GEIGY in Basel ausgeführt, was hier bestens verdankt sei.

Für die gewissenhafte und rasche Ausführung der Mikroanalysen bin ich dem Leiter des Mikrolaboratoriums der techn.-chem. Abteilung der ETH, Herrn J. Schneller sehr zu Dank verpflichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Küpenfarbstoffe aus Carbonsäuren von Azofarbstoffen

1. Acetessigsäureanilid

156 g (1, 2 Mol) frisch destillierter Acetessigsäureäthylester wurden in einem Claisenkolben mit 500 ml Toluol und 0, 5 ml Pyridin (als Katalysator) im Oelbad auf 130-140°C erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurde innerhalb 5 Std. 93 g (1 Mol) frisch destilliertes Anilin, gelöst in 250 ml Toluol + 0, 5 ml Pyridin getropft, so dass immer gleich viel Flüssigkeit zutropfte wie abdestillierte. Der bei der Reaktion gebildete Alkohol destillierte so mit dem Toluol fortwährend ab. Dann wurde noch 2 Std. am Rückfluss erhitzt und hierauf 2 Tage bei 0°C belassen. Ausbeute an reinem Produkt 110, 4 g (63 %) Fp. 84°C^{1) 2)}. Durch Eindampfen der Mutterlaugen konnte noch weiteres, harziges Produkt gewonnen werden, auf dessen Reinigung jedoch verzichtet wurde.

2. Kupplungsprodukt aus Acetessigsäureanilid und diazotierter m-Aminobenzoesäure (I, S. 17)

Von verschiedenen Ansätzen sei folgender erwähnt: 13, 7 g (0, 1 Mol) m-Aminobenzoesäure wurden in 200 ml Wasser und 17 ml konz. Salzsäure gelöst, mit etwas Aktivkohle aufgeköcht und filtriert. Das farblose Filtrat wurde unter Rühren abgekühlt und bei 0 - 5°C 6, 9 g (0, 1 Mol) Natriumnitrit gelöst in 30 ml Wasser zugetropft. Vorher waren 17, 7 g (0, 1 Mol) Acetessigsäureanilid in 300 ml Wasser und 4, 2 g (0, 1 Mol) Natriumhydroxyd gelöst worden. Zu dieser Lösung wurde 25 g krist. Natriumacetat gegeben und dann unter Rühren sorgfältig Essigsäure zugetropft, bis eben eine Fällung begann. Dann wurde von etwas Harz abfiltriert und zum Filtrat unter gutem Rühren die obige Diazolösung getropft. Der gelbe Farbstoff wurde über Nacht gerührt, abgenutscht, mit Wasser salzfrei gewaschen und mit Aethanol zur Entfernung geringer harziger Nebenprodukte ausgeköcht. Ausbeute nach Trocknung bei 100°C am Vakuum 26, 6 g (82 %) Fp. 236°C. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

1) E. ZIEGLER Diss. ETH (1921).

2) FIERZ-DAVID Grundlegende Operationen der Farbenchemie (1952) S. 137, Ausbeute ca. 85 % Fp. 85°C.

3. Chlorierung des Kupplungsproduktes aus Acetessigsäureanilid und diazotierter m-Aminobenzoesäure zum Säurechlorid (II, S. 17)

a) Mit einem Ueberschuss Thionylchlorid

50,0 g Farbstoff (I, S. 17) wurden mit ca. 200 ml frisch destilliertem Thionylchlorid auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, dass alles gelöst war und keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert wobei 54,46 g (97,5 %) rohes Säurechlorid (II, S. 17) erhalten wurde. Dieses war im Gegensatz zur Säure leicht löslich in Chloroform, Benzol usw. Beim Umkristallisieren aus Aethylenchlorid wurden 2 Fraktionen erhalten:

1. Frakt. 25,27 g Fp. 172 - 173°C
2. Frakt. 11,20 g Fp. 167 - 170°C

Aus den Mutterlaugen wurde nur schwierig zu reinigende Produkte erhalten. Ein zur Analyse mehrmals aus Aethylenchlorid umkristallisiertes Präparat kristallisierte in schönen gelben Nadelchen vom Fp. 176°C, welche bei 100°C/0,001 mm 24 Std. getrocknet wurden.

25,26 mg Substanz erforderten 3,77 ml n/50 AgNO₃
gef. 10,6 % Cl
ber. C₁₇H₁₄O₃N₃Cl 10,3 % Cl

b) Mit Lösungsmitteln und berechneter Menge Thionylchlorid

20,00 g Farbstoff (I, S. 17) (0,061 Mol) wurden mit 200 ml Toluol und 7,8 g (0,066 Mol) Thionylchlorid sowie 1 Tropfen Pyridin am Rückfluss erhitzt, bis alles gelöst war. Dann wurde etwas überschüssiges Thionylchlorid mit Toluol abdestilliert und erkalten gelassen. Es wurden so direkt schöne gelbe Kristalle erhalten, welche mit etwas Benzol gewaschen und dann am Vakuum bei 100°C getrocknet wurden. Ausbeute 16,20 g Fp. 176°C (77 %).

4. Kondensation des Säurechlorids mit Anilin

6,87 g (0,02 Mol) Säurechlorid (II, S. 17) wurden mit 1,9 ml (0,02 Mol) frisch destilliertem Anilin in 25 ml Benzol am Rückfluss erhitzt, der gelbe Brei abgenutscht, mit Benzol gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Ausbeute 8,10 g (quantitativ) Fp. 227°C. Das Anilid ist nur schwach gelblich und zeigt keinerlei färberische Eigenschaften.

5. Kondensation des Säurechlorids (II, S. 17) mit
p-Aminoazobenzol (III, S. 18)

3,435 g (0,01 Mol) Säurechlorid (II, S. 17) wurden zu 1,97 g (0,01 Mol) p-Aminoazobenzol, gelöst in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol gegeben und unter Rühren auf ca. 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen, Abnutschen, Waschen mit Methanol und Trocknen bei 100°C im Vakuum wurden 4,52 g (89,6 %) des Kondensationsproduktes (III, S. 18) vom Fp. 243-244°C erhalten. Einmal aus Essigester umkristallisiert zeigten die gelben Kristalle den gleichen Schmelzpunkt. Das Produkt zeigte keinerlei färberische Eigenschaften für Acetatseide.

6. Kondensation des Säurechlorids (II, S. 17) mit
1-Aminoanthrachinon (IV, S. 18)

4,00 g (0,011 Mol) Säurechlorid (II, S. 17) wurden unter Rühren zu 2,60 g (0,011 Mol) 1-Aminoanthrachinon gelöst in 53 g 1,2-Dichlorbenzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 140 - 150°C gehalten bis keine Salzsäureentwicklung mehr erfolgte. Dann wurde abgenutscht und einmal aus 1,2-Dichlorbenzol umkristallisiert. Die Trocknung erfolgte bei 140°C am Vakuum. Ausbeute 5,46 g (90 %) gelbbraunes Pulver Fp. 250°C. Lösungsfarbe in Schwefelsäure orange-gelb. Küpe weinrot. Baumwolle wird nur schwach gelb gefärbt.

7. Kondensationsprodukt des Säurechlorids (II, S. 17) mit
1,5-Diamino-anthrachinon (V, S. 18)

2,38 g (0,01 Mol) 1,5-Diamino-anthrachinon gelöst in 65 ml 1,2-Dichlorbenzol wurden mit 6,87 g (0,02 Mol) Säurechlorid (II, S. 17) unter Rühren versetzt. Nach 2 Std. Kochens am Rückfluss wurde abgenutscht, mit Aethanol ausgekocht und bei 100°C am Vakuum getrocknet. Ausbeute 6,69 g (79 %) bordeauxfarbiges Pulver, Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe braun. Die coloristische Prüfung ergab, dass der Farbstoff am besten bei 60°C verküpt wird. Er liefert ein schwaches Gelbbraun, das beim Seifen stark blutet, weshalb keine weiteren Echtheitsprüfungen ausgeführt wurden.

8. Darstellung von 5-Nitroisophtalsäure ^{1) 2)}

200 g (1,2 Mol) Isophtalsäure wurden in einem Schliffrundkolben mit Rückflusskühler mit 1000 ml Salpetersäure während 18 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand in der nötigen Menge kochendem Wasser gelöst, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierten 201,55 g (80 %) 5-Nitroisophtalsäure als weisse Blättchen vom Fp. 248-249°C ^{1) 2)}. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurden 7,60 g einer warzenartig kristallisierenden Säure erhalten, welche aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert den Fp. 225-230°C zeigte und vermutlich eine isomere Nitroisophtalsäure sein dürfte.

Bei einem weiteren Ansatz wurde nach 4 Std. Erhitzen viel Wasser zugesetzt, wobei beim Abkühlen die 5-Nitroisophtalsäure in grossen weissen Blättern vom Fp. 254°C anfiel (Ausbeute 151 g aus 150 g Isophtalsäure = 79 %) ^{1) 2)}.

9. Darstellung von 5-Aminoisophtalsäure ¹⁾

120 g (0,57 Mol) 5-Nitroisophtalsäure wurden in 900 ml heissem Wasser gelöst und unter Rühren 300 g (1,72 Mol) Natriumhydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) eingestreut. Dann wurde konz. Salzsäure zugegeben, aufgeköcht und von etwas Schwefel abfiltriert. Beim Abkühlen fiel ein Gemisch von 5-Aminoisophtalsäurehydrochlorid und Kochsalz aus, welches abgenutscht wurde. Durch konz. Soda-Lösung wurde die Säure herausgelöst. Aus der so erhaltenen Lösung konnte die freie 5-Aminoisophtalsäure durch Ansäuern mit Essigsäure ausgefällt werden. Sie fiel in schwach rötlich gefärbten Kristallen aus, welche sich bei ca. 270°C zersetzen, sich sehr schwer in kaltem, jedoch etwas besser in heissem Wasser lösen.

Durch Eindampfen der Hydrochlorid-Mutterlauge und analoge Behandlung wie oben konnte noch eine 2. Fraktion erhalten werden.

1. Fraktion	72,20 g	
2. Fraktion	<u>10,90 g</u>	
Total	83,10 g	(80 %) ³⁾

Bei einem zweiten, gleich grossen Ansatz wurde als 1. Fraktion 67 g (65 %) erhalten.

Die obigen Produkte wurden vereinigt und aus viel Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, wobei ein fast farbloses Präparat erhalten wurde.

1) MEYER, WESCHE B. 50, 450 (1917) Fp. 248-249°C quant.

2) HUISINGA R. 27, 274-285 (1908) Fp. 255-256°C.

3) MEYER, WESCHE B. 50, 450 (1917) Ausbeute ca. 80 %.

10. Kupplungsprodukt aus diazotierter 5-Amino-isophtalsäure
und Acetessigsäureanilid

Diazotierung. 18,1 g (0,1 Mol) 5-Amino-isophtalsäure wurden in 100 ml Wasser und 17 ml konz. Salzsäure heiss gelöst, unter Rühren abgekühlt und bei 0-5°C 6,9 g (0,1 Mol) Natriumnitrit gelöst in 30 ml Wasser zugetropft.

Kupplung. Obige Diazolösung wurde zu folgender Lösung getropft:

17,7 g (0,1 Mol) Acetessigsäureanilid

4,2 g (0,1 Mol) Natronlauge

25,0 g Natriumacetat krist.

300 ml Wasser

Nach einigen Stunden wurde der dicke gelbe Farbstoffbrei scharf abgenutscht, mit Wasser gründlich ausgewaschen und bei 100°C am Vakuum getrocknet. Ausbeute 32,25 g (87,3 %).

11. Chlorierung des Kupplungsproduktes aus diazotierter 5-Amino-
isophtalsäure und Acetessigsäure-anilid (VI, S. 19)

22,87 g (0,059 Mol) des obigen Farbstoffs wurden während 5 Std. mit einem Ueberschuss an frisch destilliertem Thionylchlorid am Rückfluss erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum wurden 25,146 g (96,5%) des rohen Säuredichlorids (VI, S. 19) erhalten. Beim Umkristallisieren aus Aethylenchlorid unter Zusatz von Aktivkohle fielen 2 reine Fraktionen an:

1. Fraktion 15,82 g Fp. 185-186°C

2. Fraktion 3,79 g Fp. 187-188°C

beide in Form schöner gelber Kristalle, während aus den Mutterlaugen nur noch harzige Produkte ausfielen.

12. Kondensation des Säuredichlorids (VI, S. 19) mit 1-Aminoanthrachinon

13,14 g (0,03 Mol) Säuredichlorid (VI, S. 19) wurden unter Rühren zu 13,38 g (0,06 Mol) 1-Aminoanthrachinon gelöst in 240 ml heissem 1,2-Dichlorbenzol gegeben. Dann wurde 2 Std. am Rückfluss erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr bemerkbar war. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht, mit Aethanol gewaschen und bei 100°C am Vakuum getrocknet. Ausbeute 16,80 g (75 %) braungelber Farbstoff. Zur Analyse wurde einmal aus 1,2-Dichlorbenzol

umkristallisiert und mit Aethanol ausgekocht. Die Trocknung erfolgte bei $140^{\circ}\text{C}/0,001\text{ mm}$ (24 Std.).

3,754 mg Substanz gaben 9,630 mg CO_2 und 1,321 mg H_2O

gef. 70,01 % C 3,94 % H

ber. $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}_5$ 70,85 % C 3,75 % H

Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure war orange, die Küpe bordeau. Baumwolle wurde nur schwach gelb gefärbt.

13. Kondensationsprodukt des Säuredichlorids (VI, S. 19) mit
1,5-Diaminoanthrachinon

3,14 g (0,014 Mol) 1,5-Diaminoanthrachinon wurden in 46 ml heissem 1,2-Dichlorbenzol gelöst und unter Rühren 2,68 g (0,0066 Mol) Säuredichlorid (VI, S. 19) zugegeben. Dann wurde erhitzt bis die Salzsäureentwicklung beendet war, abgekühlt und abgenutscht. Nach Auswaschen mit Methanol und Trocknen bei 100°C am Vakuum, wurden 5,20 g (97 %) bordeaufarbiges Pulver erhalten. Zers.P. ca. 325°C (vorher Sintern) Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe rotbraun. Die coloristische Prüfung ergab, dass am besten bei 60°C mit viel Natronlauge verküpt wird. Baumwolle wurde cognacbraun gefärbt. Die Echtheiten betrogen:

Waschechtheit 5, Sodakochechtheit 4-5, Chlorenchtheit 1-2, Reibechtheit 4-5.

14. Kondensationsprodukt des Säuredichlorids (VI, S. 19) mit
1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon (VIII, S. 19)

3,69 g (0,01 Mol) des Kupplungsproduktes aus diazotierter 5-Aminoisophtalsäure und Acetessigsäureanilid wurden mit 50 ml 1,2-Dichlorbenzol und 5 ml destilliertem Thionylchlorid durch Erhitzen am Rückfluss in das Säuredichlorid (VI, S. 19) übergeführt und zu der so erhaltenen Lösung direkt 6,82 g (0,02 Mol) 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon gegeben. Nach 2 Std. wurde abgekühlt, abgenutscht, mit Aethanol ausgekocht und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Ausbeute 8,0 g (80 %) orangebraunes Pulver. Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe bordeau. Die coloristische Prüfung ergab, dass am besten bei 60°C verküpt wird. Das Ziehvermögen war sehr schlecht; Baumwolle wurde gelbbraun gefärbt, die Echtheiten betrogen: Waschechtheit 3-4, Sodakochechtheit 4, Chlorenchtheit 2-3, Reibechtheit 5.

15. Darstellung von Diacetessigsäurebenzidid ^{1) 2)}

92,1 g (0,5 Mol) tech. Benzidin (dunkel gefärbt) wurden mit 110,8 g (0,5 Mol) frisch destilliertem Acetessigeste in 500 ml Xylol + 1 ml Pyridin während 5 Std. zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch von Benzidin, Monoacetessigsäurebenzidid, Diacetessigsäurebenzidid und Harz abgenutscht und im Mörser mit 275 ml Wasser + 875 ml konz. Salzsäure verrieben. Dadurch wurde das Benzidin abgetrennt. Der Rückstand wurde in 200 ml Wasser + 100 ml konz. Natronlauge gelöst, von Harzen abfiltriert und durch Zugabe von überschüssiger Salzsäure das Diacetessigsäurebenzidid in weissen Flocken ausgefällt. Nach Abnutschen, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 100°C wurden 61,7 g Diacetessigsäurebenzidid vom Fp. 235°C erhalten ^{1) 2)}.

Durch Zugabe von Natronlauge konnte aus dem Filtrat 8,50 g Monoacetessigsäurebenzidid (Fp. --Z.) gewonnen werden, während aus dem 1. Salzsäureauszug noch 6,9 g Benzidin (Fp. roh 118°C) zurückgewonnen wurden. Die Ausbeute bezogen auf umgesetztes Benzidin betrug also

an Diacetessigsäurebenzidid	38 %	
an Monoacetessigsäurebenzidid	7 %	1) 2)

16. Kupplungsprodukt aus diazotierter m-Amino-benzoessäure und Diacetessigsäurebenzidid

13,7 g (0,1 Mol) m-Aminobenzoessäure wurde wie früher (S. 38) beschrieben diazotiert. Die Diazolösung wurde unter Rühren zu einer Lösung von 17,6 g (0,05 Mol) Diacetessigsäurebenzidid in 500 ml Wasser + 4,0 g (0,1 Mol) Natriumhydroxyd + 25 g krist. Natriumacetat getropft. Nach mehrstündigem Rühren wurde der rotgelbe Farbstoff abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Ausbeute 20,50 g (63,2 %).

Bei einem doppelt so grossen zweiten Ansatz betrug die Ausbeute 43 g (66,3 %).

1) FIERZ, ZIEGLER Helv. 11, 780 (1928) Fp. 234°C.

2) GRIESHEIM-ELEKTRON DRP 415023 (Frdl. 14, 1482), Fp. 234-235°C (Z.)
Ausbeute an Rohprodukt 69 %).

17. Chlorierung des Kupplungsproduktes aus diazotierter
m-Aminobenzoessäure und Diacetessigsäurebenzidid

a) Mit einem Ueberschuss an Thionylchlorid

12,96 g (0,02 Mol) des Kupplungsproduktes aus diazotierter m-Aminobenzoessäure und Diacetessigsäurebenzidid wurden mit einem Ueberschuss Thionylchlorid übergossen, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Nach dem Abdampfen des Thionylchlorids im Vakuum hinterblieb ein schwer lösliches schwarzes Harz, welches sich nicht aufarbeiten liess.

b) Mit Lösungsmittel und berechneter Menge Thionylchlorid

6,48 g (0,01 Mol) des Kupplungsproduktes aus diazotierter m-Aminobenzoessäure und Diacetessigsäurebenzidid wurden in 200 ml absolutem Benzol suspendiert und unter Rühren 2,5 ml destilliertes Thionylchlorid zugegeben. Dann wurde einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,42 g (93,7 %) grünes Pulver, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln für Säurechloride.

Mit 1,2-Dichlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff wurden analoge Produkte erhalten.

18. Kondensationsprodukt des Säurechlorids (17., S. 45) mit
1-Aminoanthrachinon (X, S. 20)

4,20 g (0,02 Mol) 1-Aminoanthrachinon wurden in 100 ml 1,2-Dichlorbenzol heiss gelöst und unter Rühren 6,40 g (0,01 Mol) Säurechlorid (17., S. 45) zugegeben. Dann wurde bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt, abgekühlt, abgenutscht und mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 6,65 g (64,3 %) braunes Pulver.

Das gleiche Produkt wurde auch auf folgendem Wege erhalten: 6,48 g (0,01 Mol) des Kupplungsproduktes aus diazotierter m-Aminobenzoessäure und Diacetessigsäurebenzidid wurden mit 6,0 g (0,03 Mol) Phosphorpentachlorid in 100 ml 1,2-Dichlorbenzol auf 160°C erhitzt und dann 4,46 g (0,02 Mol) 1-Aminoanthrachinon zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich. Ausbeute 8,95 g (86,5 %).

Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure war orange, die Küpe trübbraun. Die coloristische Prüfung ergab, dass der Farbstoff ungenügend zieht. Baumwolle wurde nur schwach braungrau gefärbt.

19. Kupplungsprodukt aus diazotierter m-Aminobenzoesäure und Diacetessigsäuredianisidid

43,4 g (0,25 Mol) m-Aminobenzoesäure wurden wie beschrieben diazotiert und die Diazolösung zu einer Lösung von 51,5 g (0,125 Mol) Diacetessigsäure-o, o'-dianisidid (Fw. HOECHST) in 1,25 l Wasser + 10,1 g (0,25 Mol) Natriumhydroxyd + 50 g krist. Natriumacetat getropft. Nach 18 Std. Rühren wurde der orange Farbstoff abgenutscht, mit Wasser und Methanol ausgewaschen und am Vakuum bei 100°C getrocknet. Ausbeute 80 g (91 %).

20. Kupplungsprodukt aus diazotierter m-Aminobenzoesäure und Acetessigsäure-o-anisidid (Ia, S. 17)

6,85 g (0,05 Mol) m-Aminobenzoesäure wurden wie beschrieben diazotiert und mit einer Lösung von 10,35 g (0,05 Mol) Acetessigsäure-o-anisidid (Fw. HOECHST) in 100 ml Wasser + 2,0 g (0,05 Mol) Natriumhydroxyd gekuppelt. Der gelbe Farbstoff wurde abgenutscht, mit Wasser und Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 10,35 g (59 %) Fp. 242-243°C.

21. Darstellung von 4-Chlorbenzoesäure ¹⁾

100 g (0,8 Mol) 4-Chlortoluol wurden mit 2,5 l Wasser und 300 g (2 Mol) Kaliumpermanganat, welches in 3 Portionen zugegeben wurde, während 7 Std. am Rückfluss erhitzt. Dann wurde vom entstandenen Braunstein abgenutscht, dieser mit heissem Wasser extrahiert und die vereinigten Filtrate im Vakuum auf 500 ml eingedampft. Durch Zusatz von konz. Salzsäure schied sich die 4-Chlorbenzoesäure in weissen Nadeln aus. Diese wurden mit etwas Wasser gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 95 g (77,2 %), Fp. 228°C ¹⁾.

22. Darstellung von 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure ²⁾

200 g (1,28 Mol) 4-Chlorbenzoesäure wurden mit 750 ml konz. Salpetersäure (d = 1,5) 1 1/2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde 750 ml Wasser zugegeben und erkalten gelassen, wobei sich die 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure in

1) EMMERLING B 8, 880 (1875) Fp. 234°C Ausb. ?
2) KING Soc. 127, 2646 (1925) Fp. 180°C 91,8%.

schönen Blättchen ausschied. Diese wurden mit 500 ml Wasser gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 247 g (96 %) 173-176°C¹⁾. Ein weiterer, gleich grosser Ansatz lieferte 229 g (89 %), ein Ansatz mit 95 g dagegen nur 93 g (77,5 %).

23. Darstellung von 4-Chlor-3-amino-benzoesäure (XVII, S. 22)

93 g (0,45 Mol) 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure (XV, S. 22) wurden in 500 ml heissem Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren 210 g (1,2 Mol) Natriumhydro-sulfid $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ eingestreut. Nach Zugabe eines Ueberschusses an konz. Salz-säure wurde vom ausgeschiedenen Schwefel heiss abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Erkalten 68,1 g (78 %) 4-Chlor-3-amino-benzoesäure-hydrochlorid aus, welches direkt zur Diazotierung verwendet wurde. Die Mut-terlauge lieferte beim Eindampfen im Vakuum nur noch Kochsalz.

24. Kupplungsprodukt aus diazotierter 4-Chlor-3-aminobenzoesäure und Acetessigsäureanilid

41,60 g (0,2 Mol) 4-Chlor-3-amino-benzoesäure wurden in 200 ml Was-ser und 25 ml konz. Salzsäure gelöst, auf 0°C gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 13,80 g (0,2 Mol) Natriumnitrit in 50 ml Wasser zugetropft. Diese Diazolösung wurde in eine Lösung von 35,40 g (0,2 Mol) Acetessigsäureanilid und 8,4 g (0,2 Mol) Natriumhydroxyd in 550 ml Wasser eingerührt. Nach mehreren Stunden wurde der gelbe Brei abgenutscht, mit Wasser und Methanol ausgewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 47,22 g (63 %) Fp. 254°C.

25. Chlorierung des Kupplungsproduktes aus diazotierter 4-Chlor-3-amino-benzoesäure und Acetessigsäureanilid

7,00 g des obigen Kupplungsproduktes wurden mit überschüssigem Thionyl-chlorid auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt, bis alles gelöst war. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids am Vakuum wurde das Rohchlorid aus Aethylenchlorid unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

1. Fraktion 2,57 g

2. Fraktion 1,00 g gelbe Nadeln, Fp. 198°C (sintern bei ca. 193°C, Z. ca. 230°C).

1) KING Soc. 127, 2646 (1925) Fp. 180°C 91,8 %.

26. Kondensationsprodukt des Säurechlorids (25., S. 47)
mit 1,5-Diamino-anthrachinon (XII, S. 21)

2,57 g (0,0064 Mol) des obigen Säurechlorids (25., S. 47) wurden mit 0,80 g (0,0035 Mol) 1,5-Diamino-anthrachinon in 30 ml 1,2-Dichlorbenzol unter Rühren auf 160-170° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgenutscht und wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeute 2,71 g gelbbraunes Pulver (87,5%). Lösungsfarbe in Schwefelsäure orange, Küpe braunrot. Baumwolle wird goldgelb gefärbt. Für die coloristische Prüfung war zu wenig Substanz zur Verfügung.

27. Darstellung von 3,5-Dichlor-2-amino-benzoesäure¹⁾(vergl. a.)²⁾

50,0 g Anthranilsäure wurden mit einem Ueberschuss Salzsäure (1:1) eingedampft und das entstandene Hydrochlorid im Vakuum bei 100°C scharf getrocknet. Dann wurden 130 ml absolutes Benzol und 100 ml Sulfurylchlorid zugegeben und auf dem Wasserbad auf 70°C erwärmt. Dann wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 8%iger Salzsäure zur Entfernung der mitgebildeten 5-Chlor-2-amino-benzoesäure extrahiert. Der ungelöste Rückstand wurde aus Alkohol-Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, wobei 21,0 g (29%) fast farblose Kristalle vom Fp. 215°C erhalten wurden.^{1, 2)}

28. Kupplungsprodukt aus diazotierter 3,5-Dichlor-2-amino-benzoesäure
und Acetessigsäure-o-chloranilid (XIX, S. 22)

Verschiedene Ansätze zur Diazotierung der 3,5-Dichlor-2-aminobenzoesäure mit Salzsäure misslangen wegen der Unlöslichkeit des Produktes. Schliesslich wurde wie folgt verfahren:

5,15 g (0,025 Mol) 3,5-Dichlor-2-amino-benzoesäure wurden in 50 ml konz. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung 1,72 g (0,025 Mol) Natriumnitrit eingestreut. Dann wurde auf Eis gegossen und unter guter Kühlung langsam eine Lösung von 105 g Kaliumhydroxyd in 300 ml Wasser eingerührt, zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure. Dann wurde eine Lösung von 5,26 g (0,025 Mol) Natriumhydroxyd sowie 50 g krist. Natriumacetat in 150 ml Wasser zuge-

1) ELLER B. 55, 222 (1922) Fp. 224°C 80%.

2) SHIRLEY Präp. of Org. Interm. (1951) S. 8.

geben. Nach 4 Std. wurde der gelbe Brei abgenutscht und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute 8,3 g (80%) Fp. 242°C (Z.).

29. Chlorierung des Kupplungsproduktes aus diazotierter 3,5-Dichlor-2-amino-benzoessäure und Acetessigsäure-o-chloranilid (XIX, S. 22)

10,0 g des obigen Kupplungsproduktes (XIX, S. 22) wurden mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdampfen des Ueberschusses an Thionylchlorid wurde der Rückstand aus Benzol umkristallisiert, wobei fast farblose, kochsalzähnliche Kristalle erhalten wurden. Fp. 185°C. Eine zur Analyse nochmals aus Benzol umkristallisierte Probe wurde 24 Std. bei 110°C/0,001 mm getrocknet.

3,976 mg Substanz gaben 0,333 ml Stickstoff (722 mm/25°C).

gef. 9,11% N

Doppel 9,21% N

ber. $C_{17}H_{11}O_3N_3Cl_4$ 9,39% N

4,000 mg Substanz ergaben 1,253 mg Chlor.

gef. 31,32% Cl

Doppel 31,02% Cl

ber. $C_{17}H_{11}O_3N_3Cl_4$ 31,76% Cl

30. Kondensation des Säurechlorids (29., S. 49) mit 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon (XX, S. 23)

8,3 g (0,019 Mol) des Kupplungsproduktes aus diazotierter 3,5-Dichlor-2-amino-benzoessäure und Acetessigsäure-o-chloranilid (Fw. HOECHST) wurden durch Erhitzen mit 2,0 ml dest. Thionylchlorid und 100 ml 1,2-Dichlorbenzol in das Säurechlorid übergeführt. Zu der erhaltenen Lösung wurden dann 6,8 g (0,019 Mol) 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon gegeben. Nach 2 Std. Erhitzen am Rückfluss wurde abgekühlt und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute 10,2 g (70%) rotbraunes Pulver. Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe bordeaux. Baumwolle wurde braungelb gefärbt.

31. Kupplungsprodukt aus diazotierter m-Amino-benzoessäure und Acetessigsäure-o-chloranilid

13,7 g (0,1 Mol) m-Aminobenzoessäure wurden wie üblich diazotiert und mit einer Lösung von 21,15 g (0,1 Mol) Acetessigsäure-o-chloranilid + 4,2 g (0,1 Mol) Natriumhydroxyd + 25 g krist. Natriumacetat in 250 ml Wasser gekuppelt. Aufarbeitung wie beschrieben. Ausbeute 24,9 g (71%) gelbes Pulver Fp. 278°C (Z.).

32. Chlorierung des Kupplungsproduktes aus diazotierter m-Amino-benzoessäure und Acetessigsäure-o-chloranilid

10,0 g des obigen Kupplungsproduktes (31., S. 50) wurden mit einem Ueberschuss Thionylchlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Anfänglich war keine Reaktion bemerkbar, diese trat erst nach Zugabe eines Tropfens Pyridin ein. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids wurden 10,4 g (100%) rohes Säurechlorid erhalten. Eine Probe aus Benzol unter Zusatz von etwas Aktivkohle umkristallisiert zeigte den Fp. 181°C, dieser blieb nach einer Sublimation gleich.

33. Kondensationsprodukt des Säurechlorids (32., S. 50) mit 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon (XVIII, S. 22)

6,84 g (0,02 Mol) 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon wurden mit 7,56 g (0,02 Mol) des Säurechlorids (32., S. 50) in 165 ml 1,2-Dichlorbenzol + 0,5 ml Pyridin ca. 4 Std. am Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte normal. Ausbeute 10,9 g (80%) braungelbes Pulver Fp. 330°C (Z.). Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe bordeaux. Die Ergebnisse der coloristischen Prüfung liegen noch nicht vor.

34. Kupplungsprodukt aus diazotierter 5-Amino-isoptalsäure und Acetessigsäure-o-chloranilid

9,10 g (0,05 Mol) 5-Aminoisoptalsäure wurden wie beschrieben diazotiert und mit einer Lösung von 10,6 g (0,05 Mol) Acetessigsäure-o-chloranilid + 2,1 g (0,05 Mol) Natriumhydroxyd + 12,5 g krist. Natriumacetat in 150 ml Wasser ge-

kuppelt. Aufarbeitung wie üblich, Ausbeute 17,80 g (84%) gelbes Pulver Fp. ca. 365°C (Z.).

35. Kondensationsprodukt des Farbstoffs (34., S. 50) mit 1-Amino-5-benzoyl-amino-anthrachinon

4,03 g (0,01 Mol) des obigen Azofarbstoffes (34., S. 50) wurden mit 1,5 ml Thionylchlorid und 80 ml 1,2-Dichlorbenzol durch Erhitzen ins entsprechende Säuredichlorid übergeführt. Diese Lösung wurde direkt zur Kondensation mit 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon verwendet. (Eine kleine Probe des Säuredichlorids wurde isoliert, sie schmolz bei 202°C (Z.).) Es wurden nun 6,84 g (0,02 Mol) 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon zugegeben und einige Stunden am Rückfluss erhitzt. Die Ausbeute betrug 8,85 g (83%) rotbraunes Pulver, Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe bordeaux.

II. Küpenfarbstoffe aus cyclischen Hydraziden

1. Maleinsäurehydrazid, 3,6-Dioxypyridazin^{1,2)}

68,6 g (0,7 Mol) Maleinsäureanhydrid (BASF) wurden mit 75,0 g (0,7 Mol) Hydrazinhydrochlorid und 500 ml Wasser unter Rühren eingedampft. Der Rückstand wurde in 1 l heissem Wasser gelöst und unter Zusatz von Aktivkohle filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierten 45 g (57,5%) Hydrazid vom Fp. 298°C.^{1,2)}

2. 3,6-Dichlorpyridazin¹⁾

Ein Versuch, Maleinsäurehydrazid durch längeres Erhitzen mit Thionylchlorid ins 3,6-Dichlorpyridazin überzuführen, misslang. Jedoch gelang es, mit Phosphoroxychlorid die beiden Oxygruppen durch Chlor zu ersetzen:

10,0 g Maleinsäurehydrazid wurden mit 100 ml Phosphoroxychlorid am Rückfluss erhitzt. Die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids wurde hierauf am Vakuum ab-

1) MIZZONI Am. Soc. 73, 1873 (1951) Hydrazid: Fp. 299,5-300°C, 85,4%;
3,6-Dichlorpyridazin: Fp. 59-63°C, 87%.

2) DP 839 039 (1950) Hydrazid: Fp. 305°C, 86,8%.

destilliert und der Rückstand auf Eis geleert. Nach Zugabe von Ammoniak wurde filtriert und am Vakuum getrocknet. Ausbeute 5,5 g (42%) 3,6-Dichlorpyridazin vom Fp. 62-64°C. (Das Filtrat, aus dem sich noch mehr Produkt mit Chloroform extrahieren liesse, wurde verworfen.)¹⁾

3. Kondensationsprodukte von 3,6-Dichlorpyridazin mit 1-Amino-5-benzoyl-amino-anthrachinon

4,5 g (0,03 Mol) 3,6-Dichlorpyridazin wurden mit 10,26 g (0,03 Mol) 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon in 100 ml 1,2-Dichlorbenzol 12 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und am Vakuum bei 100°C getrocknet. Ausbeute 10,35 g (81%) bordeaux Pulver, Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe bordeaux. Baumwolle wird cognacbraun gefärbt, die Färbung geht beim Seifen jedoch so stark zurück, dass keine weiteren coloristischen Prüfungen vorgenommen wurden.

4. Phtalsäurehydrazid, 1,4-Dioxyphthalazin²⁻⁵⁾

148 g (1,0 Mol) Phtalsäureanhydrid wurden in 400 ml Aethanol und 52 ml (1,0 Mol) Hydrazinhydrat verrührt und das Ganze in einer grossen Porzellanschale auf dem Wasserbad unter gutem Rühren zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde viermal mit Wasser aufgenommen und immer wieder eingedampft. Schliesslich wurde in heissem Wasser aufgeschlämmt und heiss filtriert. Der Rückstand wurde bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 152,4 g (94%) weisses Pulver Fp. 328-331°C²⁻⁵⁾.

Aus dem Filtrat kristallisierten beim Abkühlen noch 0,75 g Hydrazid vom Fp. 323°C.

50 g (0,33 Mol) Phtalsäureanhydrid wurden in 25 g (0,6 Mol) Natriumhydroxyd und 200 ml Wasser gelöst und 40 g (0,3 Mol) Hydrazinsulfat zugegeben. Das Ganze wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und heiss filtriert. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Ausbeute 16,5 g (30%) weisses

1) MIZZONI Am. Soc. 73, 1873 (1951) Fp. 59-63°C (87%).

2) FOERSTERLING J. pr. Che 51, 376 (1895) Fp. 340°C.

3) CURTIUS J. pr. Ch. 54, 72 (1896) Fp. 334°C, Ausbeute ?.

4) RADULESCU Bl. (4) 37, 889 (1925) Fp. 333-334°C.

5) DREW Soc. 1937, 17 Fp. 333-336°C.

Pulver Fp. $330^{\circ}\text{C}^{1-4}$).

Aus dem Filtrat kristallisierten beim Erkalten noch ca. 20 g eines weissen Pulvers vom Fp. 195°C , das sich als unveränderte Phtalsäure erwies.

5. 1-Chlor-4-oxy-phtalazin

32, 4 g (0, 2 Mol) 1, 4-Dioxy-phtalazin wurden mit 125 ml Phosphoroxychlorid 4 Std. am Rückfluss erhitzt, wobei heftige Salzsäureentwicklung stattfand. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf Eis geleert. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100°C am Vakuum wurden 33, 7 g (84%) eines hellgelben Pulvers vom Fp. $248-250^{\circ}\text{C}$ erhalten. 10 g dieses Produktes wurden aus 150 ml Eisessig umkristallisiert und lieferten dabei 6, 80 g 1-Chlor-4-oxy-phtalazin vom Fp. $266^{\circ}\text{C}^{5-7}$) in hellgelben Nadelchen.

6. Kondensationsversuch von 1-Chlor-4-oxy-phtalazin mit 1-Aminoanthrachinon

2, 23 g (0, 01 Mol) 1-Aminoanthrachinon wurden mit 1, 80 g (0, 01 Mol) 1-Chlor-4-oxy-phtalazin in 50 ml 1, 2-Dichlorbenzol ca. 7 Std. auf 190°C erhitzt. Dabei erfolgte keine Reaktion, die Ausgangsprodukte konnten fast vollständig zurückgewonnen werden.

7. 1, 4-Dichlorphtalazin⁵⁻⁸⁾

40 g Phtalsäurehydrazid und 125 ml Phosphoroxychlorid wurden 4 Std. am Rückfluss erhitzt. Die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids wurde dann am Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Aethylenchlorid umkristallisiert, wobei 10 g farblose Nadeln vom Fp. $165-170^{\circ}\text{C}$ erhalten wurden. Ausbeute 20%⁵⁻⁸⁾.

- 1) FOERSTERLING J.pr.Ch. 51, 376 (1895) Fp. $> 340^{\circ}\text{C}$.
- 2) CURTIUS J.pr.Ch. 54, 72 (1896) Fp. 334°C , Ausbeute ?.
- 3) RADULESCU Bl.(4) 37, 889 (1925) Fp. $333-334^{\circ}\text{C}$.
- 4) DREW Soc. 1937, 17 Fp. $333-336^{\circ}\text{C}$.
- 5) RADULESCU Bl.(4) 37, 889 (1925) Fp. $272-274^{\circ}\text{C}$;
1, 4-Dichlorphtalazin: Fp. $159-188^{\circ}\text{C}$.
- 6) DREW Soc. 1937, 25 1-Oxy-4-Chlorphtalazin: Fp. 274°C ;
1, 4-Dichlorphtalazin: Fp. $162-164^{\circ}\text{C}$.
- 7) HAWORTH Soc. 1948, 777 1, 4-Dichlorphtalazin: Fp. $161-162^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 55%.
- 8) IG FARBENINDUSTRIE DRP 481 650 v. 17. 7. 1925 Kl. 12 p (Frndl. 16, 541) 1, 4-Dichlorphtalazin Fp. 165°C .

8. Kondensation von 1,4-Dichlorphthalazin mit 1-Amino-anthrachinon

4,0 g (0,02 Mol) 1,4-Dichlor-phthalazin und 13,7 g (0,04 Mol) 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon wurden in 200 ml 1,2-Dichlorbenzol 4 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgenutscht, mit Aethanol ausgekocht und bei 100°C am Vakuum getrocknet. Ausbeute 16 g (96%) dunkles Pulver. Fp. --(Z). Enthält kein Chlor. Lösungsarbe in Schwefelsäure grünbraun, Küpe bordeau. Baumwolle wird braun gefärbt, die coloristische Prüfung ergab jedoch ganz ungenügende Affinität beim Seifen.

9. Anthrachinon-1-carbonsäure aus Aminoanthrachinon

- a) Diazotierung: 100 g (0,44 Mol) 1-Aminoanthrachinon wurden unter Eiskühlung in 650 ml konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren allmählich 35 g (0,5 Mol) fein pulverisiertes Natriumnitrit eingestreut. Nach 2 Std. wurde auf Eis geleert, der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser gewaschen.
- b) Cyan-SANDMEYER: Die so erhaltene Paste des Diazoniumsulfats wurde in eine Lösung von 225 g krist. Kupfersulfat und 250 g Kaliumcyanid in 1,5 l heissem Wasser eingetragen. (Grosses Becherglas, da starkes Schäumen!) Nach Verdünnen mit viel Wasser wurde der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und zur Entfernung von Kupferverbindungen mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Nach Trocknung bei 100°C im Vakuum wurden 116,1 g (111%) hellbraunes Pulver vom Fp. 215°C erhalten^{1, 2)}, welches ausser geringen Mengen anorganischer Salze hauptsächlich 1-Cyananthrachinon darstellt.
- c) Verseifung zum Amid: 80 g 1-Cyananthrachinon wurden in 355 ml konz. Schwefelsäure gelöst und 300 ml Wasser zugegeben. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt, wobei sie stark schäumte. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und abgenutscht. Das Produkt war unlöslich in Natronlauge.
- d) Verseifung zur Säure: Das feuchte rohe Amid wurde nun in 500 ml konz. Schwefelsäure gelöst und 20,7 g fein pulverisiertes Natriumnitrit eingestreut. Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad vollendet, wobei infolge Schäumens einige Verluste eintraten. Dann wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und darauf in 3 l Wasser + 24 g Natriumhydroxyd gelöst.

1) ULLMANN DRP 243 788 v.12. 7. 1909 Kl. 12 o (Frdl. 10, 598) Fp. 232°C.

2) ULLMANN A. 388, 205 (1912) 81% Fp. roh 225°C, umkrist. 249°C.

Nachdem unlösliche Anteile abfiltriert worden waren, wurde das Filtrat mit 50 ml konz. Salzsäure + 50 ml Wasser gefällt. Ausbeute 61 g (70 %) trockene Anthrachinon-1-carbonsäure (gelbes Pulver) Fp. 275°C¹⁾ - 5).

Der in Natronlauge unlösliche Teil (vermutlich Amid) wog nach Waschen und Trocknen 12,3 g und wurde verworfen.

10. Anthrachinon-1-carbonsäure aus 1-Chloranthrachinon^{3) 4)}

16,9 g 1-Chloranthrachinon, 9,0 g Kupfer-I-cyanid und 66 ml Pyridin wurden in einem Oelbad längere Zeit auf 160°C erhitzt. Entgegen den Angaben des DRP 271 790 (3) wurde kein Cyan-anthrachinon erhalten. Dies stimmt mit der Behauptung des DRP 484 663 (4) überein, das unter diesen Bedingungen ebenfalls keine Reaktion fand, sondern Druck und 180°C vorschreibt.

11. Anthrachinon-1-carbonsäure aus Benzanthron⁵⁾

50 g (0,22 Mol) Benzanthron wurden in 500 ml konz. Schwefelsäure gelöst und in 4 l Wasser eingegossen. Zu der siedenden Suspension wurden 200 g (2 Mol) fein pulverisierte Chromsäure gegeben. Nach 8 Std. Rühren wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, in 750 ml verd. Ammoniak gelöst, von unverändertem Benzanthron abfiltriert und aus dem Filtrat die Säure mit 2 n Salpetersäure ausgefällt. Das Rohprodukt wurde mit 1 l Wasser ausgekocht, abgenutscht und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 28,3 g (52 %) gelbes Pulver Fp. 275-280°C⁶⁾.

Da noch 20,5 g unverändertes Benzanthron zurückgewonnen werden konnten, beträgt die effektive Ausbeute 88 %⁶⁾.

1) ULLMANN DRP 243 788 v.12.7. 1909 Kl. 12. o (Frdl. 10, 598) Fp. 293°C.

2) ULLMANN A. 388, 205 (1912) 70 % Fp. 288° (roh).

3) DRP 271 790 (8.2.1913) Frdl. 11, 593 Fp. 247°C.

4) DRP 484 663 (14.11.1925) IG FÄRBENINDUSTRIE (Frdl. 16, 1252).

5) BARNETT B. 57, 1777 (1924).

6) BARNETT B. 57, 1777 (1924) Ausb. fast. quant. Fp. 293°C.

12. Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid^{1) - 3)}

25, 2 g (0, 1 Mol) Anthrachinon-1-carbonsäure wurden mit 100 ml dest. Thionylchlorid auf dem Wasserbad zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids hinterblieben 27, 07 g (100 %) gelbes Säurechlorid vom Fp. 197-199°C^{2) - 4)}.

13. Anthrachinon-1-carbonsäure-äthylester⁴⁾

15, 0 g Anthrachinon-1-carbonsäure wurden mit Thionylchlorid wie oben beschrieben ins Säurechlorid verwandelt und das rohe Chlorid mit 200 ml absolutem Aethanol gekocht. Nach dem Abdampfen des Aethanols wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 10, 0 g (62, 5 %) Fp. 163°C⁴⁾.

14. Pyridazonanthron^{5) 6)}

a) Aus Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid

13, 6 g (0, 05 Mol) Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid wurden mit 4 ml (0, 08 Mol) Hydrazinhydrat in 250 ml Benzol unter energischem Rühren auf dem Wasserbad erwärmt. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, mit Benzol und Methanol gewaschen, in 200 ml Wasser + 10 ml konz. Ammoniak aufgeköcht und heiss abgenutscht. Ausbeute 11, 8 g (95 %) hellgelbes Pulver Fp. 386°C^{5) 6)}.

b) Aus Anthrachinon-1-carbonsäure-äthylester^{5) 6)}

5 g Anthrachinon-1-carbonsäure-äthylester wurden mit 3 ml Hydrazinhydrat und 100 ml Benzol unter Schütteln erwärmt, der entstandene grüngelbe Niederschlag abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 1, 85 g (42 %) grüngelbes Pulver Fp. 379°C, nach zweimaliger Sublimation im Hochvakuum Fp. 382°C^{5) 6)}.

1) BARNETT B. 57, 1777 (1924)

2) SCHAARSCHMIDT B. 48, 836 (1915).

3) SCHOLL B. 55, 117 (1922) Fp. 203-204°C.

4) SCHOLL B. 62, 1299 (1929) Fp. Ester 167-168°C.

5) ULLMANN A. 388, 199 (1912) Ausbeute quant. Fp. 430°C.

6) ULLMANN DRP 330 454 (13. 11. 1909) Kl. 22b.

Versuche, Pyridazonanthron durch längeres Erhitzen mit Thionylchlorid oder mit Phosphoroxychlorid und Dimethylanilin zu chlorieren, misslangen.

15. 1- und 2-Naphtoyl-o-benzoesäure

a) Nach HELLER¹⁾

100 g (0,67 Mol) Phtalsäureanhydrid und 130 g (1,0 Mol) Naphtalin wurden fein pulverisiert in 350 ml Benzol (nicht absolut) eingetragen und unter Rühren in 3 Portionen 200 g (0,66 Mol) Aluminiumchlorid zugegeben. Nach 5 Std. Erhitzen im Wasserbad auf 75°C wurde abgekühlt und auf 2 kg Eis geleert. Durch Wasserdampfdestillation wurden Benzol (300 ml = 86 %) und Naphtalin aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der Kolbenrückstand wurde in 300 g Soda (calc.) und 250 ml konz. Natronlauge (35 %) gelöst und etwas ungelöste Harze durch Ausschütteln mit Benzol entfernt. Durch Zugabe überschüssiger Salzsäure fiel aus dieser Lösung ein Gemisch der beiden isomeren Naphtoyl-o-benzoesäuren in grauen Flocken aus. Nach Abnutschen, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100°C im Vakuum betrug die Ausbeute 254,86 g Fp. 125-150°C^{1) - 5)}. Die theoretische Ausbeute beträgt nur 200 g, das Produkt enthält aber noch anorganische Salze.

In 4 weitem Ansätzen, die unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wurden, konnten nur in Natronlauge unlösliche Phtalide erhalten werden.

b) Nach GROGGINS⁴⁾

148 g (1,0 Mol) Phtalsäureanhydrid, 130 g (1,0 Mol) Naphtalin und 600 ml 1,2-Dichlorbenzol wurden verrührt und unter Kühlung mit Eis/Kochsalz allmählich 296 g (2,22 Mol) Aluminiumchlorid (KAHLBAUM) zugegeben. Nach 4 1/2 Std. Rühren, wobei fast keine Salzsäureentwicklung stattfand, wurde das auf 10°C erwärmte Gemisch auf 2 kg Eis + 1 l Wasser + 180 ml konz. Schwefelsäure geleert. Durch Einleiten von Wasserdampf wurden 570 ml 1,2-Dichlorbenzol zurückerhalten. Das im Kolben verbliebene Harz wurde in Natronlauge gelöst, nachdem vorher die überstehende wässrige Lösung verworfen worden war. Durch abermaliges Einleiten von Wasserdampf konnten weitere 10 ml 1,2-Dichlorbenzol erhalten werden (total 96,7 %). Aus der resultierenden durchsichtig gelben Lö-

1) HELLER B. 61, 3633 (1908) 97 % Fp. 173°C.

2) WILLSTAETTER B. 54, 1423 (1921) Fp. 174°C.

3) MC MULLEN Am. Soc. 44, 2058 (1922) Fp. 176°C.

4) GROGGINS Ind. Eng. Chem. 22, 157 (1930) 97,5 % Fp. 165-70°C.

5) EITEL M. 79, 112 (1948) 91 % Fp. 154°C Schmelzdiagramm.

sung wurde durch vorsichtiges Zutropfen von Salzsäure (1:1) bis zu p_H 8,5 etwas Harze (3,5 g) ausgefällt, und aus dem klaren Filtrat durch Zugabe überschüssiger Salzsäure ein Gemisch der beiden Naphtoyl-o-benzoesäuren als weisse Flocken gefällt. Ausbeute 282 g (95,9 %) Fp. 135-150°C, enthält 1 Mol Kristallwasser¹⁾ - 5). Die aus Wasser umkristallisierte, bei 100°C im Vakuum getrocknete Säure enthält 1 Mol Kristallwasser, wie sich aus einer Titration ergab: 1,0733 g Naphtoyl-o-benzoesäure verbrauchten 3,65 ml 1 n Natronlauge (Phenolphthalein).

Molekulargewicht	gef.	294
	ber. $C_{18}H_{12}O_3 + 1 H_2O$	294

Das Produkt war chlorfrei. In zwei weiteren Ansätzen wurden die gleichen Resultate erhalten.

16. 1,2-Benzoanthrachinon

200 g (0,67 Mol) Naphtoyl-o-benzoesäure (Gemisch der beiden Isomeren) mit 1 Mol Kristallwasser, Fp. 135-150°C wurden in 1200 g konz. techn. Schwefelsäure + 200 g Borsäure (zur Vermeidung von Sulfierung) eingerührt und während 3 1/2 Std. im Wasserbad auf 80°C gehalten. Nach Stehen über Nacht wurden unter Rühren 900 ml Wasser + 250 ml konz. Schwefelsäure zugetropft, wobei die Kühlung mit Eis die Temperatur nicht über 25°C steigen liess. Der ausgeschiedene grünlichgelbe Niederschlag wurde abgenutscht, mit 500 ml Wasser + 250 ml Schwefelsäure gewaschen, mit heissem Wasser extrahiert, und hierauf mit 2,5 l Wasser + 150 ml konz. Natronlauge unter Rühren 1 1/2 Std. erhitzt. Dann wurde abgenutscht, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 141 g (80,5 % bezogen auf eingesetzte, 92,1 % bezogen auf umgesetzte Naphtoyl-o-benzoesäure) gelbes Pulver Fp. 162°C. Eine aus Benzol umkristallisierte Probe schmolz bei 171°C⁶⁾ - 8). Zwei weitere Ansätze verliefen glatt wie oben. Aus dem Natronlaugeauszug konnten durch Ansäuern mit Salzsäure (1:1) noch 24,8 g Naphtoyl-o-benzoesäure zurückgewonnen werden.

- 1) HELLER B. 61, 3633 (1908) 97 % Fp. 173°C.
- 2) WILLSTAETTER B. 54, 1423 (1921) Fp. 174°C.
- 3) MC MULLEN Am. Soc. 44, 2058 (1922) Fp. 176°C.
- 4) GROGGINS Ind. Eng. Chem. 22, 157 (1930) 97,5 % Fp. 165-70°C.
- 5) EITEL M. 79, 112 (1948) 91 % Fp. 154°C Schmelzdiagramm.
- 6) HELLER B. 61, 3633 (1908) 75 %.
- 7) GROGGINS Ind. Eng. Chem. 22, 157 (1930) bis 94 % Fp. 167-168°C.
- 8) ELBS B.19, 2209 (1886) Fp. 168°C. 60-70 %.

17. Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure¹⁾ - 5)

70 g (0,275 Mol) 1,2-Benzoanthrachinon wurden in 600 ml konz. Schwefelsäure gelöst und in 5 l Wasser geleert. Zur erhitzten Suspension wurden unter Rühren 280 g (1,77 Mol) fein pulverisiertes Kaliumpermanganat eingestreut und durch Zugabe von Natriumhydrogensulfit der ausgeschiedene Braunstein in Lösung gebracht. Der gelbe Niederschlag wurde abgenutscht, in 2,5 l Wasser + 150 ml konz. Ammoniak suspendiert und von unverändertem 1,2-Benzoanthrachinon (30 g) abgenutscht. Das dunkle Filtrat wurde unter Zusatz von Aktivkohle heiss filtriert und mit überschüssiger Salzsäure die Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure ausgefällt. Ausbeute nach Trocknen bei 100°C im Vakuum 37,45 g (78 % bezogen auf umgesetztes 1,2-Benzoanthrachinon) Fp. 319°C (unter Anhydridbildung)¹⁾ - 5). Eine Probe wurde zur Analyse bei 310°/0,03 mm sublimiert, wobei die Säure als Anhydrid in grünlichgelben Kristallen erhalten wurde. Fp. 312-316°C. Bei der Sublimation fand geringe Decarboxylierung statt.

3,037 mg Substanz verbrauchten 6,26 ml n/50 Na₂S₂O₃

gef. 27,32 % O

ber. C₁₆H₆O₅ 28,76 % O

Ein weiterer Ansatz lieferte aus 170 g 1,2-Benzoanthrachinon 105,5 g Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure Fp. 310-315°C neben 15,5 g unverändertem 1,2-Benzoanthrachinon (Fp. 164°C). Ausbeute 56 % bezogen auf umgesetztes 1,2-Benzoanthrachinon. 41,7 g der rohen Säure aus 6,25 l Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert ergaben 18,95 g hellgelbe Kristalle Fp. 321°C.

Ein dritter Ansatz gab aus 125 g 1,2-Benzoanthrachinon 77,5 g Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure Fp. 310°C neben 21 g unverändertem 1,2-Benzoanthrachinon. Ausbeute 62 % bezogen auf umgesetztes 1,2-Benzoanthrachinon. 30 g der rohen Säure aus 5 l Wasser mit 4 g Aktivkohle umkristallisiert ergab total 21,0 g hellgelbe Kristalle vom Fp. 319°C. Die aus Wasser umkristallisierte Säure enthält 1 Mol Kristallwasser.

1) SCHOLL B. 44, 2994 (1911) 72,3 % Fp. 322-324°C (A.).

2) SCHOLL DRP 241 624 (Frdl. 10, 599) Fp. 322-324°C (A.).

3) FAIRBOURNE Soc. 119, 1576 (1921) Fp. ca. 320°C (A.).

4) IOFFE C. 1940, 1502 Fp. 321-322°C (A.).

5) WHITMORE Am. Soc. 51, 857 (1929) Fp. 270°C (S.)

18. 1, 2- und 2, 3-Dimethylantrachinon¹⁾ - 6)

150 g (1 Mol) Phtalsäureanhydrid wurden in 600 g (5, 7 Mol) o-Xylol verührt und innerhalb 3 Std. 300 g (2, 25 Mol) Aluminiumchlorid (CIBA) zugegeben. Die Reaktion wurde bei 70°C ausgeführt. Nach einer weitem Stunde war die Salzsäureentwicklung beendet. Die abgekühlte, dickflüssige Masse wurde unter Rühren auf 2 kg Eis geleert, das überschüssige Xylol mit Wasserdampf abdestilliert und 460 g Aetznatron zugegeben, wobei bis auf geringe Mengen von Harz alles in Lösung ging. Nach Filtration wurde mit Salzsäure gefällt, wobei ein schwer filtrierbarer Niederschlag erhalten wurde, der nicht genügend ausgewaschen werden konnte. Er wog nach dem Trocknen 500 g (ca. 200 % !) und enthält beträchtliche Mengen anorganischer Salze, was jedoch für den Ringchluss nicht störte.

Das so erhaltene Gemisch von o-Xyloyl-o-benzoensäuren wurde in 2700 g Monohydrat eingerührt. Dabei entwickelte sich infolge des Salzgehaltes lebhaft Salzsäure. Nachdem alles zugegeben war, wurde zu der braunroten Lösung noch 1 l konz. Schwefelsäure gegeben und 2 Std. weitergerührt. Die dicke Lösung wurde nun in 5 l Wasser eingerührt, wobei ein blaugrauer Niederschlag entstand. Dieser wurde abgenutscht, mit 2 n Natronlauge ausgekocht und mit Wasser neutral gewaschen. Er wog nach dem Trocknen bei 100°C im Vakuum 250 g (enthält noch Salz und Wasser und stellt nach FAIRBOURNE⁴⁾ ein Gemisch von ca. 80 % 2, 3-Dimethyl-anthrachinon und ca. 20 % 1, 2-Dimethylantrachinon dar. Das Rohprodukt wurde aus 3 l Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

1. Fraktion. 67 g Fp. 185-190°C⁴⁾ - 6) grüngelbe Nadeln. 13, 0 g ergaben bei einer Sublimation (0, 03 mm) 11, 85 g hellgelbe Nadeln Fp. 186-193°C, vermutlich zur Hauptsache 2, 3-Dimethylantrachinon.

2. Fraktion. 32, 40 g Harz. Eine Hochvakuumsublimation ergab 23, 5 g schöne gelbe Nadelchen Fp. ca. 150°C vermutlich zur Hauptsache 1, 2-Dimethylantrachinon.

Es wurden somit total 67 + 23, 5 = 90, 5 g o-Dimethyl-anthrachinone erhalten. Die Ausbeute über 2 Stufen bezogen auf eingesetztes Phtalsäureanhydrid beträgt somit 38, 3 %. Das entstehende Gemisch enthält ca. 26 % 1, 2-Dimethyl-

1) HELLER B. 43, 2890 (1910).

2) BARNETT B. 64, 537 (1931).

3) FAIRBOURNE Soc. 119, 1576 (1921).

4) ELBS B. 20, 1361 (1887) Fp. 183°C.

5) HELLER B. 43, 2890 (1910) Fp. 205-06°C. 75 %.

6) FAIRBOURNE Soc. 119, 1576 (1921) 1, 2-Dimethylantrachinon: Fp. 150°C, 2, 3-Dimethylantrachinon: Fp. 208°C, Ausbeute fast quant.

anthrachinon und ca. 74 % 2, 3-Dimethylantrachinon, was mit den Angaben von FAIRBOURNE ¹⁾ gut übereinstimmt.

Durch wiederholte Umkristallisation aus Eisessig gelang es nicht, das 2, 3-Dimethylantrachinon ganz rein zu erhalten, der Schmelzpunkt des besten Präparats betrug 190-195°C.

19. Pinakon ^{2) 3)}

80 g (3, 3 Mol) Magnesiumspähne wurden mit 800 ml absolutem Benzol überdeckt und aus einem Tropftrichter eine Lösung von 90 g Quecksilber-II-chlorid in 400 g (6, 9 Mol) Aceton zugetropft. Nach Abflauen der Reaktion wurden noch 200 ml Aceton + 200 ml Benzol zugegeben, dann 4 Std. auf dem Wasserbad erhitzt und 200 ml Wasser zugegeben. Nach Abkühlung auf 40°C wurde filtriert, der Rückstand mit 500 ml Benzol extrahiert und die vereinigten Filtrate auf halbes Volumen eingedampft. Nach Zugabe von 300 ml Wasser wurde auf 10°C gekühlt. Die gebildeten Kristalle von Pinakon-hexahydrat wurden abgenutscht und am Vakuum getrocknet. Ausbeute 330 g (44 %) Fp. 46°C ²⁾. Zur Entwässerung wurden 330 ml Benzol zugegeben und unter Verwendung eines Dephlegmators das Wasser mit dem Benzol azeotrop abdestilliert. Ausbeute 158 g (92 %) Pinakon ³⁾.

20. 2, 3-Dimethylbutadien-1, 4

a) Aus Pinakon mit Bromwasserstoffsäure ⁴⁾

158 g Pinakon wurden mit 5 ml 48 %iger Bromwasserstoffsäure in einem Kolben mit Füllkörperkolonne und Dephlegmator nach Org. Synth. ⁴⁾ erhitzt. Das übergegangene 2, 3-Dimethylbutadien wurde abgetrennt, getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 26 g (22 %) Kp. 69-70, 5°C n_D22, 70 1, 430 ^{4) 5)}. Aus dem Reaktionsgemisch konnte durch Destillation noch 68, g (47 %) Pinakolin isoliert werden, Kp. 104-107°C ⁶⁾.

1) FAIRBOURNE Soc. 119, 1576 (1921) ca. 20 % 1, 2-Dimethyl-antrachinon und ca. 80 % 2, 3-Dimethyl-antrachinon.

2) Org. Synth. Coll. Vol. I, 448 (1932) 43-50 % Fp. 46-47°C.

3) KING Trans.Nova Scot. Inst. Sci. 17, 262 (1930) 96 %.

4) Org. Synth. Coll. Vol. III, 312 (1955) 55-60 % Kp. 69-70, 5°C.

5) AUWE B. 54, 2998 (1921) Kp. 69, 5°C, n_D22, 10C 1, 4370.

6) Org. Synth. Coll. Vol. III, 312 (1955) 22-25%, Kp. 105-106°C.

b) Aus Pinakolin durch katalytische Dehydratation¹⁾

100 g Pinakolin wurden in der in Org. Synth.¹⁾ beschriebenen Apparatur über stückigem Aluminiumoxyd bei 450°C dehydratisiert. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug etwa 50 g/15 min., die ganze Reaktion erfolgte unter Wasserstrahlvakuum. Das rohe 2, 3-Dimethylbutadien wurde fraktioniert und wog dann 70, 2 g (86 %) Kp. 69°C $n_{D22, 70} 1, 4305$ ^{1) 2)}.

21. 2, 3-Dimethyl- Δ -2, 3-tetrahydroanthrachinon^{3) - 5)}

25 g (0, 16 Mol) 1, 4-Naphtochinon (FLUKA) wurden mit 25 g (0, 32 Mol) 2, 3-Dimethylbutadien und 100 ml Aethanol 5 Std. am Rückfluss erhitzt. Der über Nacht bei -15°C entstandene Kristallkuchen wurde abgenutscht und mit 25 ml kaltem Aethanol gewaschen. Trocknung bei 100°C im Vakuum lieferte 35, 6 g (94 %) Fp. 146-148°C^{3) - 5)}.

Ein zweiter Ansatz mit 31 g (0, 19 Mol) 1, 4-Naphtochinon und 31 g (0, 38 Mol) 2, 3-Dimethylbutadien lieferte 44, 0 g (94, 5 %) Addukt Fp. 145-147°C.

22. 2, 3-Dimethylanthrachinon^{3) - 5)}

35, 6 g des obigen Dien-Addukts wurden in 550 ml 5 %iger alkoholischer Kalilauge gelöst und unter Rühren und Rückflusskühlung 28 Std. lang Luft durchgeleitet, wobei die letzten 4 Std. zum Sieden erhitzt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, mit 200 ml Wasser, 100 ml Aethanol und 50 ml Aether gewaschen und bei 100°C am Vakuum getrocknet. Ausbeute 33, 2 g (95 %) hellgelbes Produkt. Fp. 205-206°C. Eine im Hochvakuum sublimierte Probe lieferte gelbe Nadelchen vom Fp. 207°C^{6) 7)}. Ein zweiter Ansatz mit 44 g Dien-Addukt ergab 42, 2 g (95 %) 2, 3-Dimethylanthrachinon vom Fp. 205-206°C^{6) 7)}.

1) Org. Synth. Coll. Vol. III, 313 (1955) 70-86%, Kp. 69°C.

2) AUWE B 54, 2998 (1921) Kp. 69°C, $n_{D22, 10} 1, 4370$.

3) ORG. Synth. Coll. Vol. III, 310 (1955) 96%, Fp. 147-149°C.

4) FIESER Am. Soc. 62, 1362 (1940) 95%, Fp. 148, 5-149, 1°C.

5) IG FARBENINDUSTRIE BP 320 375 (1930).

6) Org. Synth. Coll. Vol. III, 314 (1955) 94-96%, Fp. 209-210°C.

7) IG FARBENINDUSTRIE BP 320 375 (1930).

23. 6, 7-Dimethyl- Δ -2, 6-tetrahydro-naphtochinon-1, 4

16,0 g (0,2 Mol) 2, 3-Dimethylbutadien, 10,0 g (0,1 Mol) 1, 4-Benzochinon und 60 ml Aethanol wurden 5 Std. am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Std. bei 0°C belassen und die gebildeten farblosen Kristalle mit Methanol gewaschen. Ausbeute 16,8 g (88%) (Z.)¹⁻⁶.

24. 2, 3, 6, 7-Tetramethyl- Δ -2, 6-octahydroanthrachinon

25 g (0,23 Mol) 1, 4-Benzochinon, 39 g (0,44 Mol) 2, 3-Dimethylbutadien und 75 ml Aethanol wurden während 12 Std. im Rohr auf ca. 97°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Kristallisat abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 61,7 g (70%) Fp. 195°C¹⁻⁶. Ein Dehydrierversuch zu 2, 3, 6, 7-Tetramethylantrachinon mit alkoholischer Kalilauge und Luft misslang.

25. Anthrachinon-2, 3-dicarbonensäure

15,0 g 2, 3-Dimethylantrachinon vom Fp. 205-206°C wurden mit 33 ml konz. Salpetersäure und 150 ml Wasser während 4 1/2 Std. in einem V4A-Rohr auf 180-200°C erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs entstand durch Spritzen etwas Verlust. Das Rohprodukt wurde abgenutscht, aus Natronlauge umgefällt, mit Wasser gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 13,6 g (75%) hellgelbes Pulver Fp. 330°C⁷⁻¹¹. In weitem 6 Ansätzen wurden gleiche Ausbeuten erhalten. Die Produkte waren stickstofffrei und zeigten Schmelzpunkte zwischen 325°C und 332°C. Die Oxydation eines 2, 3-Dimethylantrachinons aus einer FRIEDEL-CRAFTS-Synthese vom Fp. 190-195°C ergab in 75%iger Ausbeute eine Dicarbonensäure vom Fp. 325°C (Z.), während ein Isomergemisch vom Fp. 148-149°C 87% eines Anthrachinon-o-dicarbonensäuregemisches vom Fp. 284-300°C lieferte.

- 1) MORGAN Soc. 1931, 2329 Fp. 202-203°C 79%.
- 2) HOPFF USP 2, 262 002 (C. A. 36, 1046 (1942))
- 3) IG FARBENINDUSTRIE SP 143 258 (C. 1931, I, 2937).
- 4) IG FARBENINDUSTRIE BP 324 661 (C. A. 24, 3801 (1930)).
- 5) IG FARBENINDUSTRIE FP 677 296 (C. A. 24, 3118 (1930)).
- 6) IG FARBENINDUSTRIE EPa 39 333 (C. A. 26, 2202 (1932)).
- 7) TETRALIN GmbH DRP 346 673 (21. 7. 1918) Fp. 336-338°C (A.).
- 8) WHITMORE Am. Soc. 51, 859 (1929) Fp. 340-342°C (A.).
- 9) BARNETT B. 64, 2135 (1931).
- 10) FAIRBOURNE Soc 119, 1573 (1921) Fp. > 350°C (A.).
- 11) ELBS J. pr. Ch. (2) 41, 8 (1890) Fp. 340°C (A.).

26. Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäurehydrazid, 1', 4'-Dioxy-1, 2-pyridazino-
anthrachinon (XXII, S. 31)

Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure mit Hydrazinhydrat nach der für Phtalsäurehydrazide üblichen Methode gelang es nicht, eine Umsetzung zu erreichen. Als beste Methode erwies sich folgende:

9,86 g (0,033 Mol) Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure vom Fp. 319^oC, 4,33 g (0,033 Mol) Hydrazinsulfat und 4,53 g (0,033 Mol) krist. Natriumacetat wurden in 200 ml Eisessig + 100 ml Wasser einige Stunden am Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich rötlichbraune Kristalle aus. Diese wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und bei 100^oC im Vakuum getrocknet. Ausbeute 8,17 g (82%) Fp. 315^oC (Z.). Eine Probe wurde aus Eisessig umkristallisiert und zur Analyse bei 110^oC/0,005 mm 24 Std. getrocknet. Die roten Kristalle schmolzen bei 315^oC (Z.).

2,370 mg Substanz verbrauchten 3,94 ml n/50 Na₂S₂O₃.

gef.	22,16% O
ber. C ₁₆ H ₈ O ₄ N ₂	21,90% O

3,105 mg Substanz ergaben 0,284 ml N₂ (723 mm/26^oC).

gef.	9,83% N
Doppel	9,93% N
ber. C ₁₆ H ₈ O ₄ N ₂	9,59% N

Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäurehydrazid ist schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Es ist nicht unzersetzt sublimierbar. In Laugen löst es sich mit dunkelroter Farbe, aus der Lösung kann es durch Säuren ausgefällt werden.

Bei Verwendung der doppelten Menge Natriumacetat wurde ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure und 1 Mol Hydrazin in Form des sauren Natriumsalzes erhalten (XXIII, S. 32). 18,84 g (0,06 Mol) Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure, 7,80 g (0,06 Mol) Hydrazinsulfat und 16,32 g (0,12 Mol) krist. Natriumacetat wurden mit 200 ml Eisessig und 100 ml Wasser ca. 24 Std. am Rückfluss erhitzt. Die erhaltenen braungelben Kristalle wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und 12 Std. bei 0,001 mm und 120^oC getrocknet. Ausbeute 13,67 g.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

3,803 mg Substanz ergaben 8,650 mg CO₂, 0,907 mg H₂O und 0,302 mg Na₂CO₃.

gef. 62,97% C 2,63% H 3,63% Na

ber. C₃₂H₁₅O₁₀N₂Na 62,95% C 2,46% H 3,76% Na

3,980 mg Substanz ergaben 0,162 ml N₂ (729 mm/24°C).

gef. 4,49% N

Doppel 4,58% N

ber. C₃₂H₁₅O₁₀N₂Na 4,59% N

Ueber die ausgeführten Ansätze orientiert folgende Tabelle:

Nr.	1,2-Dicarbon- säure	Hydrazin- sulfat	Na-acetat krist.	Eisessig/ Wasser	Ausbeute	Fp.
1	3,10 g 10,5 mMol	2,30 g 17,7 mM	2,80 g 20,6 mM	40 ml/20	3,00 g 98%	310-313°C
2	20,00 g 67,5 mMol	14,80 g 113,8 mM	18,10 g 133,0 mM	258/129	? Na-Salz	>365°C
3	6,463 g 21,8 mMol	4,15 g 31,9 mM	5,80 g 42,6 mM	82/41,5	6,234 g Na-Salz	>365°C
4	8,88 g 29,7 mMol	5,90 g 45,3 mM	8,10 g 59,5 mM	117/59	5,631 g 64%	316°C
5	9,86 g 33,3 mMol	4,33 g 33,3 mM	4,53 g 33,3 mM	200/100	8,17 g 82%	315°C
6	18,84 g 63,6 mMol	7,80 g 60,0 mM	16,32 g 120 mM	200/100	13,67 g Na-Salz	>365°C
7	9,90 g 33,4 mMol	4,40 g 33,5 mM	4,60 g 33,4 mM	150/50	4,46 g 45%	310°C
8	14,80 g 50,0 mMol	9,80 g 75,3 mM	10,20 g 75,0 mM	200/100	7,10 g 48%	319°C

Ferner wurde Anthrachinon-1,2-dicarbon-säure-hydrazid nach folgendem Verfahren hergestellt:

28,26 g (0,095 Mol) Anthrachinon-1,2-dicarbon-säure vom Fp. 319°C, 14,70 g (0,36 Mol) Natriumhydroxyd, 25,74 g (0,19 Mol) Hydrazinsulfat und 350 ml Wasser wurden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde 3 Std. bei 180°C getrocknet, wobei 52,0 g rotbraunes Pulver erhalten

wurde. Dieses wurde in 2 l Wasser + 8,0 g Natriumhydroxyd gelöst, von geringen Mengen Unlöslichem abfiltriert und das tief gefärbte Filtrat mit 20 ml konz. Salzsäure + 80 ml Wasser gefällt. Der erhaltene rotbraune Niederschlag wog nach Waschen und Trocknen bei 100°C im Vakuum 18,60 g (68%). Fp. ca. 290°C (Z.). Eine Probe aus Eisessig umkristallisiert schmolz bei 310°C und erwies sich als identisch mit dem nach der Hydrazinsulfat-Natriumacetat-Methode erhaltenen Produkt.

Umwandlung des Natriumsalzes aus Versuch 6 (S. 65) in Anthrachinon-1, 2-dicarbonensäurehydrazid:

2,92 g des braungelben Natriumsalzes aus Versuch 6 (S. 65) (XXIII, S. 32) wurden in 0,8 g Natriumhydroxyd und 200 ml Wasser gelöst, filtriert und in das Filtrat Kohlendioxyd eingeleitet. Dabei fielen schöne orangefarbene Nadelchen aus, welche nach Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100°C im Vakuum 1,20 g wogen. Fp. \approx 380°C.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

3,315 mg Substanz ergaben 0,230 mg N₂ (725 mm/25°C).
gef. 7,58% N

3,538 mg Substanz ergaben 6,311 mg CO₂, 0,856 mg H₂O und 0,837 mg Na₂CO₃.
gef. 48,68% C 2,71% H

Wurde dieses Präparat aus Eisessig umkristallisiert, so wurden rote Kristalle vom Fp. 323°C erhalten, welche sich in allen Eigenschaften mit Anthrachinon-1, 2-dicarbonensäurehydrazid identisch erwiesen. Eine Analyse des aus Eisessig umkristallisierten Produkts ergab:

3,883 mg Substanz ergaben 0,333 ml N₂ (725 mm/24°C).
gef. 9,42% N
ber. C₁₆H₈O₄N₂ 9,59% N

27. 1', 4'-Dichlor-1, 2-pyridazino-anthrachinon (XXVII, S. 35)

Erhitzen von Anthrachinon-1, 2-dicarbonensäurehydrazid mit Thionylchlorid oder Phosphoroxychlorid am Rückfluss führte zu keiner Reaktion. Jedoch gelang es, durch Zusatz von Pyridin oder Dimethylanilin zum Phosphoroxychlorid, die beiden Oxygruppen durch Chlor zu ersetzen.

4,370 g Anthrachinon-1, 2-dicarbonensäurehydrazid wurden mit 11 ml Dimethylanilin und 22 ml Phosphoroxychlorid 8 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem

Abkühlen wurde die schwarze Masse auf Eis geleert, abgenutscht, mit Salzsäure, Ammoniak und Wasser gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4,5 g (90%) Rohprodukt. Dieses wurde aus 1,2-Dichlorbenzol umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum sublimiert, wobei gelbe Kristalle Fp. ca. 305°C (Z.) erhalten wurden. Die Analysenwerte stimmen wohl infolge geringer Zersetzung beim Sublimieren nicht sehr genau:

4,151 mg Substanz ergaben 0,314 ml N₂ (724 mm/24°C).

gef. 8,28% N

ber. C₁₆H₆O₂N₂Cl₂ 8,52% N

3,239 mg Substanz ergaben 0,637 mg Chlor.

gef. 19,66% Cl

ber. C₁₆H₆O₂N₂Cl₂ 21,54% Cl

In 3 weiteren Ansätzen wurden ähnliche Ausbeuten erhalten.

28. Kondensationsprodukt aus 1',4'-Dichlor-1,2-pyridazino-anthrachinon und Anilin (XXIX, S. 35)

200 mg 1',4'-Dichlor-1,2-pyridazino-anthrachinon, 1 ml Anilin, etwas wasserfreies Natriumacetat und 10 ml 1,2-Dichlorbenzol wurden 6 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht, mit Aethanol ausgekocht und getrocknet. Ausbeute 226 mg (84%) braunrotes Pulver.

29. Kondensationsprodukt aus 1',4'-Dichlor-1,2-pyridazino-anthrachinon und 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon (XXX, S. 36)

3,29 g (0,01 Mol) 1',4'-Dichlor-1,2-pyridazino-anthrachinon, 6,84 g (0,02 Mol) 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon und etwas wasserfreies Natriumacetat wurden in 100 ml 1,2-Dichlorbenzol 5 Std. am Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Ausbeute 8,40 g (89%) braunrotes Pulver, Fp. 365°C. Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangebraun, Küpe bordeaux. Baumwolle wurde braungelb gefärbt.

30. Anthrachinon-2, 3-dicarbon-säurehydrazid, 1', 4'-Dioxy-2, 3-pyridazino-anthrachinon (XXIV, S. 35)

Die Darstellung erfolgte gleich wie beim 1, 2-Hydrazid. Ueber die Ansätze orientiert folgende Tabelle:

Nr.	2,3-Dicarbon-säure	Hydrazin-sulfat	Na-acetat krist.	Eisessig/Wasser	Fp.	Ausbeute
1	9,50 g 32,0 mMol	7,10 g 54,6 mM	8,60 g 63,2 mM	123/61,5	365°C	7,70 g 83%
2	3,10 g 10,5 mMol	2,30 g 17,7 mM	2,80 g 20,5 mM	40/20	365 - 370°C	2,35 g 80%
3	17,73 g 59,5 mMol	12,00 g 92,3 mM	16,20 g 119,1 mM	234/120	365°C	15,47 g 88%

Eine Probe aus Versuch 2 wurde aus Eisessig umkristallisiert. Die gelbbraunen Nadeln wurden zur Analyse bei 120°C/0,001 mm 24 Std. getrocknet. Fp. ca. 365°C.

3,899 mg Substanz ergaben 9,364 mg CO₂ und 0,934 mg H₂O.
 gef. 65,54% C 2,68% H
 ber. C₁₆H₈O₄N₂ 65,75% C 2,76% H

Das 2, 3-Hydrazid wurde auch wie folgt erhalten:
 11,84 g (0,04 Mol) Anthrachinon-2, 3-dicarbon-säure vom Fp. 330°C, 10,40 g (0,08 Mol) Hydrazinsulfat, ca. 5,5 g Natriumhydroxyd und 200 ml Wasser wurden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft. Anschliessend wurde 4 Std. auf 170-180°C erhitzt, der Rückstand mit heissem Wasser und 50 ml konz. Salzsäure verrührt und nach 3 Std. abgenutscht. Ausbeute nach Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100°C im Vakuum 11,70 g (99%) braunes Pulver, Fp. 365°C.

31. 1', 4'-Dichlor-2, 3-pyridazino-anthrachinon (XXVIII, S. 35)

5,00 g 1', 4'-Dioxy-2, 3-pyridazino-anthrachinon, 2,7 g Pyridin und 5,13 g Phosphoroxychlorid wurden im Oelbad 3 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Eis zugegeben, abgenutscht, mit Salzsäure, Ammoniak und Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Ausbeute 5,07 g Rohprodukt. Bei der Sublimation im Hochvakuum wurden daraus 3,0 g gelbe Kristalle, Fp. ca. 295°C (Z.) erhalten. Eine Chloranalyse lieferte einen etwas zu tiefen Wert:

3, 288 mg Substanz ergaben 0, 645 mg Chlor.

gef. 19, 62% Cl

ber. $C_{16}H_6O_2N_2Cl_2$ 21, 54% Cl

3 weitere Ansätze lieferten 80-86% an Rohprodukt.

32. Kondensationsprodukt aus 1', 4'-Dichlor-2, 3-pyridazino-anthrachinon und 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon (XXXII, S. 36)

329 mg (1 mMol) 1', 4'-Dichlor-2, 3-Pyridazino-anthrachinon, 684 mg (2 mMol) 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon und 10 ml 1, 2-Dichlorbenzol wurden unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat 5 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 752 mg (80%) braunrotes Pulver erhalten.

33. Kondensationsprodukt aus 1', 4'-Dichlor-2, 3-pyridazino-anthrachinon und Anilin (XXXI, S. 36)

3, 29 g (0, 01 Mol) 1', 4'-Dichlor-2, 3-pyridazino-anthrachinon, 1, 86 g (0, 02 Mol) dest. Anilin, etwas wasserfreies Natriumacetat sowie 50 ml 1, 2-Dichlorbenzol wurden 4 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 3, 97 g (90%) eines rotbraunen Pulvers erhalten.

Zusammenfassung

1. Es wurden verschiedene neue Azo-acetessigsäurearylide, welche Carboxylgruppen enthalten, hergestellt und diese mit Aminoanthrachinonen kondensiert. Die dabei erhaltenen Küpenfarbstoffe erwiesen sich bei der coloristischen Prüfung als zu wenig wasch- und chlorecht.

2. Es wurden Methoden für die Bildung cyclischer Hydrazide aus o-Dicarbonsäuren ausgearbeitet. Danach wurden die noch nicht bekannten Hydrazide der Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure und der Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäure hergestellt.

3. Es wurden Methoden für den Austausch der beiden Oxygruppen in cyclischen Hydraziden ausgearbeitet und danach die beiden noch nicht beschriebenen Verbindungen 1', 4'-Dichlor-1, 2-pyridazino-anthrachinon und 1', 4'-Dichlor-2, 3-pyridazino-anthrachinon hergestellt.

4. Es wurden verküpbare Kondensationsprodukte von cyclischen Hydraziden mit Aminoverbindungen hergestellt. Die dabei erhaltenen Küpenfarbstoffe erwiesen sich bei der coloristischen Prüfung als ungenügend waschecht.

Lebenslauf

Ich wurde am 2. Februar 1931 in Zürich geboren. In Herisau (AR) besuchte ich die Primarschule und zwei Klassen der Realschule. Dann besuchte ich die Oberrealschule der Kantonsschule St. Gallen sowie das Liceo cantonale in Lugano. Im Herbst 1950 bestand ich in St. Gallen die Maturitätsprüfung (Typus C) und nahm anschliessend das Studium an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich auf. Im Frühjahr 1954 schloss ich dieses mit dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers ab. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hopff begann ich dann mit der Ausführung der vorliegenden Promotionsarbeit im Laboratorium für organisch-chemische Technologie.

Zürich im August 1956

Walter Meyer