ETH zürich

ETH Library

Ueber Küpenfarbstoffe aus Aminobenzanthrachinonen

Doctoral Thesis

Author(s):
Gossweiler, Alwin

Publication date:
1957

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000133886

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 2740

Über Küpenfarbstoffe aus Aminobenzanthrachinonen

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ALWIN GOSSWEILER
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Dübendorf (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Juris-Verlag Zürich
1957

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern

und meiner lieben Braut

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, möchte ich für das mir und meiner Arbeit stets entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse herzlich danken.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Seite
EINLEITUNG	9
THEORETISCHER TEIL	10
A. Nomenklatur	10
B. Methoden zur Darstellung des 1.2-Benzanthrachinons und dessen Substitutionsprodukte	11
1. Uebersicht	11
2. 1.2-Benzanthrachinon	13
3. Substituierte Benzanthrachinone	13
a) Nitroderivate	13
b) Aminoderivate	14
c) Halogenderivate	15
C. Darstellung der 5- und 8-Aminobenzanthrachinone aus 3-Chlorphthalsäureanhydrid und Naphthalin	17
1. Methoden zur Darstellung des 3-Chlorphthalsäureanhydrides	17
2. Darstellung des 3-Chlorphthalsäureanhydrides aus 3-Nitro-o-xylol	19
a) Reduktion des 3-Nitro-o-xylols	19
b) 3-Chlor-o-xylol aus 3-Amino-o-xylol nach Sandmeyer	20
c) Oxydation zur 3-Chlorphthalsäure und Bildung des Anhydrides	21
3. Friedel-Crafts'sche Reaktion von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit Naphthalin	25
4. Konstitutionsbeweise	29
a) 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure	29
b) 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure	30
5. Ester der 2-(α-Naphthoyl)- bzw. 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäuren	31
6. Ringschluss der Ketosäuren zum 5- bzw. 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon	31
7. Umsetzung zu den Aminen	34
D. Küpenfarbstoffe aus 8- und 5-Aminobenzanthrachinonen	35
1. Acylaminoanthrachinone	35
2. Anthrimide und Carbazole	38
EXPERIMENTELLER TEIL	40
A. Darstellung der 5- und 8-Aminobenzanthrachinone	40

Seite

1. Darstellung des 3-Chlorphthalsäureanhydrides 40
   a) Katalytische Reduktion des 3-Nitro-o-xylols 40
   b) Darstellung des 3-Chlor-o-xylols aus Xylidin 40
   c) Oxydation des Chlorxylols und Darstellung des Anhydrides 41
2. Friedel-Crafts'sche Reaktion von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit Naphthalin 43
3. Konstitutionsbeweis der Ketosäuren 44
4. Darstellung der Ester der Ketosäuren 46
5. Ringschluss der Ketosäuren 47
6. Umsetzung der Chlorbenzanthrachinone zu den Aminen 49

B. Küpenfarbstoffe aus Aminobenzanthrachinonen 51
1. Acylaminobenzanthrachinone 51
2. Anthrimide und Carbazole 53
   a) Anthrimid aus 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon und β-Aminoanthrachinon 53
   b) Carbazol aus 8-Chlor- und 8-Amino-1.2-benzanthrachinon 54

ZUSAMMENFASSUNG 55

EINLEITUNG

Während 1.2-Benzanthrachinon unter dem Namen Siriusgelb als Pigmentfarbstoff Verwendung gefunden hat, sind Küpenfarbstoffe auf Basis der 1.2-Benzanthrachinone noch wenig bekannt. Dies dürfte auf die Schwierigkeiten in der Darstellung einheitlicher Substitutionsprodukte zurückzuführen sein.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Kotob[1] wurden Säurechloride des 1.2-Benzanthrachinons auf ihre Verwendungsmöglichkeit zur Darstellung von Acylaminobenzanthrachinonen untersucht.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, die Verwendung der in 5- oder 8-Stellung substituierten Chlor- und Amino-1.2-benzanthrachinone als Zwischenprodukte zur Darstellung von Küpenfarbstoffen zu prüfen.

Demzufolge gliedert sich die Arbeit in zwei Teile: Einerseits die Darstellung von isomerenfreien 5 (8)-Chlor- und Amino-1.2-benzanthrachinonen, und anderseits die Verwendung dieser Derivate für die Herstellung von Küpenfarbstoffen.

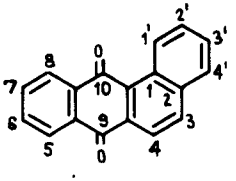
---

1) Z. A. Kotob, Diss. ETH 1956.

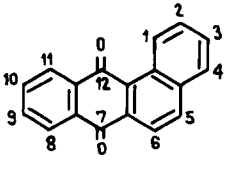
THEORETISCHER TEIL

A. Nomenklatur

Nach Beilstein[2] werden die Substituenten des 1.2-Benzanthrachinons, auch Naphthanthrachinon oder Dioxonaphthanthracendihydrid genannt, wie folgt numeriert:



Im englischen Sprachgebiet überwiegt die in den Chemical Abstracts angeführte Bezeichnung der Substituenten:



wobei das Benzanthrachinon zumeist Benzanthracen-7.12-dion genannt wird.

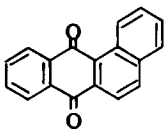
Wir verwenden im folgenden die Bezifferung nach Beilstein.

2) Beilstein, Handbuch der organ. Chemie 7, 826 (1925).

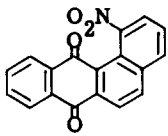
B. Methoden zur Darstellung des 1.2-Benzanthrachinons und dessen Substitutionsprodukte

1. Uebersicht

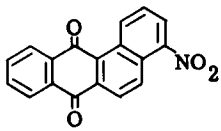
Bisher in der Literatur beschriebene Stickstoff- und Halogenderivate:



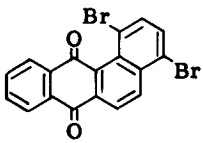
I
1.2-Benzanthrachinon



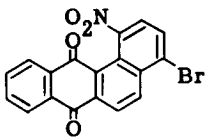
II
1'-Nitro-



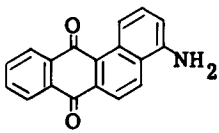
III
4'-Nitro-



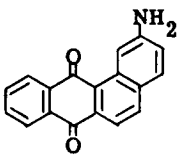
IV
1',4'-Dibrom-



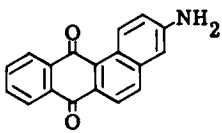
V
1'-Nitro-4'-Brom-



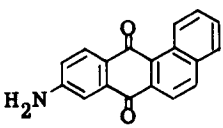
VI
4'-Amino-



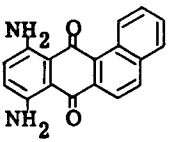
VII
2'-Amino-



VIII
3'-Amino-

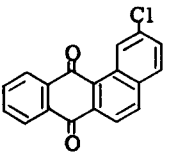


IX
6-Amino-



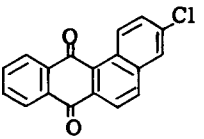
X

5,8-Diamino-



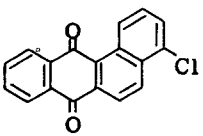
XI

2'-Chlor-



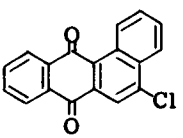
XII

3'-Chlor-



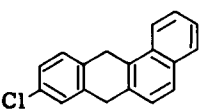
XIII

4'-Chlor-



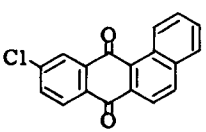
XIV

3-Chlor-



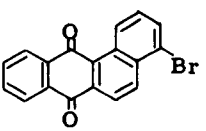
XV

6-Chlor-



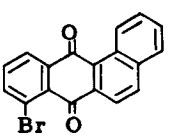
XVI

7-Chlor-



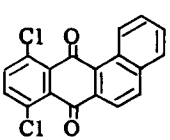
XVII

4'-Brom-



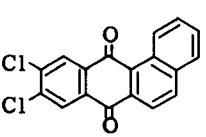
XVIII

5-Brom-



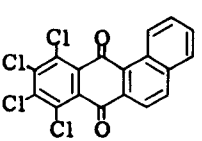
XIX

5,8-Dichlor-



XX

6,7-Dichlor-



XXI

5,6,7,8-Tetrachlor-

2. 1.2-Benzanthrachinon

Von den meisten Autoren[3-9] wurde das 1.2-Benzanthrachinon (I) durch Friedel-Crafts'sche Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Naphthalin zur α-Naphthoyl-o-benzoesäure und anschliessendem Ringschluss hergestellt.

Andere Methoden zur Darstellung des 1.2-Benzanthrachinons beschrieben u.a. Pickles und Weizmann[10], welche nach Grignard Phthalsäureanhydrid auf α-Naphthylmagnesiumbromid einwirken liessen und anschliessend durch saure Verseifung die α-Naphthoyl-o-benzoesäure erhielten, welche durch Ringschluss in das 1.2-Benzanthrachinon übergeführt wurde.

Im weiteren kann auch durch Oxydation des 1.2-Benzanthracens mit Chromsäure in Eisessig das 1.2-Benzanthrachinon erhalten werden[11], während Waldmann[12] aus Naphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid die 1-Benzoyl-2-naphthoesäure herstellte, aus der mit Phosphorpentachlorid das 1.2-Benzanthrachinon gewonnen werden kann.

3. Substituierte Benzanthrachinone

Von den Substitutionsprodukten des 1.2-Benzanthrachinons seien an dieser Stelle vor allem die Stickstoff- und Halogenderivate erwähnt.

a) Nitroderivate:

Heller und Schülke[13] stellten fest, dass die Nitrierung von 1.2-Benzanthrachinon nicht in einheitlicher Weise erfolgt, was von Scholl[14], der durch Ni-

3) G. Heller und K. Schülke, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3627-38 (1908).
4) R. Scholl und C. Seer, Liebigs Ann. Chem. 394, 111 (1912).
5) I. G. Farbenindustrie A. G., DRP 464'087 FP 615'522, Frdl. 16, 459 (1929); SCHWP 122'588 DRP 590'579 (1934), Frdl. 20, 1293 (1933).
6) P. H. Groggins und H. P. Newton, Ind. Eng. Chem. 22, 157 (1930).
7) A. Eitel und R. Fialla, Mh. Chem. 79, 112-118 (1948).
8) S. Yura und N. Nenoyama, J. Chem. Soc. Japan, Ind. chem. sect. 51, 159 (1948); Chem. Abstr. 45, 599 c (1951).
9) T. Tsunoda, J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japan) 9, 127 (1951); Chem. Abstr. 47, 10516 d (1953).
10) S. S. Pickles und C. Weizmann, Proceedings Chem. Soc. 20, 201 (1904).
11) K. Dziewonski und E. Ritt, Bull. Int. Acad. Polon, Sciences Lettres, Serie A 1927, 181.
12) H. Waldmann, J. prakt. Chemie (2) 127, 195 (1930).
13) G. Heller und K. Schülke, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3627-38 (1908).
14) R. Scholl, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2370-77 (1912).

trierung ein durch Chloroform trennbares Gemisch der 1'- und 4'-Nitro-1.2-benzanthrachinone (II, III) erhielt, bestätigt wurde.

Dagegen wird durch Behandeln des 1', 4'-Dibrom-1.2-benzanthrachinons mit Nitriersäure das 1'-Nitro-4'-Brom-1.2-benzanthrachinon erhalten[15].

b) Aminoderivate:

Scholl[14] hat aus dem 4'-Nitroderivat (III) das 4'-Amino-1.2-benzanthrachinon (VI) durch Reduktion sowohl mit wässeriger Lösung von Natriumsulfid als auch durch Kochen mit Phenylhydrazin hergestellt. Eine andere Darstellung des 4'-Aminoderivates beschreiben Badger und Gibb[16]. Sie behandelten das 4'-Bromderivat (XVII) mit Kupfercyanid in Benzoesäurenitril bei 180 - 200° C. Das durch anschliessendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure erhaltene Nitril wird mit konzentriertem Ammoniak bei 180 - 190° C zum 4'-Amino-1.2-benzanthrachinon (VI) umgesetzt.

Die Friedel-Crafts'sche Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit β-Naphthylphenylamin und Ringschluss er erhaltenen Ketosäuren ergibt ein Gemisch von Aminobenzanthrachinonen[17]. Durch fraktionierte Ausfällung der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure kann das 2'-Amino-1.2-benzanthrachinon (VII) isoliert werden, ferner ein weiteres Produkt, das von den Autoren als 3'-Amino-1.2-benzanthrachinon (VIII) angesehen wurde.

Tsunoda[18] stellte durch Friedel-Crafts'sche Reaktion aus Phthalsäureanhydrid und β-Naphthylamin in Tetrachloraethan und anschliessendem Ringschluss das 2'-Amino-1.2-benzanthrachinon (VII) dar.

Schwenk und Waldmann[19] setzten die 6-Chlorverbindung mit Ammoniak und Kupferchlorid bei 180° C zum 6-Amino-1.2-benzanthrachinon (IX) um.

Von den Diaminoderivaten ist in der Literatur nur das 5.8-Diamino-1.2-benzanthrachinon (X) erwähnt, welches durch Umsetzung von 5.8-Dichlor-1.2-benzanthrachinon (XIX) mit Nitrobenzol, p-Toluolsulfamid, Soda, Kupferpulver und Kupferacetat bei 200° C und anschliessender Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird[20].

---

15) E. H. Johnson, V. Weinmayr und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 54, 3289 (1932).
16) G. M. Badger und A. R. M. Gibb, J. chem. Soc. 1949, 799.
17) Ch. Marschalk und J. Dassigny, Bull. soc. chim. France 1948, 812.
18) T. Tsunoda, J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japan) 9, 127 (1951); Chem. Abstr. 47, 10516d (1953).
19) E. Schwenk und H. Waldmann, J. prakt. Chem. (2) 128, 320 (1930).
20) I. G. Farbenindustrie A. G., DRP 533'496, EP 334'565, Frdl. 18, 1496 (1931).

c) Halogenderivate:

Ein Patent der I. G. Farbenindustrie A. G. [21] beschreibt ein Verfahren zur Darstellung des 2'-Chlorbenzanthrachinons (XI). Dabei wird das durch Kondensation von β-Naphthol und Phthalsäureanhydrid erhaltene 2-Oxy-1.8-phthaloylnaphthalin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in das 2-Chlor-1.8-phthaloylnaphthalin übergeführt, aus dem mit konzentrierter Schwefelsäure bei 120 - 125° C das 2'-Chlorbenzanthrachinon erhalten wird.

Ebenfalls durch Friedel-Crafts'sche Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit β-Chlornaphthalin in Tetrachloraethan werden die 7- und 6-Chlor-1-naphthoyl-o-benzoesäuren erhalten. welche nach Ringschluss das 2'-, bzw. das 3'-Chlor-1.2-benzanthrachinon (XI, XII) ergeben [22].

Derselbe Autor [23] stellte das 4'-Chlor-1.2-benzanthrachinon (XIII) wie folgt her: (5-Amino-α-naphthoyl)-o-benzoesäure wird nach Sandmeyer zur (5-Chlor-α-naphthoyl)-o-benzoesäure umgesetzt. Diese, wie auch die (4-Chlor-α-naphthoyl)-o-benzoesäure geben beim Behandeln mit Aluminiumchlorid bei 190° C 4-Chlor-1.8-phthaloylnaphthalin, das mit konzentrierter Schwefelsäure zum 4'-Chlor-1.2-benzanthrachinon kondensiert werden kann.

Das 3-Chlor-1.2-benzanthrachinon (XIV) wird nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A. G. [24] durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit α-Chlornaphthalin und Ringschluss mit Schwefelsäure gewonnen.

Das in 6-Stellung chlorsubstituierte Derivat (XV) haben Schwenk und Waldmann [25] aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid und Naphthalin und durch anschliessenden Ringschluss der erhaltenen Ketosäuren mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen.

Dasselbe Produkt entsteht auch bei der Reaktion von Naphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydrid, Chlorbenzol und Aluminiumchlorid zur 1-(p-Chlorbenzoyl)-2-naphthoesäure und nachfolgenden Ringschluss mit Phosphorpentoxyd zum 6-Chlor-1.2-benzanthrachinon [26].

Newman und Orchin [27] haben zur Darstellung von 6- und 7-Chlorsubstitutionsprodukten folgenden Weg beschritten: Aus p-Chlorphenylmagnesiumbromid und 1.2-Naphthalindicarbonsäureanhydrid entsteht die 1-p-Chlorbenzoyl-2-naphthoesäure

---

21) I. G. Farbenindustrie A. G., DRP 555'081, Frdl. 19, 2150 (1932).
22) T. Tsunoda, J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japan) 9, 127 (1951); Chem. Abstr. 47, 10516d (1953).
23) T. Tsunoda, J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japan) 11, 108 (1953); Chem. Abstr. 48, 3328e (1954).
24) I. G. Farbenindustrie A. G., DRP 551'447, EP 362'965, Frdl. 19, 2153 (1932).
I. G. Farbenindustrie A. G., DRP 544'116, EP 262'482, Frdl. 18, 1465 (1931).
25) E. Schwenk und H. Waldmann, J. prakt. Chem. (2) 128, 320 (1930).
26) H. Waldmann, J. prakt. Chem. (2) 127, 195 (1930).
27) M. S. Newman und M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 60, 586 (1938); J. Amer. chem. Soc. 61, 244 (1939).

und durch Ringschluss mittels einer Aluminiumchlorid-Kochsalzschmelze das 7-Chlor-1.2-benzanthrachinon (XVI).

Mit m-Chlorphenylmagnesiumbromid und 1.2-Naphthalindicarbonsäureanhydrid haben die gleichen Autoren 2-(m-Chlorbenzoyl)-1-naphthoesäure erhalten. Durch Behandeln mit Methylmagnesiumbromid wird das Lacton der 2-(m-Chlor-α-hydroxy-α-methylbenzyl)-1-naphthoesäure gebildtet. Durch Reduktion mit Zink und Natronlauge entsteht die 2-(m-Chlor-α-methylbenzyl)-1-naphthoesäure. Nach Behandeln mit Schwefelsäure und Reduktion des gebildeten Anthrons wird das so gewonnene 6-Chlor-10-methyl-1.2-benzanthracen zum 6-Chlor-1.2-benzanthrachinon (XV) oxydiert.

Von den Monobromderivaten sind in der Literatur folgende erwähnt:

Das 4'-Brom-1.2-benzanthrachinon (XVII) kann durch Bromieren von Benzanthrachinon in Eisessig oder Nitrobenzol bei 80° C hergestellt werden[28], was auch Badger und Gibb[29] bestätigten.

Johnson, Weinmayr und Adams[30] haben die Substitutionsprodukte der α-Naphthoyl-o-benzoesäure untersucht und fanden, dass bei 4-stündigem Erhitzen der Ketosäure mit Brom in Eisessig das 5'-Bromderivat entsteht, das durch Ringschluss mit konzentrierter Schwefelsäure in das 4'-Brom-1.2-benzanthrachinon (XVII) übergeht.

Tsunoda[31] hat analog dem bereits erwähnten 4'-Chlor-1.2-benzanthrachinon (XIII) auch das 4'-Bromderivat hergestellt.

Wood und Fieser[32] kondensierten 3-Bromphthalsäureanhydrid durch eine Grignard'sche Reaktion mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Benzol und erhielten durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol-Hexan 60 % 2-(α-Naphthoyl)-6-brombenzoesäure und 15 % 2-(α-Naphthoyl)-3-brombenzoesäure. Aus dem ersten Produkt kann durch Ringschluss mit Benzoylchlorid und konzentrierter Schwefelsäure das 5-Brom-1.2-benzanthrachinon (XVIII) hergestellt werden.

Von den mehrfach substituierten Halogenderivaten sind in der Literatur nur einige wenige beschrieben.

So erwähnt ein Patent der I. G. Farbenindustrie A. G.[33] die Herstellung von 5.8-Dichlor-1.2-benzanthrachinon (XIX) durch Einwirkung nicht sulfonie-

---

28) I. G. Farbenindustrie A. G., DRP 551'447, EP 362'965, Frdl. 19, 2153 (1932).
I. G. Farbenindustrie A. G., DRP 544'116, EP 262'482, Frdl. 18, 1465 (1931).
29) G. M. Badger und A. R. M. Gibb, J. chem. Soc. 1949, 799.
30) E. H. Johnson, V. Weinmayr, R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 54, 3289 (1932).
31) T. Tsunoda, J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japan) 11, 108 (1953); Chem. Abstr. 48, 3328e (1954).
32) J. L. Wood und L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 73, 4494 (1951).
33) I. G. Farbenindustrie A. G., DRP 529'970, EP 332'192, Frdl. 18, 1464 (1931).

render Kondensationsmittel wie Phosphorsäure, Phosphorpentoxyd, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid auf 2-(α-Naphthoyl)-3.6-dichlorbenzoesäure, wobei die Darstellung der Ausgangsmaterialien und der Ringschluss zu einem Arbeitsgang vereinigt werden können.

Nach Waldmann[34] wird aus 4.5-Dichlorphthalsäureanhydrid, Naphhtalin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff die 2-Naphthoyl-4.5-dichlorbenzoesäure erhalten, die mit konzentrierter Schwefelsäure zum 6.7-Dichlor-1.2-benzanthrachinon (XX) kondensiert werden kann.

Derselbe Autor[35] hat aus α-Naphthoyltetrachlorbenzoesäure in Nitrobenzol mit Phosphorpentoxyd das 5.6.7.8-Tetrachlor-1.2-benzanthrachinon (XXI) erhalten.

C. Darstellung der 5- und 8-Aminobenzanthrachinone aus 3-Chlorphthalsäureanhydrid und Naphthalin

Um die in der Literatur noch nicht beschriebenen 5- und 8-Chlor-und Aminoderivate des 1.2-Benzanthrachinons zu erhalten, wurde in der vorliegenden Arbeit folgender Weg beschritten:

Aus isomerenfreiem 3-Chlorphthalsäureanhydrid werden mittels einer Friedel-Crafts'schen Reaktion die Naphthoylchlorbenzoesäuren erhalten, welche durch Ringschluss in die Chlorbenzanthrachinone übergeführt werden. Aus den Chlorderivaten werden durch Umsetzung mit konzentriertem Ammoniak die entsprechenden Amine erhalten. Näheres über die Bildung der einzelnen isomeren Ketosäuren, sowie das Formelschema folgen im Abschnitt: "Friedel-Crafts'sche Reaktion von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit Naphthalin".

1. *Methoden zur Darstellung des 3-Chlorphthalsäureanhydrides*

Bereits 1885 hat Krüger[36] 3-Chlorphthalsäure durch Oxydation von 3-Chlor-2-methylbenzoesäure mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhalten. Wie auch später Claus und Bayer[37] ging er in seiner Darstellungsweise vom o-Xylol aus, das kernchloriert wird. Das erhaltene Gemisch wird sulfoniert

34) H. Waldmann, J. prakt. Chem. (2) 131, 71 (1931).
35) H. Waldmann, J. prakt. Chem. 147, 331 (1937).
36) A. Krüger, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1758 (1885).
37) A. Claus und R. Bayer, Liebigs Ann. Chemie 274, 304 (1893).

und die Isomeren über das Bariumsalz der Sulfosäuren getrennt. Die Abspaltung der Sulfogruppe geschieht mit überhitztem Wasserdampf. Das auf diese Weise erhaltene 3-Chlor-o-xylol wird mittels verdünnter Salpetersäure zur obenerwähnten 3-Chlor-2-methylbenzoesäure umgesetzt.

Guareschi[38] erhielt die 3-Chlorphthalsäure durch Behandeln von 1.5-Dichlornaphthalin mit Chromsäure in Eisessig. Das 1.5-Dichlornaphthalin kann durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes α-Nitronaphthalin nach Atterberg[39] erhalten werden.

Nach Smith[40] kann das 3-Chlorphthalsäureanhydrid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 3-Nitrophthalsäureanhydrid dargestellt werden. Auf analoge Weise erhielten Bogert und Boroschek[41] das Säureanhydrid durch Erhitzen des entsprechenden Nitroderivates mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 175° C.

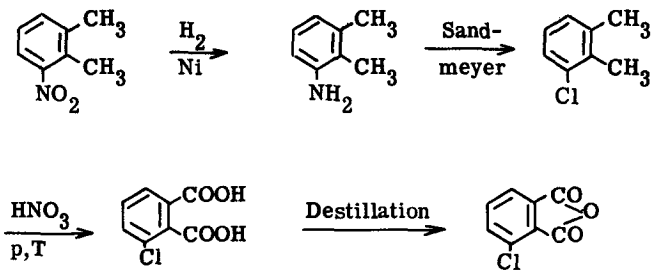
Die Behandlung von geschmolzenem 3-Nitrophthalsäureanhydrid bei 230 - 250° C mit trockenem, gasförmigem Chlor ergibt ebenfalls das 3-Chlorphthalsäureanhydrid [42,43].

Eine direkte Chlorierung von Phthalsäure in überschüssigem, wässerigem Alkali in der Kälte führt nach Auerbach[44] zur 4-Chlorphthalsäure, Befunde, die auch von Egerer[45] und Beckett[46], welche Natriumhypochlorit, Kalium- und Natriumcarbonate, -bicarbonate und -acetate anwandten, bestätigt wurden.

Auf Grund der vorhandenen Literatur wurde zur Darstellung des 3-Chlorphthalsäureanhydrides folgender Weg eingeschlagen: Aus 3-Nitro-o-xylol wurde durch Reduktion das 3-Amino-o-xylol erhalten, welches nach Sandmeyer zum 3-Chlor-o-xylol umgesetzt wurde. Die Oxydation zur 3-Chlorphthalsäure und die Bildung des Anhydrides erfolgte mittels verdünnter Salpetersäure unter Druck und Destillation der erhaltenen Säure.

---

38) J. Guareschi, Gazz. chim. ital. 17, 120 (1887).
39) A. Atterberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 317 (1876).
40) J. C. Smith, J. chem. Soc. 1643 (1933).
41) M. T. Bogert und L. Boroschek, J. Amer. chem. Soc. 23, 751 (1901).
42) A. A. Ponomarenko, Zhur. Obshchei Khim 20, 469-471 (1950); Chem. Abstr. 44, 7810b (1950).
43) ICI C. Shaw und J. Thomas, BP 357'165 (1930); Chem. Abstr. 26, 5768 (1932).
44) G. Auerbach, Ch. Ztg. 4, 407 (1880).
45) G. Egerer, Mh. Chem. 34, 69 (1913).
46) E. G. Beckett, B.P. 348'632 (1929); Chem. Abstr. 26, 5105 (1932).



2. Darstellung des 3-Chlorphthalsäureanhydrides aus 3-Nitro-o-xylol

a) Reduktion des 3-Nitro-1.2-dimethylbenzols zum 3-Amino-1.2-dimethylbenzol

Die Reduktion des 3-Nitro-xylols wurde bereits im Jahre 1885 von Noelting und Forel[47] mittels Eisen und Essigsäure durchgeführt, wobei eine Ausbeute von 95 % angegeben wurde. Eine Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ergibt nach Angabe derselben Autoren chlorhaltige Produkte. Eine weitere Reduktionsmöglichkeit der Nitrogruppe besteht auch in der Anwendung von Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel in Analogie zum Nitrobenzol. Durchgeführte Versuche ergaben eine Ausbeute von 88.2 %. Da sich aber die Reduktion grösserer Mengen Nitroxylols mittels Zinn und Salzsäure als unwirtschaftlich erweist, wurde in der vorliegenden Arbeit die Darstellung des Amins durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff durchgeführt.

Nach Green[48] kann Nitroxylol mit Wasserstoff unter Normaldruck bei 180°C und Nickel als Katalysator reduziert werden, wobei als Lösungsmittel Methylpalmitat und Methyloleat empfohlen werden. Angaben über die Ausbeute wurden vom Autor nicht gemacht.

Popow[49] hat organische Nitroverbindungen bei einem Wasserstoffdruck von 14-17 Atmosphären mittels aus Nickelformiat hergestelltem Nickel reduziert. Nach dem DRP 329'471[50] kann aus o-Nitrotoluol das o-Toluidin sowie das Toluol durch Hydrierung mit Nickelformiat als Katalysator gewonnen werden. Komatsu und

---

47) E. Noelting und S. Forel, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2671 (1885).
48) S. J. Green, J. soc. chem. Ind. 52, 172 - 173 (1933).
49) A. M. Popow, Anilinokrasnochaya, Prom. 3, 391-402 (1933); Chem. Abstr. 28, 1670 (1934).
50) DRP 329'741 (1920); Chem. Zbl. 1921, II 291.

Amatatsu[51] haben verschiedene aromatische Nitroverbindungen mit Nickel als Katalysator hydriert. So erhielten sie für den Fall des Nitrobenzols bei 100 Atmosphären Wasserstoffdruck und einer Temperatur von 200° C 5 % Anilin, 78 % Cyclohexylamin und 7 % Dicyclohexylamin. Es zeigt sich also, dass bei der Anwendung von zu hohen Temperaturen der Kern ebenfalls hydriert wird.

Schliesslich sei noch eine Arbeit von Voris und Spoerri[52] erwähnt, welche das 2.4.6-Trinitro-m-xylol katalytisch reduzierten. Die Reduktion wird bei Normaldruck und einer Temperatur von 60 - 70° C in Dioxan durchgeführt. Als Katalysator wird Raney-Nickel empfohlen, wobei als Beschleuniger Platinchlorid verwendet wird. Das als Hydrochlorid isolierte Amin erhielten die Verfasser in einer Ausbeute von 99 %.

Für den vorliegenden Fall des 3-Nitro-o-xylols wurde von uns die Reduktion mit Raney-Nickel als Katalysator bei einem Druck von ca. 150 Atmosphären une einer Temperatur von 150 - 170° C durchgeführt. Der Katalysator wurde nach einer Vorschrift der Organic Synthesis[53] hergestellt. In vielen Fällen werden bei der katalytischen Hydrierung in der organischen Chemie Lösungsmittel, wie z.B. Aethanol, Methanol, Dioxan usw. verwendet. Wir haben auf die Anwendung eines Lösungsmittels verzichtet, was sich gut bewährte. Die Reaktion verläuft allerdings bedeutend rascher als bei der Anwendung eines die Reaktionsflüssigkeit verdünnenden Lösungsmittels. Um ein Ansteigen der Temperatur infolge der stark exothermen Hydrierung auf über 170° C und damit eine Kernhydrierung zu verhindern, wurde der Wasserstoff diskontinuierlich aufgepresst und der Kühlung des Reaktionsgefässes vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt. Da praktisch keine Nebenprodukte erhalten werden, beschränkte sich die Aufarbeitung auf eine Filtration, die Abtrennung des gebildeten Wassers und die Destillation des erhaltenen Xylidins. Bei einem Ansatz von 1518.0 gr 3-Nitro-1.2-dimethylbenzol (10 Mol) wurden 1219.0 gr 3-Amino-1.2-dimethylbenzol vom Kp: 96 - 99° C /10 mm Hg erhalten, was einer Ausbeute von 95.6 % entspricht.

b) Darstellung des 3-Chlor-o-xylols aus 3-Amino-o-xylol

Die Ueberführung des Xylidins in das Chlorxylol geschieht mit befriedigender Ausbeute nach Sandmeyer. Sandmeyer[54] hat im Jahre 1889 zum ersten Mal über die Umsetzung des Anilins zum Chlorbenzol durch Zersetzung des Diazonium-

51) S. Komatsu und R. Amatatsu, Mem. Coll. Sciences Kyoto Imp. Univ. (A) 13, 329 (1930); Chem. Abstr. 25, 500 (1931).
52) S. S. Voris und P. E. Spoerri, J. amer. chem. Soc. 60, 935 (1938).
53) H. Adkins und L. Richards, Org. Synth. 21, 15 (1941).
54) T. Sandmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1633 (1884).

salzes in Gegenwart einer Kupferchlorürlösung berichtet. In einer weiteren Mitteilung erwähnt derselbe Verfasser[55] die Darstellung des Chlortoluols aus Toluidin, wobei der Autor jedoch in beiden Fällen keine Angaben über die Ausbeute macht.

Klages[56] hat nach derselben Methode sowohl aus dem 1.3.5-Xylidin als auch aus dem 1.3.4-Xylidin durch Diazotieren und Umsetzen mit Kupferchlorürlösung die entsprechenden Chlorxylole dargestellt.

Die Darstellung des 3-Chlor-o-xylols in der vorliegenden Arbeit wurde an eine Vorschrift zur Herstellung des Chlortoluols aus Toluidin von Clarke[57] angelehnt, bei der eine Ausbeute von 74 - 79 % an Chlortoluol erhalten werden soll. Die Sandmeyer'sche Reaktion wurde unter den üblichen Bedingungen durchgeführt. Die nach Extraktion der Reaktionslösung erhaltene ätherische Lösung enthält neben dem gewünschten Chlorxylol als Nebenprodukte Xylenol, Xylol und etwas Xylidin. Zur Bildung des Xylols lässt sich sagen, dass bereits Friedländer[58] die Möglichkeit zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe durch reduktives Verkochen der entsprechenden diazotierten Amine erwähnte.

Die Abtrennung des Xylenols, die durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Reaktionsprodukte mit Natronlauge geschehen kann, wurde im vorliegenden Fall durch Abdampfen des Aethers, Versetzen des Rückstandes mit konzentrierter Natronlauge und anschliessende Dampfdestillation des Chlorxylols und des Xylols durchgeführt. Chlorxylol und Xylol können nach erfolgter Trocknung durch Destillation in einer Vigreuxkolonne mit einstellbarem Rücklaufverhältnis getrennt werden.

Die Ausbeute an Chlorxylol betrug 65,6 %. An Xylol wurde durch die Destillation 11.4 % erhalten. Das als weiteres Nebenprodukt anfallende Xylenol wurde nicht weiter aufgearbeitet und auf eine quantitative Bestimmung verzichtet.

c) Oxydation des 3-Chlor-o-xylols zur 3-Chlorphthalsäure

Zur Oxydation der Methylgruppen des 3-Chlor-o-xylols stehen verschiedene Oxydationsmittel zur Verfügung, so z.B. Chromsäure, Kaliumpermanganat, Salpetersäure und auch Luft unter Verwendung eines Katalysators.

So hat Krüger[59] Chlorxylol durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zur entsprechenden Chlortoluylsäure oxydiert, was ihm auch mit einem Chromsäuregemisch gelang. Die Oxydation der zweiten Methylgruppe wurde von demselben Autor in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat durchgeführt. Den gleichen

55) T. Sandmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2650 (1884).
56) A. Klages, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 310 (1896).
57) H. T. Clarke, Org. Synth. 3, 33 (1923).
58) P. Friedländer, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 587 (1889).
59) A. Krüger, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1758 (1885).

Weg, d.h. Oxydation der einen Methylgruppe mit Chromsäure in Eisessig und anschliessende Weiteroxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischem Medium, hat Schultz[60] mit Dibrom-p-xylol durchgeführt. Bereits 1875 hat Emmering[61] eine Methylgruppe an einem aromatischen Kern, nämlich das Toluol, mit Kaliumpermanganat zur Benzoesäure oxydiert. Die Oxydation von Toluol mit verdünnter Salpetersäure wird schon 1864 von Fittig[62] erwähnt. Die Oxydation von zwei Methylgruppen am gleichen aromatischen Kern durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure unter Atmosphärendruck gelingt allerdings nicht; es werden jeweils nur die entsprechenden Toluylsäuren erhalten. Die Oxydation der zweiten Methylgruppe mit verdünnter Salpetersäure hat bei Temperaturen von 160 - 200° C in geschlossenem Rohr zu erfolgen. So wird aus m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure durch zweitägiges Erhitzen auf 130 - 150° C neben Toluylsäure auch Isophthalsäure erhalten[63].

Claus und Stapelberg[64] haben p-Chlorphthalsäure aus p-Chlor-o-toluylsäure durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (d = 1.13) auf 180 - 200° C erhalten. Ebenfalls Claus[65] hat zusammen mit Kautz die Oxydation von chlorsubstituierten Xylolen untersucht. Die Autoren erhielten durch Oxydation von Dichlor- und Trichlorxylol mit verdünnter Salpetersäure bei 200° C glatt die entsprechenden Chlorphthalsäuren. Die Verfasser erwähnen eine leichtere Oxydierbarkeit der Methylgruppen bei kernchlorierten Aromaten. Die Oxydation des Tetrachlorxylols gelingt allerdings auch bei der Anwendung höherer Temperaturen mittels Salpetersäure nicht. Die Tetrachlorphthalsäure kann aber durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig mit allerdings schlechter Ausbeute erhalten werden, wobei Decarboxylierung unter Bildung von Kohlensäure beobachtet wird.

Es seien an dieser Stelle nun noch einige neuere Arbeiten erwähnt, die sich mit der Oxydation mittels Salpetersäure unter Druck befassen.

Askenasy, Elöd und Trogus[66] untersuchten am Beispiel des Toluols die nitrierende Wirkung der verdünnten Salpetersäure bei höheren Temperaturen und Drucken. Bei Erhöhung der Salpetersäurekonzentration von 5 % auf 30 % nimmt bei der Oxydation von Toluol zu Benzoesäure bei 150 - 190° C die Ausbeute, die Kohlendioxydentwicklung sowie der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes merklich zu. Bei Anwendung von 30%iger Salpetersäure nimmt die Reaktion einen ausserordentlich stürmischen Verlauf.

---

60) B. Schultz, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1762 (1885).
61) O. Emmering, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 880 (1875).
62) R. Fittig, Liebigs Ann. Chem. 120, 221 (1864).
63) A. Brückner, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 405 (1876).
64) A. Claus und E. Stapelberg, Liebigs Ann. Chem. 274, 289 (1893).
65) A. Claus und H. Kautz, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1367 (1885).
66) P. Askenasy, E. Elöd, C. Trogus, Liebigs Ann. Chem. 461, 109 (1928).

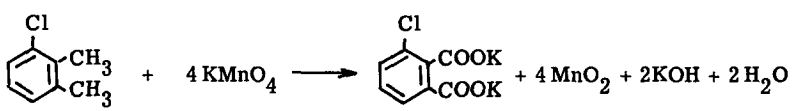
Burrows, Cavanaugh und Nagle[67] haben p-Dialkylbenzole unter Druck mit Salpetersäure der Konzentration 5 - 60 % bei Temperaturen über 150° C oxydiert. Aus p-Xylol erhält man durch Oxydation mit 30%iger Salpetersäure bei 150° - 165° C 83 % Terephthalsäure und 10 % p-Methylbenzoesäure. Aus p-Cymol erhielten die Verfasser 80 % Terephthalsäure.

Nach einem englischen Patent von Bengtsson[68] wird 35%ige Salpetersäure zur Oxydation von p-Cymol bei 195° C verwendet. Rohe Terephthalsäure wird dabei in 86.4%iger Ausbeute erhalten. Derselbe Autor erwähnt in einem schwedischen Patent (69) die Oxydation von p-Cymol und p-Xylol zur Terephthalsäure mit 20%iger Salpetersäure bei 160 - 200° C und 40 Atmosphären Druck.

Schliesslich haben Burrows und Nagle[70] die Umsetzung von p-Xylol zur Terephthalsäure bei verschiedenen Bedingungen untersucht und als maximale Ausbeute an Terephthalsäure 90 % erhalten bei der Anwendung von 30%iger Salpetersäure bei 177° C und einem Verhältnis Salpetersäure (100 %) zu p-Xylol von 3.5 : 1. Dieses Verhältnis kann bei gesteigerter Temperatur (ca. 225° C) und ungefähr gleichbleibender Ausbeute bis auf ca. 2 : 1 gesenkt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich zur laboratoriumsmässigen Darstellung der Chlorphthalsäure die Oxydation mit Chromsäure, Kaliumpermanganat und verdünnte Salpetersäure unter Druck eignen. Die kontinuierliche katalytische Luftoxydation bleibt in ihrer Anwendung mehr für die Darstellung der Oxydationsprodukte in grossem Masstab in der Technik geeignet.

Oxydationen mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat haben allerdings den Nachteil, dass bei ihrer Anwendung grössere Mengen fester oder gelöster Nebenprodukte anfallen, die eine Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erschweren, abgesehen vom relativ hohen Preis dieser Oxydationsmittel. So werden zur Oxydation in schwach alkalischem Medium für 1 Mol Chlorxylol nach der folgenden Reaktionsgleichung:

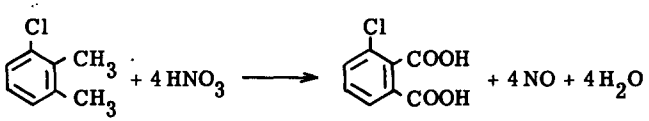


vier Mole Kaliumpermanganat benötigt. Störend wirken hier vor allem die anfallenden grossen Mengen Braunstein und besonders auch das zur Lösung des Oxydations-

67) L. A. Burrows, R. M. Cavanaugh, W. M. Nagle, BP 655'074; Chem. Abstr. 46, 7123 e (1952).
68) E. Bengtsson, BP 662'229; Chem. Abstr. 46, 11243 a, b (1952).
69) E. Bengtsson, Schwed. Patent 140'411; Chem. Abstr. 48, 8262 f (1954).
70) L. A. Burrows, W. M. Nagle, U.S.P. 2'636'899 (1953); Chem. Abstr. 48, 4591 d (1954).

mittels benötigte grosse Volumen Wasser, da das Reaktionsprodukt, die Chlorphthalsäure, in Wasser sehr gut löslich ist und nicht durch Ansäuern der wässerigen Lösung ausgefällt werden kann.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen nur gasförmige Nebenprodukte, da die Oxydation nach folgender Formel verläuft:



Ebenso fällt die Chlorphthalsäure aus der relativ kleinen Menge Wasser zum grossen Teil kristallin aus, was die Aufarbeitung wesentlich erleichtert.

Die bei der Salpetersäureoxydation unter Druck zu beachtende Materialfrage kann durch die Verwendung von V_4A Stahl gelöst werden, der sich auch bei höheren Temperaturen gegenüber verdünnter Salpetersäure als verhältnismässig beständig erweist.

Bei den stark exothermen Oxydationen mit verdünnter Salpetersäure ist vor allem daraus zu achten, dass für eine genügende Wärmeabfuhr gesorgt wird. Im besonderen bei flüssigen Körpern verläuft die Reaktion ausserordentlich stürmisch. So wurden im vorliegenden Falle beim Nichtkühlen des Reaktionsgefässes nach Anspringen der Reaktion bei 160° C rasche Druck- bzw. Temperaturanstiege bis über 300 Atm. und 300° C beobachtet, was einen vollständigen oxydativen Abbau des Chlorxylols zur Folge hatte. Die nitrierende Wirkung der Salpetersäure konnte durch Anwendung einer 25%igen Säure unterdrückt werden. Die anfallende 3-Chlorphthalsäure wurde nach dem Trocknen direkt zum Säureanhydrid umgesetzt.

Nach Koenigs und Hoerlin[71] können allgemein aus zweibasischen Säuren durch Behandeln mit Acetanhydrid und Zinkchlorid die entsprechenden Anhydride erhalten werden. Das 3-Chlorphthalsäureanhydrid wurde jedoch bereits 1885 von Krüger[72] durch Destillation der Säure erhalten. Dieselbe Darstellungsmethode erwähnt auch Stephens[73] für das 3-Bromphthalsäureanhydrid.

Die Destillation gelingt in guter Ausbeute, jedoch muss darauf geachtet werden, dass die verwendete Chlorphthalsäure durch Waschen von Salpetersäureresten vollständig befreit wird.

Die Totalausbeute betrug für das 3-Chlorphthalsäureanhydrid, bezogen auf Chlorxylol, 78.4 %, wobei die Oxydation eine Ausbeute von 93 % ergab. Obwohl die nach der Oxydation noch vorhandenen Spuren Salpetersäure mit sehr wenig kaltem Wasser ausgewaschen wurden, war dabei ein Verlust an Chlorphthalsäure nicht zu

71) W. Koenigs und J. Hoerlin, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 817 (1893).
72) A. Krüger, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1759 (1885).
73) H.N. Stephens, J. amer. chem. Soc. 43, 1950 (1921).

vermeiden. Trotzdem sind aber die erhaltenen Ausbeuten befriedigend.

Eine mit Kaliumpermanganat durchgeführte Oxydation ergab eine Ausbeute von 58.2 %. Dieser tiefe Wert ist vermutlich auf unvollständige Extraktion der vom Braunstein abfiltrierten, angesäuerten Reaktionslösung zurückzuführen.

3. Reaktion von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit Naphthalin nach Friedel-Crafts

Bereits 1908 berichten Heller und Schülke[74] über die Bildung der α-Naphthoyl-o-benzoesäure aus Phthalsäureanhydrid und Naphthalin mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel. Eine ausführliche Studie über diese Reaktion veröffentlichten Groggins und Newton[75], wobei die Einflüsse von Zeit, Temperatur, Lösungsmittel usw. auf die Ausbeute an α-Naphthoyl-o-benzoesäure untersucht wurden. Die Bildung der β-Naphthoyl-o-benzoesäure wird von den Autoren nicht erwähnt. Ueber die Bildung des β-Naphthoylderivates berichten erstmals de Barry Barnett und Campbell[76], welche die α- und β-Isomeren über das Ammoniumsalz getrennt haben. Nach Untersuchungen von Fialla und Eitel[77] hat das Lösungsmittel keinen bedeutenden Einfluss auf die α- oder β-Substitution, wohl aber auf die Ausbeute. Allerdings sollen nur Benzol, o-Dichlorbenzol und Tetrachloraethan annehmbare Ausbeuten ergeben. Der Anteil an α-Säure beträgt zwischen 60 und 70 %. Die Friedel-Crafts'schen Reaktionen mit asymmetrischen Phthalsäuren wurden bisher in der Literatur wenig beschrieben, was vermutlich auf die Schwierigkeit der Trennung der isomeren Ketosäuren zurückzuführen ist.

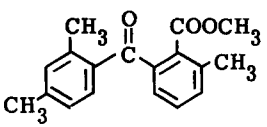
Newman und McCleary[78] berichten über die Verwendung von substituierten Phthalsäureanhydriden, nämlich des 3-Methylphthalsäureanhydrides zur Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Benzol. Dabei wird sowohl die 2-Benzoyl-3-methylbenzoesäure als auch die 2-Benzoyl-6-methylbenzoesäure zu ungefähr gleichen Teilen gebildet, welche über die Ester getrennt werden können. Newman und Muth[79] kondensierten ebenfalls 3-Methylphthalsäureanhydrid mit m-Xylol und Mesitylen. Sie erhielten folgende Resultate:

---

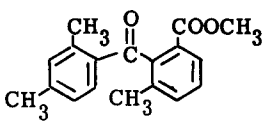
74) G. Heller und K. Schülke, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3627 (1908).
75) P. H. Groggins und H. P. Newton, Ind. Engin, Chem. 22, 157 (1930).
76) E. de Barry Barnett und N. R. Campbell, J. chem. Soc. 1935, 1031.
77) A. Eitel und R. Fialla, Mh. Chemie 79, 112 (1948).
78) M. S. Newman und C. D. McCleary, J. amer. chem. Soc. 63, 1542 (1941).
79) M. S. Newman und C. W. Muth, J. amer. chem. Soc. 72, 5196 (1950).

Kondensation mit:	Rohausbeute:	Kondensation in 1-Stellg.	2-Stellg.	Verhältnis:
Benzol:	80 %	38 %	37 %	1 : 1
m-Xylol:	82 %	42 %	32 %	4 : 3
Mesitylen:	95 %	68 %	16 %	4 : 1

Zur Trennung der Isomeren diente wiederum die Veresterung, während beim Versetzen des Gemisches der beiden Ester mit konzentrierter Schwefelsäure die Verbindung I sofort zur Säure verseift, erweist sich der Ester II als bedeutend beständiger, sodass auf diesem Wege die beiden Isomeren getrennt werden können.



I



II

Scheurer hat in seiner Arbeit[80] die Kondensation von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach Friedel-Crafts untersucht. Als Komponenten wurden vom Autor Benzol, m-Xylol und Mesitylen verwendet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

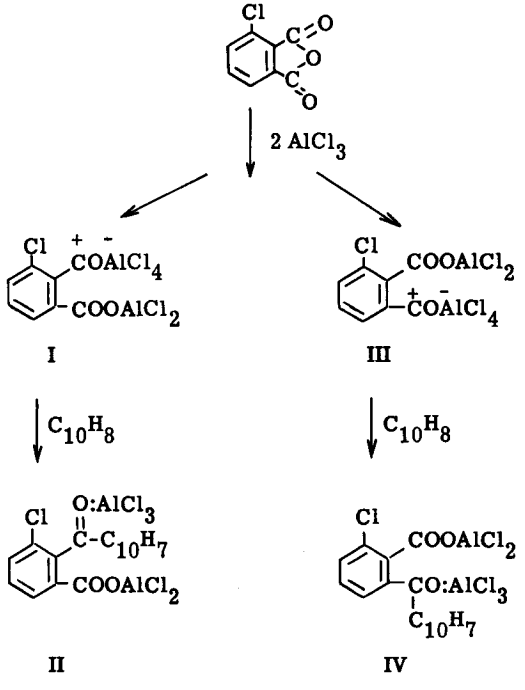
Kondensationskomponente:	Kondensation in 1-Stellung	2-Stellung
Benzol:	0	96.5 %
m-Xylol:	0	89.5 %
Mesitylen:	18.1 %	81.5 %

Nach diesen Angaben ergibt die Anwendung von Benzol und m-Xylol reine Substanzen, nämlich die 2-Benzoyl-3-chlorbenzoesäure resp. die 2-(2.4-Dimethylbenzoyl)-3-chlorbenzoesäure. Das mit Mesitylen erhaltene Reaktionsgemisch von isomeren Ketosäuren kann durch die Ester getrennt werden, wobei die 2-(2.4.6-Trimethylbenzoyl)-3-chlorbenzoesäure nach der Methode von Fischer verestert werden kann, was mit der 2-(2.4.6-Trimethylbenzoyl)-6-chlorbenzoesäure nicht gelingt.

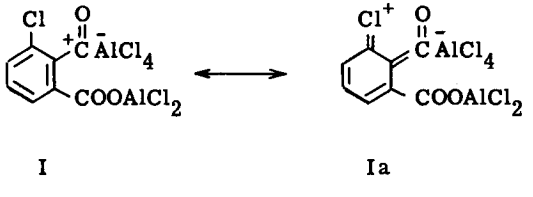
Die bei der Verwendung des 3-Chlorphthalsäureanhydrides bevorzugte Kondensation der aromatischen Komponente in 2-Stellung kann durch folgende Betrachtung, die bereits von Scheurer erwähnt wurde, erklärt werden.

80) P.G. Scheurer, Diss. Ohio State University (1953).

Beim Versetzen von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bestehen zwei Möglichkeiten der Bildung eines intermediären ionischen Komplexes, welcher mit dem Kohlenwasserstoff zum Komplex der Ketosäuren weiterreagiert:



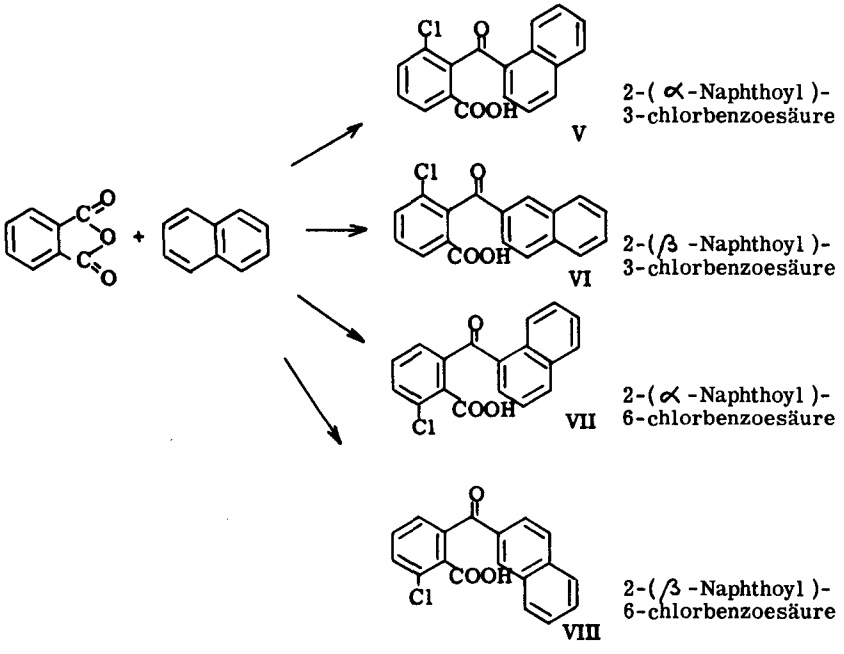
Im vorliegenden Fall scheint der Komplex I der stabilere zu sein, da folgende Mesomerie möglich ist:



eine Mesomerie, die beim Komplex III nicht auftreten kann. Dadurch wird das bei der Bildung der Komplexe I und III entstehende Gleichgewicht auf die Seite des Komplexes I hin verschoben, woraus sich schliesslich die Reaktion der in 2-Stel-

lung befindlichen Carbonylgruppe mit dem Naphthalinkern ergibt, was durch die erhaltenen Versuchsresultate bestätigt wurde.

Bei der Reaktion von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit Naphthalin, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, besteht die Möglichkeit der Bildung von 4 isomeren Ketosäuren, da die Verknüpfung des Chlorphthaloylrestes am Naphthalinkern sowohl in α- wie auch in β-Stellung erfolgen kann.



Im vorliegenden Fall konnten aus dem Reaktionsgemisch nur zwei Isomere isoliert werden, nämlich die 2-(α -Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure (V) und die 2-(β -Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure (VI), womit die von Scheurer erhaltenen Resultate bei der Reaktion mit Benzol und m-Xylol auch in Bezug auf das Naphthalin bestätigt wurden. Die Reaktion wurde in o-Dichlorbenzol durchgeführt, was die Bildung des α -Naphthoylderivates begünstigen soll[81]. Die Temperatur wurde bei ca. 0° C gehalten, um die Bildung von Phthaliden weitgehend zu unterdrücken, da dieselben eine dunkle, schwer aufarbeitbare Verharzung ergeben.

Die Abtrennung der Isomeren erfolgte über das Ammoniumsalz, eine Methode, die - wie bereits erwähnt - im Falle der Trennung der α - und β -Naphthoylbenzoesäure angewandt wurde.

81) A. Eitel und R. Fialla, Mh. Chemie 79, 112 (1948).

Löslichkeitsbestimmungen der Ammoniumsalze in Wasser bei 20° C ergaben folgende Werte:

Ammoniumsalz der 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure: 5.44 gr/l
Ammoniumsalz der 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure: 2.114 gr/l

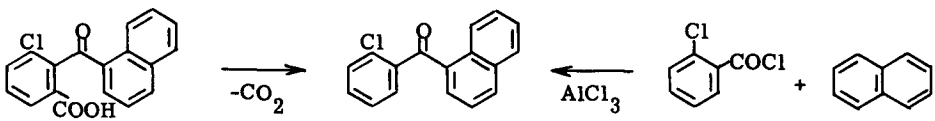
Eine Trennung der beiden Ketosäuren wurde auch durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Hexan durchgeführt, was sich aber als ausserordentlich schwierig und langwierig erwies, und ausserdem mit einem grösseren Verlust an Produkten verbunden war. Durch die Friedel-Crafts'sche Reaktion wurden die 2-(α-Naphthoyl)- und die 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäuren zu ungefähr gleichen Teilen erhalten.

4. Konstitutionsbeweise

a) 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure

Stellung des Naphthoylrestes am Benzolkern:

Die von Wood und Fieser[82] für den Fall der Konstitutionsbeweise der Bromnaphthoylbenzoesäuren angewandte Methode der Decarboxylierung der Ketosäure und der Synthese des Ketons auf anderem Wege wurde auch für die Chlornaphthoylbenzoesäuren angewandt.

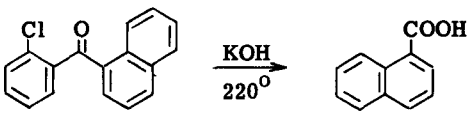


Zur Beweisführung wurde die 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure durch Kochen mit einem Kupferchromitkatalysator in Chinolin decarboxyliert. Aus dem Reaktionsgemisch konnte ein Keton vom Fp: 82.5 - 83.5° C isoliert werden. Aus o-Chlorbenzoesäurechlorid und Naphthalin wurde durch Friedel-Crafts'sche Reaktion das 2-Chlorphenyl-α-naphthylketon synthetisiert, das den Fp: 82.5 - 83.0° C hatte. Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte keine Depression, was die Identität bewies.

82) J. L. Wood und L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 73, 4494 (1951).

Stellung des Phenylrestes am Naphthalinkern:

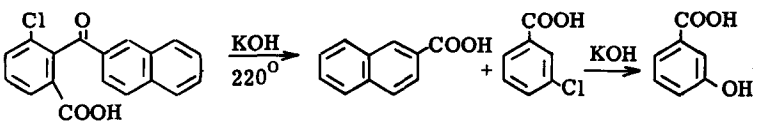
Wird das Phenylnaphthylketon mit Alkali verschmolzen, so wird das Keton unter Bildung von Carbonsäuren gespalten [83]. Im vorliegenden Falle wurde reine 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure einer Alkalischmelze unterworfen. Aus dem Reaktionsprodukt konnte α-Naphthoesäure isoliert werden, deren Mischschmelzpunkt mit reiner α-Naphthoesäure vom Fp: 159.5 - 161° C keine Depression zeigte.



Durch diese beiden Reaktionen ist die Konstitution der 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure bewiesen.

b) 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure

Die Struktur dieser Säure wurde durch eine Spaltung der Ketogruppe mittels einer Schmelze mit Kalium- und Natriumhydroxyd bewiesen. Aus der Schmelze wurden zwei Verbindungen isoliert: einerseits β-Naphthoesäure und anderseits m-Oxybenzoesäure, die beide durch Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden reinen Substanzen identifiziert wurden. Die m-Oxybenzoesäure wird durch Alkalischmelze aus der m-Chlorbenzoesäure gebildet [84].



Das durch Decarboxylierung der 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure erhaltene, bisher nicht beschriebene Keton, das 2-Chlor-β-naphthylketon, wurde ebenfalls dargestellt und der Schmelzpunkt mit 63 - 64° C bestimmt.

---

83) S. Gabriel und J. Colmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 448 (1900).
84) J. Dembey, Liebigs Ann. Chem. 148, 222 (1868).

5. Darstellung der Ester

Die Darstellung der Ester der 2-(α-Naphhtoyl)- bzw. 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäuren erfolgte nach Fischer durch Kochen mit Methyl- bzw. Aethylalkohol unter Zusatz von Schwefelsäure. Es wurden folgende Schmelzpunkte bestimmt:

2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäuremethylester Fp: 134 - 134.5° C
2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäureaethylester Fp: 127 - 127.5° C
2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäuremethylester Fp: 157 - 158° C
2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäureaethylester Fp: 124 - 125° C

6. Ringschluss der Ketosäuren zum 5- bzw. 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon

Die in der Anthrachinonreihe als Kondensationsmittel sehr häufig angewandte Schwefelsäure wird auch zur Darstellung der Benzanthrachinone verwendet. So erhielten Heller und Schülke[85] aus α-Naphthoyl-o-benzoesäure mit Schwefelsäure bei 50° C das 1.2-Benzanthrachinon. Groggins und Newton[86] geben eine ausführliche Vorschrift zur Kondensation der Ketosäure zum 1.2-Benzanthrachinon, wobei Temperaturen bis zu 90° C erwähnt werden; die Sulfurierung kann durch Zusatz von Borsäure zurückgedrängt werden. Die maximalen Ausbeuten sollen 90 % betragen. Nach Schwenk und Waldmann[87] kann die 4-Chlor-2-(α-naphthoyl)-benzoesäure durch konzentrierte Schwefelsäure bei 60° C ringgeschlossen werden, was Waldmann[88] auch zur Darstellung des 6.7-Dichlor-1.2-benzanthrachinons empfiehlt. Dagegen erwähnen Graebe und Peter[89], dass bei Temperaturen von 100° C bei Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Naphthoyl-3.6-dichlorbenzoesäure eine 5.8-Dichlor-1.2-benzanthrachinonsulfosäure mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe entsteht. Joffe und Kashnitskaya[90] haben die Sulfuration des Benzanthrachinons untersucht. Nach ihren Angaben tritt die Sulfuration ausschliesslich am Benzolkern ein. Mit 95%iger Schwefelsäure erfolgt bei 20° C keine Sulfurierung; dieselbe ist jedoch bei 100° C in 6 Stunden praktisch beendet. 100%ige Schwefelsäure, wie auch schwaches Oleum sulfurieren bei 20° C

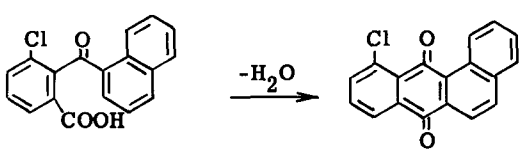
85) C. Heller und K. Schülke, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3627 (1908).
86) P. H. Groggins und H. P. Newton, Ind. Engin. Chem. 22, 127 (1930).
87) E. Schwenk und H. Waldmann, Journ. prakt. Chem. (2) 128, 320 (1930).
88) H. Waldmann, Journ. prakt. Chemie (2) 131, 71 (1931).
89) C. Graebe und W. Peter, Liebigs Ann. Chem. 340, 259 (1905).
90) J. S. Joffe und E. N. Kashnitskaya, J. Gen. Chem. (UdSSR) 9, 1124 (1939) vgl. Chem. Zbl. 1940, I. 1502.

in einigen Stunden. Um die Sulfurierung zurückzudrängen, schlägt ein Patent der I. G. Farben[91] die Anwendung von Fluorsulfonsäure beim Ringschluss des 1.2-Benzanthrachinons vor, welche weniger sulfurierende Eigenschaften als rauchende Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure haben soll.

Um die sulfurierenden Eigenschaften der Schwefelsäure bei der Darstellung des 1.2-Benzanthrachinons und dessen Derivate zu umgehen, schlagen verschiedene Autoren eine grössere Anzahl anderer Wege vor. So erwähnen z.B. Heller und Schülke[92] auch die Wasserabspaltung ohne Kondensationsmittel durch Erhitzen auf 275° C. Scholl und Seer[93] stellen das 1.2-Benzanthrachinon mittels Aluminiumchlorid bei 130° C her. Ein Patent der I. G. Farben[94] schützt die Herstellung des Benzanthrachinons durch Kochen der Ketosäure mit Benzotrichlorid am Rückfluss. Benzoylchlorid mit Zusatz von wenig Schwefelsäure wurde von Wood und Fieser[95] beim Ringschluss der 2-(α-Naphthoyl)-6-brombenzoesäure als Kondensationsmittel angewandt.

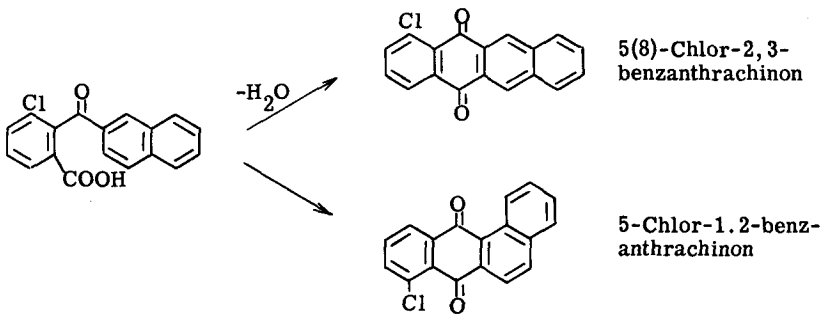
Nach Newman und Orchin[96] kann der Ringschluss auch durch eine Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze bewirkt werden, nach welcher Methode bereits Waldmann[97] 1.2-Benzanthrachinonderivate hergestellt hat. Derselbe Autor[98, 99] verwendete auch Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel, eine Methode, die auch ein Patent der I. G. Farben[100] erwähnt, wobei Nitrobenzol als Lösungsmittel dient. Als neueres Cyclisierungsmittel sei noch die Polyphosphorsäure erwähnt, die allerdings nach Uhlig[101] für den Fall des 1.2-Benzanthrachinons nur eine Ausbeute von 44 % ergibt.

Beim Ringschluss der 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure besteht nur die Möglichkeit der Bildung des 8-Chlor-1.2-benzanthrachinons.



91) I. G. Farbenindustrie A.G., DRP 464'087, FP 615'522, SCHP 122'588.
92) G. Heller und K. Schülke, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3627 (1908).
93) R. Scholl und C. Seer, Liebigs Ann. Chem. 394, 111 (1912).
94) I. G. Farbenindustrie A.G., DRP 590'579 (1934).
95) J. C. Wood und L. F. Fieser, J. amer. chem. Soc. 73, 4494 (1951).
96) M. S. Newman und R. Orchin, J. amer. chem. Soc. 60, 586 (1938).
97) H. Waldmann, Journ. prakt. Chem. (2) 131, 71 (1931).
98) H. Waldmann, Journ. prakt. Chem. (2) 127, 195 (1930).
99) H. Waldmann, Journ. prakt. Chem. 147, 331 (1937).
100) I. G. Farbenindustrie A.G., EP 332'192 vgl. Chem. Zbl. 1931 I 3400.
101) F. Uhlig; Z. angew. Chemie 66, 435 (1954).

Theoretisch kann aus der 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure sowohl das angulare als auch das lineare Benzanthrachinon gebildet werden:



Die Möglichkeiten der Bildung der linearen und angularen Produkte für den Fall der β-Naphthoylbenzoesäuren wurden von Eitel und Fialla[102] untersucht. Dabei zeigte sich, dass für den Ringschluss die α-Stellung bevorzugt wird. Nur bei der Verwendung von Aluminiumchlorid als Ringschlussmittel wurde ein unscharfer Schmelzpunkt des Benzanthrachinons erhalten. Bei der weiteren Aufarbeitung konnte jedoch kein lineares Produkt isoliert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Ringschlussmethoden versucht. Schwefelsäure als Kondensationsmittel ergab umbefriedigende Ausbeute. Das beste Resultat wurde mit der zehnfachen Menge 96%iger Schwefelsäure bei 70° C erhalten, wobei 19.8 % Rohprodukt anfielen. Oleum von 20 % SO_3-Gehalt bei 0° C ergab ein vollständig negatives Resultat. Bei allen Kondensationen mit Schwefelsäure bestand der Hauptteil des Produktes aus roter, alkalilöslicher Substanz, was auf eine Sulfurierung schliessen lässt, wie es früher im Falle der α-Naphthoyl-3.6-dichlorbenzoesäure festgestellt wurde.

Die bereits erwähnte, von Wood und Fieser im Falle der Naphthoylbrombenzoesäuren durchgeführte Methode der Verwendung von Benzoylchlorid unter Zusatz von wenig Schwefelsäure ergab eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute. So ergab eine Kondensation von 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure eine Ausbeute von 63.8 % rohem 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon.

Eine Aluminiumchlorid-Natriumchloridschmelze ergab eine Ausbeute von 45 % rohem 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon. Durch Kochen der α-Säure mit Phosphoroxychlorid in Nitrobenzol wurden 78.8 % Rohprodukt erhalten.

---

102) A. Eitel und R. Fialla, Mh. Chem. 79, 112 (1948).

Die besten Rohausbeuten beim Ringschluss der 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure zum 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon wurden mittels Phosphorpentoxyd in Nitrobenzol erhalten, wobei die Ausbeuten zwischen 76.5 und 80.5 % schwankten, in einem Fall sogar 87.9 % Rohprodukt vom Fp: 163 - 176° C.

Der Ringschluss der 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure zum 5-Chlor-1.2-benzanthrachinon wurde ebenfalls mit Phosphorpentoxyd in Nitrobenzol bei 170 - 180° C durchgeführt. Die Ausbeute betrug 67 % Rohprodukt vom Fp: 150 - 157° C.

Beide Chlorderivate des Benzanthrachinons wurden aus Eisessig/Wasser umkristallisiert bis zum konstanten Schmelzpunkt:

8-Chlor-1.2-benzanthrachinon: goldgelbe Nadeln Fp: 188 - 190° C
5-Chlor-1.2-benzanthrachinon: goldgelbe Nadeln Fp: 164 - 166° C

7. Umsetzung zu den Aminen

Die Chlorbenzanthrachinone wurden in der vorliegenden Arbeit durch Behandeln mit konzentriertem Ammoniak bei 180° C unter Zusatz von Kupfer-I-chlorid in die entsprechenden Amine übergeführt. Diese Methode hat als Aminierungsreaktion grössere Verbreitung gefunden. Erwähnt sei an dieser Stelle ein Patent, das die Bildung von Anilin aus Chlorbenzol erwähnt, wobei bei Temperaturen von 150 - 200° C Ausbeuten bis zu 90 % erhalten werden [103]. Aus der Anthrachinonreihe stammt unter anderen das deutsche Verfahren der Darstellung der 2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure aus der entsprechenden Chlorverbindung mittels 20 %igem Ammoniak und Kupferpulver bei 140° C [104].

Das bei der Umsetzung zu den Aminobenzanthrachinonen anfallende Reaktionsgemisch wurde durch Umkristallisieren aus Aethanol gereinigt. Die Amine sind in konzentrierter heisser Salzsäure nur wenig mit hellgelber Farbe löslich, sodass ein Umfällen zu grosse Mengen Säure benötigt. Eine vollständige Reinigung kann durch Chromatographie erzielt werden. Nicht umgesetztes Chlorbenzanthrachinon wird aus der Aluminiumoxydsäule mit Benzol eluiert, während die Amine durch Eluierung mit Essigester anfallen. Die Reinigung mittels Chromatographie wurde zur Darstellung der Analysenpräparate verwendet.

An Ausbeuten wurden erhalten 63 % für das 8-Amino- und 62 % für das 5-Amino-1.2-benzanthrachinon. Die Amine kristallisieren aus Aethanol/Wasser in dunkelroten Nadeln. Sie sind löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, gut löslich in Chlorbenzol und Xylol.

103) W. J. Hale und J. W. Britten, Dow Chemical & Co. USP 1'607'824 (1926), vgl. Chem. Abstr. 21, 249 (1927).
104) BIOS Final Report Nr. 1493, Seite 19.

D. Küpenfarbstoffe aus Amino-1.2-benzanthrachinonen

Die Aminoderivate der Anthrachinonreihe können zur Bildung von Küpenfarbstoffen verschiedener Klassen verwendet werden. Erwähnt seien hier die Acylaminoanthrachinone, die Anthrimide und Carbazole sowie die Acridone.

1. Acylaminoanthrachinone

a) Allgemeines

Der einfachste Küpenfarbstoff, der aus Amino-1.2-benzanthrachinonen dargestellt werden kann, nämlich das unsubstituierte Monoacylamino-1.2-benzanthrachinon, weist wohl küpenfärberische Eigenschaften auf, besitzt jedoch nur eine sehr geringe Farbstärke. Um jedoch Farbstoffe mit besseren färberischen Qualitäten herzustellen, besteht die Möglichkeit der Verknüpfung zweier Aminobenzanthrachinone mittels Dicarbonsäuredichloriden. Als analoges Beispiel sei das Indanthrengelb 5 GK erwähnt, ein Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen α-Aminoanthrachinon und einem Molekül Isophthalsäuredichlorid. Weitere, oft verwendete Dicarbonsäuren sind auch Terephthalsäure, Oxalsäure usw. Sämtliche auf diese Weise dargestellten Küpenfarbstoffe aus Amino-1.2-benzanthrachinon weisen einen gelben Farbton auf. Ohne weitere Einführung von auxochromen Gruppen in den Benzanthrachinonkern ist es nicht möglich, eine Farbvertiefung zu erhalten. Eine solche ist bei Monoaminobenzanthrachinonen nur möglich bei der Verwendung von Cyanurchlorid als Acylierungskomponente. Dabei kann der Cyanurring auch partiell mit anderen Aminen zur Reaktion gebracht werden, wie das bei einer grossen Zahl von Küpenfarbstoffen von der Ciba entwickelt worden ist. Bei der Kondensation von drei Mol Aminobenzanthrachinon mit einem Mol Cyanurchlorid verschiebt sich die Farbnüance von gelb gegen braungelb.

b) Darstellung der Acylaminobenzanthrachinonfarbstoffe

Die Kondensation der Aminobenzanthrachinone mit Dicarbonsäuredichloriden erfolgte durch Lösen der Aminokomponente in o-Dichlorbenzol und Zugabe der Säurechloride in fester Form oder gelöst in o-Dichlorbenzol. Nach dem Kochen der Lösungen fielen beim Erkalten die schwerlöslichen Farbstoffe aus.

Die Darstellung der Cyanurchloridderivate erfolgte in einer Phenolschmelze, um die Substitution aller drei Chloratome des Cyanurchlorides zu erreichen.

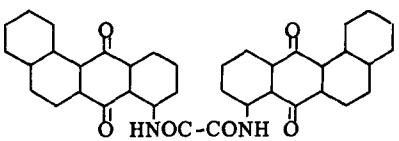
c) Farbstoffe aus 5- und 8-Amino-1.2-benzanthrachinonen

Farbstoff Nr. 51

Kondensationsprodukt aus:

1 Mol Oxalylchlorid

2 Mol 5-Amino-1.2-benzanthrachinon



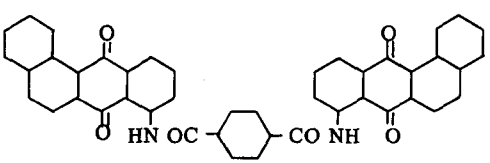
Färbung auf Baumwolle: schwach grünstichiges Gelb. Kaltfärber mit gutem Ziehvermögen.

Farbstoff Nr. 52

Kondensationsprodukt aus:

1 Mol Terephthalsäuredichlorid

2 Mol 5-Amino-1.2-benzanthrachinon



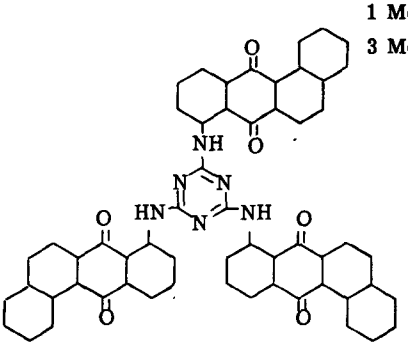
Färbung auf Baumwolle: kräftiges Goldgelb. Kaltfärber mit gutem Ziehvermögen.

Farbstoff Nr. 53

Kondensationsprodukt aus:

1 Mol Cyanurchlorid

3 Mol 5-Amino-1.2-benzanthrachinon



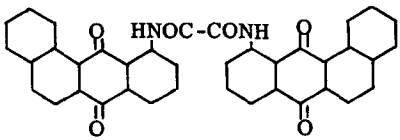
Färbung auf Baumwolle: kräftiges Gelbbraun. Warmfärber mit gutem Ziehvermögen.

Farbstoff Nr. 81

Kondensationsprodukt aus:

1 Mol Oxalylchlorid

2 Mol 8-Amino-1.2-Benzanthrachinon



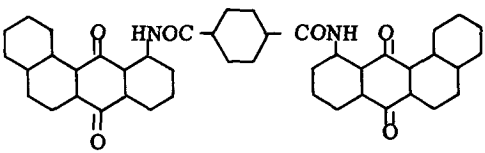
Färbung auf Baumwolle: leicht grünstichiges Gelb. Kaltfärber mit gutem Ziehvermögen.

Farbstoff Nr. 82

Kondensationsprodukt aus:

1 Mol Terephthalsäuredichlorid

2 Mol 8-Amino-1.2-benzanthrachinon



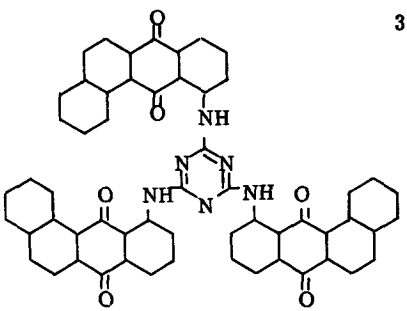
Färbung auf Baumwolle: kräftiges Goldgelb. Kaltfärber mit gutem Ziehvermögen.

Farbstoff Nr. 83

Kondensationsprodukt aus:

1 Mol Cyanurchlorid

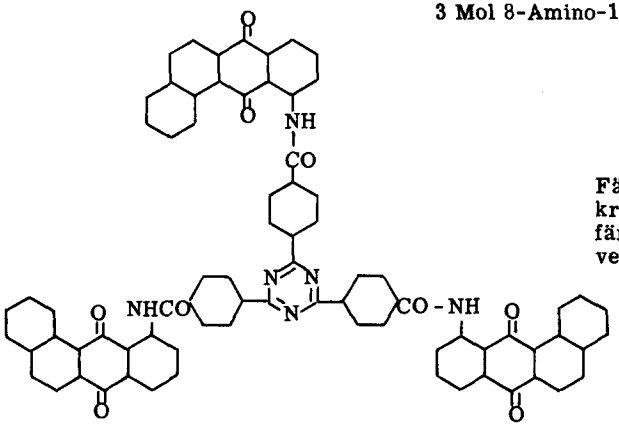
3 Mol 8-Amino-1.2-benzanthrachinon



Färbung auf Baumwolle: kräftiges Gelbbraun. Warmfärber mit gutem Ziehvermögen.

Farbstoff Nr. 84

Kondensationsprodukt aus:
1 Mol Cyanur-1.3.5-tribenzoyltrichlorid
3 Mol 8-Amino-1.2-benzanthrachinon



Färbung auf Baumwolle: kräftiges Goldgelb. Kaltfärber mit gutem Ziehvermögen

d) Reinigung der Farbstoffe

Acylaminoanthrachinone werden in der Regel kalt unter Salzzusatz gefärbt, wegen der Verseifbarkeit der -CO-NH-Gruppierung. Eine Ausnahme bilden die Kondensationsprodukte von Cyanurchlorid mit Aminoanthrachinonen, die warm (50° C) gefärbt werden. Alle dargestellten Farbstoffe konnten aus der Pastenform sehr leicht verküpt werden und wiesen ein gutes bis sehr gutes Ziehvermögen auf. Durch Seifen der erhaltenen Färbungen wurde eine hellere und reinere Nuance erreicht.

Die Resultate der coloristischen Prüfung liegen zur Zeit noch nicht vor, sodass über die Echtheiten noch nichts ausgesagt werden kann. Es ist aber anzunehmen, dass die dargestellten Farbstoffe zu den Faserschädigern gehören, zu denen je vor allem die gelben Acylaminoanthrachinone zählen.

Beim Vergleich der 8- und 5-Amino-1.2-benzanthrachinonderivate konnte in den Probefärbungen kein wesentlicher Unterschied in der Nuance festgestellt werden, was wegen des geringen Unterschiedes im Aufbau der Moleküle zu erwarten war.

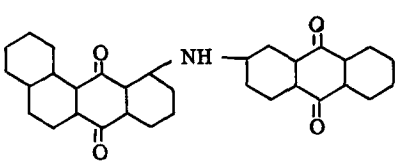
2. Anthrimide und Carbazole

Aminoderivate der Anthrachinonreihe lassen sich zu Anthrimiden und Carbazolen umsetzen, die zum Teil Farbstoffe mit guten Eigenschaften ergeben; deshalb

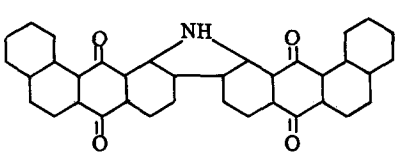
wurden analoge Versuche auch in der Benzanthrachinonreihe durchgeführt. Da die α, α'-Dianthrimide vor allem ein sehr schlechtes Ziehvermögen aufweisen, wurde ein α, β'-Dianthrimid durch Kondensation von 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon mit β-Aminoanthrachinon dargestellt. Die bei 60° C ausgeführte Probefärbung ergab ebenfalls ein sehr schlechtes Ziehvermögen. Baumwolle wurde nur sehr schwach in rotbrauner Nuance angefärbt.

Ein weiterer Versuch, durch Bildung eines α, α'-Dianthrimides und anschliessende Carbazolisierung einen Küpenfarbstoff herzustellen, verlief ebenfalls mit schlechtem Resultat. Zu diesem Zwecke wurde 8-Chlor- und 8-Amino-1.2-benzanthrachinon zum Dibenzdianthrimid kondensiert. Dieses Dianthrimid bildete eine rote Küpe, färbte aber nur schwach in hellgrauem Ton. Die anschliessende Carbazolisierung ergab wohl eine Verbesserung des Ziehvermögens, erreicht aber nicht dasjenige der Acylaminobenzanthrachinone. Aus brauner Küpe ergab sich eine schwache, trübe, khakifarbige Anfärbung der Baumwolle. Die Färbetemperatur betrug ebenfalls 60° C.

Da nur Monoamine und Monochlorderivate der Benzanthrachinone zur Verfügung standen, wurde von weiteren Versuchen zur Darstellung von Anthrimiden und Carbazolen abgesehen. Durch weitere Substitution der Benzanthrachinone ist es sicher möglich, Farbstoffe von guten färberischen Eigenschaften zu erhalten.



Anthrimid aus 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon und β-Aminoanthrachinon.



Carbazol aus 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon und 8-Amino-1.2-benzanthrachinon.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Darstellung der 5- und 8-Aminobenzanthrachinone

1. Darstellung des 3-Chlorphthalsäureanhydrids

a) Katalytische Reduktion des 3-Nitro-1.2-dimethylbenzols zum 3-Amino-1.2-dimethylbenzol

1518 gr (10 Mol) 3-Nitro-1.2-dimethylbenzol Kp: 113-114° C [1] wurden zusammen mit ca. 50 gr frisch zubereitetem Raney-Nickel in einem 2 l Magnetrührautoklaven gut gerührt und Wasserstoff von 150 Atm. Druck aufgepresst. Nach erfolgtem Aufheizen begann die Wasserstoffaufnahme bei ca. 140° C. Durch diskontinuierliches Aufpressen von weiterem Wasserstoff sowie durch Kühlen des Reaktionsgefässes mit Pressluft wurde die stark exotherme Reaktion gebremst und die Temperatur des Autoklaveninhaltes unter 170° C gehalten. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde das Produkt noch 2 Stunden bei 170° C unter einem Wasserstoffdruck von 150 Atm. gerührt und dann erkalten gelassen. Das erhaltene Xylidin wurde vom Katalysator abfiltriert, mit 1 l Aether versetzt, das durch die Hydrierung Wasser im Scheidetrichter abgetrennt und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wurde der Aether abgedampft und das Xylidin am Wasserstrahlvacuum destilliert. Erhalten wurden 1163.0 gr 3-Amino-1.2-dimethylbenzol, Kp: 96-99° C (10 mm Hg), was einer Ausbeute von 95.6 % entspricht.

b) Darstellung des 3-Chlor-1.2-dimethylbenzols aus 3-Amino-1.2-dimethylbenzol

968 gr Xylidin (Kp: 96-99° C/10 mm Hg) wurden in einem 10 l Becherglas mit 1 l heissem Wasser versetzt und 4 l konzentrierte Salzsäure zugegeben. Der erhaltene feste Niederschlag wurde durch Erwärmen gelöst. Durch erneutes Abkühlen durch Zugabe von Eis wurde das Xylidinchlorhydrat als feiner weisser Niederschlag ausgefällt. Unter starkem Rühren wurde nun bei einer Temperatur von 0 - 5° C mit einer Lösung von 560 gr Natriumnitrit in 1600 ml Wasser diazotiert. Nach 15 Minuten war die Diazotierung beendet und die Diazoniumsalzlösung wurde zu einer frisch zubereiteten Kupferchlorürlösung in einem 25 l Glasgefäss, versehen mit Vibromi-

1) Produkt der Schweiz. Sprengstoffabrik Dottikon: Reinheit > 99 %.

scher, bei einer Temperatur von 0° C unter gutem Rühren zugegeben. Unter weiterem Rühren wurde die Lösung auf Zimmertemperatur gebracht, wobei Stickstoffentwicklung auftrat. Nach weiteren 3 Stunden wurde durch Einleiten von Dampf auf 60° C erwärmt. Nach erneutem Abkühlen wurde das gesamte Reaktionsgemisch zweimal mit Aether ausgeschüttelt und die abgetrennte wässerige Kupferchloridlösung verworfen. Aus der ätherischen Lösung, enthaltend Chlorxylol, Xylenol und Xylol als Nebenprodukte, sowie etwas nicht umgesetztes Xylidin, wurde der Aether abgedampft. Der Rückstand wurde mit ca. 1 l Wasser versetzt, mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gestellt und zur Abtrennung des Xylenols einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat, enthaltend Chlorxylol, Xylol und Xylidin wurde im Scheidetrichter mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Aether abgedampft. Der Rückstand wurde am Wasserstrahlvacuum mit Hilfe einer 50 cm hohen Vigreuxkolonne destilliert.

Vorlauf:	97.2 gr Xylol Kp: 37-40° C/14 mm Hg
Hauptfraktion:	742.6 gr Chlorxylol Kp: 70-72° C/14 mm Hg
Rückstand:	Dunkle verharzte Produkte.
Ausbeute:	65.6 % 3-Chlor-1.2-dimethylbenzol.

Darstellung der Kupferchlorürlösung:

2500 gr kristallisiertes Kupfersulfat (10 Mol) wurden zusammen mit 650 gr Natriumchlorid in 8 l heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 530 gr Natriumbisulfit und 350 gr Natriumhydroxyd in 4 l Wasser unter gutem Rühren vermischt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das ausgefallene Kupfer-(I)-chlorid fünfmal durch Dekantieren gewaschen und darauf in 4000 gr konzentrierter technischer Salzsäure gelöst. Durch Zugabe von Eis und durch Aussenkühlung wurde die Temperatur der Lösung auf 0° C gesenkt und darauf sofort für die Sandmeyer'sche Reaktion verwendet.

c) Oxydation des 3-Chlor-o-xylols zur 3-Chlorphthalsäure und Darstellung des Säureanhydrides

Mit verdünnter Salpetersäure:

42 gr Chlorxylol (0.3 Mol), 84 ml Salpetersäure (d = 1.4) und 186 ml Wasser, entsprechend einer 25%igen Säure, wurden in einem säurefesten Drehautoklaven auf ca. 160° C erhitzt. Die einsetzende ausserordentlich exotherme Reaktion wurde durch Kühlung mit Druckluft gebremst und unter 200° C gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 1 Stunde auf 180° C gehalten, wobei der Druck bis 135 Atm.

stieg. Nach erfolgtem Abkühlen auf ca. 80° C wurde das Reaktionsprodukt heiss und in gelöstem Zustand aus dem Autoklaven genommen und bei Zimmertemperatur auskristallisieren gelassen. Zur weiteren Aufarbeitung wurden 3 Ansätze zusammengegeben. Die ausgeschiedene Chlorphthalsäure wurde abgenutscht, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Durch Einengen des Filtrates am Vacuum auf dem Wasserbade wurden noch zwei weitere Fraktionen gewonnen.

Ausbeute:	1. Fraktion:	123.5 gr	
	2. Fraktion:	24.3 gr	
	3. Fraktion	3.3 gr	
		151.1 gr	= 84.2 %

Die getrocknete Chlorphthalsäure wurde in einem Wurstkolben im Salzbad destilliert. Die Wasserabspaltung erfolgte bei 98 - 110° C, während das Anhydrid bei 293 - 303° C/720 mm Hg destillierte.

Ausbeute: 127.8 gr 3-Chlorphthalsäureanhydrid Fp: 118 - 122° C (Lit.wert: 122° C)
= 78.4 % bezogen auf 3-Chlor-o-xylol

Mit Kaliumpermanganat:

30.0 gr (0.21 Mol) 3-Chlor-o-xylol wurden unter Rühren mit 2 l heissem Wasser am Rückfluss gekocht. Dann wurden 158 gr (1 Mol) Kaliumpermanganat in kleinen Portionen im Verlaufe von 2 Stunden zugegeben. Die Lösung wurde noch weitere 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht und darauf zur Reduktion des überschüssigen Kaliumpermanganates 20 ml Aethanol zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten wurde heiss vom Braunstein abgenutscht. Der Filterkuchen wurde zweimal mit je 500 ml heissem Wasser versetzt, aufgekocht und wiederum filtriert. Sämtliche Filtrate wurden vereinigt und auf ca. 1 l eingeengt. Nach Erkalten wurde mit Salzsäure kongosauer gestellt, wobei kein Niederschlag ausfiel. Deshalb wurde die wässerige Lösung mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit je 500 m Aether ausgeschüttelt. Die Aetherauszüge wurden vereinigt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Aether abgedampft. Erhalten wurden 21.3 gr Chlorphthalsäure, was einer Ausbeute von 58.2 % entspricht.

2. Friedel-Crafts'sche Reaktion von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit Naphthalin

4.56 gr (1/40 Mol) 3-Chlorphthalsäureanhydrid wurden mit 3.2 gr (1/40 Mol) Naphthalin in einem Dreihalskolben unter Rühren in 50 ml o-Dichlorbenzol gelöst und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde unter ständigem Rühren in kleinen Portionen 7.35 gr (1/20 Mol + 10 %) wasserfreies Aluminiumchlorid so zugegeben, dass die Temperatur $+5^{o}$ C nicht überstieg. Nach drei Stunden wurde ohne weitere Kühlung über Nacht weitergerührt. Dann wurde der dunkelgefärbte Kolbeninhalt auf ein Eis-Salzsäuregemisch (ca. 250 gr Eis und 50 ml konzentrierte Salzsäure) gegossen und das Dichlorbenzol mit Dampf abgetrieben. Der Rückstand wurde abfiltriert, in wässerigem Ammoniak aufgenommen und bis zum Klarwerden der Lösung erwärmt. Nach Kochen mit etwas Aktivkohle wurde filtriert und die Ketosäuren mit Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf dem Dampfbad digeriert, abgenutscht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Erhalten wurden 6.8 gr Gemisch der isomeren Ketosäuren, was einer Rohausbeute von 87.5 % entspricht.

Das rohe Ketosäuregemisch wurde mit wässerigem Ammoniak in das Ammoniumsalz übergeführt und aus Wasser fraktioniert kristallisiert.

Erhalten wurden:

2.45 gr 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure vom Fp: 196 - 198° C = 31.25 %
1.95 gr 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure vom Fp: 202 - 203° C = 24.9 %

Die erhaltenen Ketosäuren wurden bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Aethanol/Wasser umkristallisiert und zur Analyse gegeben, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure: weisse Nadeln aus Aethanol/Wasser
Fp: 206 - 206.5^{o} C

3.950 mg Substanz ergaben 10.095 mg CO_2 und 1.294 mg H_2O

$C_{18}H_{11}O_3Cl$	Ber.	C 69.57 %	H 3.57 %
(310.73)	Gef.	C 69.74 %	H 3.67 %

2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure: weisse Nadeln aus Aethanol/Wasser
Fp: 201 - 201.5^{o} C

3.845 mg Substanz ergaben 9.778 mg CO_2 und 1.167 mg H_2O

$C_{18}H_{11}O_3Cl$	Ber.	C 69.57 %	H 3.57 %
(310.73)	Gef.	C 69.40 %	H 3.40 %

Bestimmung der Löslichkeit der Ammoniumsalze:

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Ammoniumsalze in Wasser bei Zimmertemperatur wurde je 1 gr 2-(α-Naphthoyl)- bzw. 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 5 ml konzentriertem wässerigem Ammoniak versetzt, und hierauf 36 Stunden geschüttelt. Darauf wurde vom Ungelösten abfiltriert und Proben von 10 ml zur Trockene eingedampft und gravimetrisch der Rückstand bestimmt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure Fp: 206.5° C

55.6 mg 55.0 mg 53.6 mg 54.4 mg	/10 ml H_2O	Mittel: 54.4 mg / 10 ml H_2O, was einer Löslichkeit des Ammoniumsalzes von 5.44 gr/l H_2O entspricht.

2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure Fp: 203 - 204° C

22.3 mg 21.2 mg 21.7 mg 20.3 mg	/10 ml H_2O	Mittel: 21.14 mg / 10 ml H_2O entspricht einer Löslichkeit von 2.114 gr Ammoniumsalz pro Liter Wasser.

3. Konstitutionsbeweis der Ketosäuren

a) 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure

3.1 gr Ketosäure (1/100 Mol) wurden in 50 ml frisch destilliertem Chinolin gelöst und 1 gr Kupferchromitkatalysator zugegeben. Die Lösung wurde fünf Stunden am Rückfluss gekocht und über Nacht erkalten gelassen. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf 100 ml conc. Salzsäure in 300 ml Wasser gegossen und die wässerige Lösung mit Aether extrahiert. Der Aetherauszug wurde zweimal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers wurde der weisse Rückstand aus Aethanol/Wasser umkristallisiert bis zum konstanten Schmelzpunkt von 82.5 - 83.5° C.

3.900 mg Substanz ergaben 10.930 mg CO_2 und 1.448 mg H_2O

$C_{17}H_{11}OCl$	Ber.	C 76.56 %	H 4.16 %
(266.72)	Gef.	C 76.48 %	H 4.15 %

Als Vergleichssubstanz wurde aus 2-Chlorbenzoesäurechlorid und Naphthalin

durch eine Friedel-Crafts'sche Reaktion das 1-Chlor-2-(α-Naphthoyl)-benzol hergestellt, Fp: 82.5 - 83.0° C.

Ein Mischschmelzpunkt der beiden Substanzen zeigte keine Depression, was auf Identität derselben schliessen lässt.

Die Stellung des Chlorbenzoylrestes am Naphthalin wurde bei dieser Vergleichssubstanz durch folgende Reaktion bewiesen:

1.0 gr des Ketons wurde zusammen mit 7.0 gr festem Kaliumhydroxyd im Salzbad während zwei Stunden bei 220° C geschmolzen. Nach Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und filtriert, das grün fluoreszierende Filtrat bis zur kongosauren Reaktion mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag abfiltriert und aus Aethanol/Wasser dreimal umkristallisiert. Fp: 158 - 161° C.

Der Mischschmelzpunkt mit α-Naphthoesäure vom Fp: 159.5 - 161.0° C zeigte keine Depression, was die α-Stellung des Chlorbenzoylrestes am Naphthalin zeigt.

b) 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure

5 gr Kaliumhydroxyd, 3 gr Natriumhydroxyd und 1.0 gr reine 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure wurden unter Umrühren während 30 Minuten bei 200 - 220° C geschmolzen. Nach Erkalten wurden 200 ml Wasser zugegeben und mit konzentrierter Salzsäure kongosauer gestellt. Der Niederschlag wurde aufgekocht und die Spuren gebildeten Naphthalins mit Wasserdampf abgetrieben. Dann wurde aus der heissen Lösung die schwerlösliche β-Naphthoesäure abfiltriert. Der Rückstand wurde aus Aethanol/Wasser umkristallisiert. Nach erfolgter Reinigung betrug der Schmelzpunkt 179 - 180° C. Der Mischschmelzpunkt mit reiner β-Naphthoesäure vom Fp: 179° C zeigte keine Depression.

Das Filtrat wurde erkalten gelassen, mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit je 100 ml Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Aether-Petrolaether umkristallisiert. Das Produkt wies einen Schmelzpunkt von 191 - 193° C auf. Der Mischschmelzpunkt mit m-Oxybenzoesäure zeigte keine Depression. Aus der Alkalischmelze wurde somit β-Naphthoesäure und m-Oxybenzoesäure isoliert und damit die Struktur der 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure bewiesen.

Decarboxylierung der 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure zum 2-(β-Naphthoyl)-chlorbenzol:

Die Darstellung des Ketons erfolgte analog dem 2-(α-Naphthoyl)-chlorbenzol.

Erhalten wurden weisse Nadeln aus Aethanol/Wasser vom Fp: 63 - 64° C.

Analyse:

4.008 mg Substanz ergaben 11.220 mg CO_2 und 1.510 mg H_2O

$C_{17}H_{11}OCl$	Ber.	C 76.55 %	H 4.16 %	Cl 13.29 %
(266.72)	Gef.	C 76.39 %	H 4.22 %	Cl 13.35 %

4. Darstellung der Ester der Naphthoylchlorbenzoesäuren

a) Aethylester

2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäureaethylester:

1 gr Ketosäure wurde in 20 ml absolutem Aethanol gelöst und nach Zugabe von 0.5 ml konzentrierter Schwefelsäure während 6 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, und der ausgefallene weisse Niederschlag in Aether aufgenommen, mit Natriumbicarbonat ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und der Aether abgedampft. Der Rückstand wurde aus Aethanol/Wasser bis zum konstanten Schmelzpunkt von 127.0 - 127.5° C umkristallisiert.

Analyse des Aethylesters: Fp: 127.0 - 127.5° C.

3.801 mg Substanz ergaben 9.907 mg CO_2 und 1.603 mg H_2O

$C_{20}H_{15}O_3Cl$	Ber.	C 70.90 %	H 4.46 %
(338.78)	Gef.	C 71.13 %	H 4.72 %

2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäureaethylester:

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog.

Analyse des Aethylesters: Fp: 124.0 - 125.0° C.

3.783 mg Substanz ergaben 9.790 mg CO_2 und 1.495 mg H_2O

$C_{20}H_{15}O_3Cl$	Ber.	C 70.90 %	H 4.46 %
(338.78)	Gef.	C 70.62 %	H 4.42 %

b) Methylester

Die Darstellung und Aufarbeitung der Methylester erfolgte analog derjenigen der Aethylester.

2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäuremethylester:

Analyse des Methylesters: Fp: 134.0 - 135.0° C

4.038 mg Substanz ergaben 10.416 mg CO_2 und 1.477 mg H_2O

$C_{19}H_{13}O_3Cl$	Ber.	C 70.25 %	H 4.03 %
(324.75)	Gef.	C 70.39 %	H 4.09 %

2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäuremethylester:

Analyse des Methylesters: Fp: 157.0 - 158.0° C

3.813 mg Substanz ergaben 9.847 mg CO_2 und 1.367 mg H_2O

$C_{19}H_{13}O_3Cl$	Ber.	C 70.25 %	H 4.03 %
(324.75)	Gef.	C 70.47 %	H 4.01 %

5. Ringschluss-Versuche

a) 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon aus 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure

aa) mit Benzoylchlorid:

5.0 gr 2-(α-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure wurden in 10 ml Benzoylchlorid auf 120° C erhitzt. Tropfenweise wurden dann 0,6 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Nach zwei Stunden wurde abgekühlt und auf eine Lösung von 40 gr Aetznatron in 250 ml Wasser gegossen. Nach Stehen über Nacht wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Rohausbeute betrug 3.0 gr, was 63.8 % der Theorie entspricht. Der Schmelzpunkt betrug 173 - 178° C und stieg nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig auf 177 - 179° C.

bb) mit Phosphoroxychlorid in Nitrobenzol:

3.9 gr Ketosäure wurden in 40 ml Nitrobenzol gelöst und nach Zugabe von 20 ml Phosphoroxychlorid 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben, mit Natronlauge alkalisch gestellt, aufgekocht und heiss filtriert. Der Rückstand wurde in Eisessig aufgenommen und nach Kochen mit wenig Aktivkohle unter Zusatz von Wasser kristallisiert. Erhalten wurden 2.85 gr Rohprodukt vom Fp: 170 - 171° C, was einer Ausbeute von 70.3 % entspricht.

cc) mit Phosphorpentoxyd in Nitrobenzol:

15.0 gr Säure wurden in 300 gr Nitrobenzol gelöst und unter gutem Rühren auf 160° C erwärmt. In kleinen Portionen wurden darauf 30 gr Phosphorpentoxyd zugegeben, wobei ein Farbumschlag nach violett und später nach grün-schwarz beobachtet wurde. Bei einer Badtemperatur von 170° C wurde unter Feuchtigkeitsausschluss über Nacht weitergerührt, denn erkalten gelassen und der Kolbeninhalt auf Eis gegossen. Das Nitrobenzol wurde mit Dampf abgeblasen, die heisse Lösung mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gestellt und heiss filtriert. Der Rückstand wurde in Eisessig aufgenommen und aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Nach einmaligem Auskristallisieren wurden 11.3 gr rohes 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon vom Fp: 167 - 176° C erhalten, was 80.4 % der Theorie entspricht.

Zur Darstellung eines Analysenpräparates wurde rohes 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon einmal aus Eisessig/Wasser, dann dreimal aus Aceton/Wasser umkristallisiert, und am Hochvakuum sublimiert.

Das analysenreine Produkt bestand aus goldgelben Nadeln vom Fp: 188 - 190° C und ist löslich in Eisessig und Aceton und schlecht löslich in Aethanol.

Analyse:

3.597 mg Substanz ergaben 9.737 mg CO_2 und 1.066 mg H_2O

$C_{18}H_9O_2Cl$	Ber.	C 73.86 %	H 3.10 %	Cl 12.11 %
(292.71)	Gef.	C 73.87 %	H 3.32 %	Cl 12.04 %

b) 5-Chlor-1.2-benzanthrachinon aus 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure

Die Ringschlüsse wurden wie beim 8-Chlorderivat durchgeführt.

Erhalten wurden mit:

Benzoylchlorid	48.1 % Rohausbeute
Phosphoroxychlorid in Nitrobenzol	57.2 % "
Phosphorpentoxyd in Nitrobenzol	66.0 % "

Die Reinigung des Produktes erfolgte ebenfalls durch Umkristallisation aus Eisessig/Wasser und Aceton/Wasser und anschliessende Sublimation am Hochvacuum.

Erhalten wurden goldgelbe Nadeln vom Fp: 164 - 166° C, löslich in Eisessig, Aceton; wenig löslich in Aethanol.

Analyse:

3.824 mg Substanz ergaben 10.370 mg CO_2 und 1.114 mg H_2O

$C_{18}H_9O_2Cl$	Ber.	C 73.86 %	H 3.10 %	Cl 12.11 %
(292.71)	Gef.	C 74.02 %	H 3.26 %	Cl 12.13 %

6. Umsetzung der Chlorbenzanthrachinone zu den Aminobenzanthrachinonen

a) 8-Amino-1.2-benzanthrachinon

27.7 gr 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon wurden zusammen mit 5 gr Kupfer-(I)-chlorid und 150 ml konzentriertem wässerigem Ammoniak in einem Drehautoklaven während 18 Stunden auf 180 - 190° C erhitzt, wobei der Druck auf max. 35 Atm. stieg. Nach erfolgtem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze zerkleinert und mit Wasser gewaschen, bis das anfänglich tiefblaue Waschwasser farblos ablief. Der schwarze Rückstand wurde im Noll-Extraktionsapparat mit 500 ml Aethanol extrahiert, bis das anfänglich tiefrot gefärbte Extrakt farblos wurde. Die alkoholische Lösung wurde eingeengt und nach Zusatz von Wasser das Amin auskristallisiert. Erhalten wurden 16.3 gr vom Fp: 145 - 155° C, was einer Ausbeute von 63.0 % entspricht.

Zur Darstellung eines Analysenpräparates wurde wie folgt verfahren:

100 mg Amin wurden unter Zusatz von wenig Methanol in 50 ml konzentrierter Salzsäure kurz aufgekocht und vom Unlöslichen abfiltriert. Aus dem hellgelben Filtrat wurde das Amin mit wässerigem Ammoniak ausgefällt, abgenutscht, gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt betrug 157 - 159° C. Das so erhaltene Amin wurde nun in 25 ml Benzol gelöst und auf eine Säule von 5 gr Aluminiumoxyd aufgezogen. Mit Benzol wurde sehr wenig goldgelbes Produkt eluiert, das sich als Chlorbenzanthrachinon erwies. Die Hauptmenge konnte mit Aether-Essigester 1 : 1 eluiert werden. Das rote Eluat wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand aus Aethanol/Wasser umkristallisiert und das 8-Amino-1.2-benzanthrachinon vom Fp: 167 - 169°C zur Analyse gegeben.

Analyse:

3.700 mg Substanz ergaben 10.710 mg CO_2 und 1.426 mg H_2O
3.797 mg Substanz ergaben 0.17 ccm N_2 bei 727 mm und 24° C

$C_{18}H_{11}O_2N$	Ber.	C 79.11 %	H 4.06 %	N 5.13 %
(273.28)	Gef.	C 78.99 %	H 4.31 %	N 4.92 %

b) 5-Amino-1.2-benzanthrachinon

10 gr 5-Chlor-1.2-benzanthrachinon wurden mit 3 gr Kupfer-(I)-chlorid und 100 ml wässerigem konzentriertem Ammoniak umgesetzt. Die Reaktion und die Aufarbeitung erfolgte analog dem 8-Amino-1.2-benzanthrachinon. Nach einmaligem Umkristallisieren wurden 5.8 gr Amin vom Fp: 138 - 145° C erhalten, was einer Ausbeute von 62.0 % entspricht.

100 mg wurden durch Umfällen und Chromatographie wie unter 6 a) gereinigt. Der Schmelzpunkt betrug 149 - 151° C.

Analyse:

3.893 mg Substanz ergaben 11.325 mg CO_2 und 1.495 mg H_2O
3.963 mg Substanz ergaben 0.18 ccm N_2 bei 727 mm und 24° C

$C_{18}H_{11}O_2N$	Ber.	C 79.11 %	H 4.06 %	N 5.13 %
(273.28)	Gef.	C 79.33 %	H 4.30 %	N 4.99 %

B. Darstellung der Küpenfarbstoffe aus Aminobenzanthrachinonen

1. Acylaminobenzanthrachinone

Farbstoff Nr. 51: Aus Oxalylchlorid und 5-Amino-1.2-benzanthrachinon.

5.47 gr 5-Amino-1.2-benzanthrachinon (2/100 Mol) wurden in 100 ml o-Dichlorbenzol gelöst und unter Rühren bei 70° C 1.28 gr Oxalylchlorid zugegeben. Unter ständigem Rühren wurde auf 140° C erhitzt und während 5 Stunden bis zur Beendigung der anfänglich starken Salzsäureentwicklung weiter erhitzt. Nach Erkalten wurde vom ausgefallenen Farbstoff abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Das Produkt wurde getrocknet, gepulvert und gewogen.

Ausbeute: 4,3 gr = 71.8 % der Theorie.

Der erhaltene Farbstoff wurde fein zerrieben und unter gutem Rühren in kalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung wurde durch ein Glasfilternutsche filtriert und auf Eis gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumhypochlorit (ca. 3 % Chlorgehalt) während 20 Minuten aufgekocht. Das Filtrat wurde auf übliche Weise verpastet.

Farbe der Paste: hellbraun
Färbung: grünstichiges Gelb. Färbetemperatur 25 - 30° C.
Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4: dunkles Braun.
Küpenfarbe: braun.
Ziehvermögen: sehr gut.

Die folgenden Farbstoffe wurden analog dargestellt und gereinigt:

Farbstoff Nr. 52: Aus 5-Amino-1.2-benzanthrachinon und Terephthalsäuredichlorid.

Ausbeute: 83.2 % der Theorie.
Farbe der Paste: dunkles Gelbbraun.
Färbung: kräftiges Gelb. Färbetemperatur 25-30° C.
Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4: tief violett.
Küpenfarbe: dunkles Rotbraun.
Ziehvermögen: gut.

Farbstoff Nr. 81: Aus 8-Amino-1.2-benzanthrachinon und Oxalylchlorid.

Ausbeute: 68.2 % der Theorie.

Farbe der Paste: braun-orange.
Färbung: grünstichiges Gelb. Färbetemperatur 25 - 30° C.
Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4: dunkelbraun-violett.
Küpenfarbe: braun.
Ziehvermögen: sehr gut.

Farbstoff Nr. 82: Aus 8-Amino-1.2-benzanthrachinon und Terephthalsäuredichlorid.

Ausbeute: 70.3 % der Theorie.
Farbe der Paste: braun-orange.
Färbung: kräftiges Gelb. Färbetemperatur 25 - 30° C.
Lösungsfarbe in H_2SO_4: dunkelviolett.
Küpenfarbe: dunkelbraun.
Ziehvermögen: gut.

Farbstoff Nr. 84: Aus 8-Amino-1.2-benzanthrachinon und Cyanur-1.3.5-tribenzoyltrichlorid.

Ausbeute: 80.2 % der Theorie.
Farbe der Paste: gelbbraun.
Färbung: goldgelb. Färbetemperatur 25-30° C.
Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4: violett.
Küpenfarbe: dunkelbraun.
Ziehvermögen: gut.

Die Farbstoffe aus Cyanurchlorid und Aminobenzanthrachinon wurden wie folgt hergestellt:

Farbstoff Nr. 83: Aus 8-Amino-1.2-benzanthrachinon und Cyanurchlorid.

5.45 gr (1/50 Mol) Amin wurden in 125 gr frisch destilliertem Phenol erwärmt und bei 80° C 1.25 gr (1/150 Mol) Cyanurchlorid zugegeben. Dann wurde 3½ Stunden auf 125° C und weitere 2 Stunden auf 150° C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden - immer unter ständigem Rühren - 100 ml Pyridin eingerührt und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit weiteren 200 ml Aethanol verdünnt und der ausgefallene Farbstoff abgenutscht, gewaschen mit Aethanol und getrocknet.

Die Reinigung und Verpastung erfolgte analog den früher dargestellten Farbstoffen.

Ausbeute: 92.3 % der Theorie.
Farbe der Paste: dunkles Rotbraun.

Färbung: gelbbraun. Färbetemperatur: 50 - 60° C.
Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4: dunkelbraun.
Küpenfarbe: dunkelrot.
Ziehvermögen: gut.

Auf gleiche Weise wurde der Farbstoff Nr. 53 aus 5-Amino-1.2-benzanthrachinon und Cyanurchlorid hergestellt.

Ausbeute: 79.2 % der Theorie
Farbe der Paste: dunkelbraun.
Färbung: gelbbraun. Färbetemperatur: 50 - 60° C.
Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4: dunkelbraun.
Küpenfarbe: dunkelrot
Ziehvermögen: gut.

2. Anthrimide und Carbazole

a) Anthrimid aus 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon und β-Aminoanthrachinon

Ansatz: 1/100 Mol.
2.9 gr 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon
2.3 gr β-Aminoanthrachinon
0.9 gr calc. Soda
0.3 gr Kaliumacetat
0.1 gr Kupferpulver

wurden zusammen mit 70 ccm Nitrobenzol über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach erfolgtem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und das Nitrobenzol mit Dampf abgetrieben. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure 10 Minuten gekocht und nochmals abgenutscht, dann aus conc. Schwefelsäure umgefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden 3.8 gr brauner Farbstoff.

Ausbeute: 79 %
Färbung: sehr schwaches Rotbraun.
Färbetemperatur: 60° C
Küpenfarbe: tiefrot.
Ziehvermögen: sehr schlecht.

b) Carbazol aus 8-Amino- und 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon

Bildung des Dianthrimides:

1.85 gr (1/150 Mol) 8-Amino-1.2-benzanthrachinon und 1.94 gr (1/150 Mol) 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon wurden zusammen mit 0.6 gr wasserfreier Soda, 0.2 gr geschmolzenen Natriumacetat in 70 ml Nitrobenzol erhitzt und bei 170° C 0.1 gr Kupferstaub eingerührt. Dann wurde unter Rühren die Badtemperatur auf 220° C erhöht und während zwei Stunden auf dieser Temperatur belassen. Nach Erkalten wurde das Nitrobenzol mit Dampf abgeblasen, der Rückstand abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Nach erneutem Abnutschen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Erhalten wurden 3.25 gr braunes Dianthrimid, was einer Ausbeute von 94.7 % entspricht.

Bildung des Carbazols:

1.8 gr wasserfreies Aluminiumchlorid wurden zusammen mit 5 ml trockenem Pyridin auf 90° C erwärmt und darauf 1.5 gr des oben erhaltenen Dianthrimides zugegeben. Während einer Stunde wurde auf 130° C erwärmt. Nach erfolgtem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Der dunkelolivgrüne Rückstand wurde abgenutscht, in 100 ml Wasser und 20 ml Natriumhypochloritlösung während 20 Minuten gekocht. Der dunkelbraun gewordene Farbstoff wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Ausbeute: 81.0 % (bezogen auf Dianthrimid).
Färbung: schwaches trübes Khaki.
Färbetemperatur: 60° C.
Küpenfarbe: braun.
Ziehvermögen: schlecht.

Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium des technisch-chemischen Laboratoriums der ETH durchgeführt. Dem Leiter, Herrn Dr. J. Schneller, dipl. ing. chem. ETH, danke ich für seine zuverlässige und gewissenhafte Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die bisher unbekannten 5- und 8-Aminobenzanthrachinone wurden durch Friedel-Crafts'sche Reaktion aus 3-Chlorphthalsäureanhydrid und Naphthalin, Ringschluss zu den entsprechenden Chlorbenzanthrachinon und Umsetzung mit Ammoniak unter Druck hergestellt.

2. Das zur Friedel-Crafts'schen Reaktion verwendete 3-Chlorphthalsäureanhydrid wurde aus 3-Nitro-o-xylol durch Reduktion zum Xylidin, Reaktion nach Sandmeyer zum Chlorxylol und Oxydation desselben zur Chlorphthalsäure erhalten.

3. Die Reaktion von 3-Chlorphthalsäureanhydrid mit Naphthalin nach Friedel-Crafts ergab 2-(α-Naphthoyl)- und 2-(β-Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäure zu ungefähr gleichen Teilen. Die 2-(α-Naphthoyl)- und die 2-(β-Naphthoyl)-6-chlorbenzoesäure konnten nicht isoliert werden.

4. Die Konstitution der beiden 2-(Naphthoyl)-3-chlorbenzoesäuren wurde durch Abbau bewiesen und deren Aethyl- und Methylester dargestellt.

5. Der Ringschluss der Naphthoylchlorbenzoesäuren zu den entsprechenden Chlorbenzanthrachinonen wurde mit Benzoylchlorid, Phosphoroxychlorid in Nitrobenzol und mit Phosphorpentoxyd in Nitrobenzol durchgeführt.

6. Aus 5- und 8-Amino-1.2-benzanthrachinonen hergestellte Acylamino-1.2-benzanthrachinone erwiesen sich als Küpenfarbstoffe von gelber bis braungelber Nuance mit gutem bis sehr gutem Ziehvermögen. Die Resultate der coloristischen Prüfung liegen zur Zeit noch nicht vor.

7. Das Anthrimid aus 8-Chlor-1.2-benzanthrachinon und β-Aminoanthrachinon, sowie das Carbazol aus 8-Chlor- und 8-Amino-1.2-benzanthrachinon wiesen schlechte färberische Eigenschaften auf.

Lebenslauf

Ich wurde am 5. Januar 1928 in Erlenbach/ZH geboren, wo ich die Primarschule besuchte. Nach Absolvierung des kant. Realgymnasiums in Zürich bestand ich 1946 die Maturitätsprüfung Typus B. Anschliessend begann ich das Studium an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und erwarb im Frühjahr 1952 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seit Herbst 1952 arbeitete ich am Laboratorium für organ. -technische Chemie, wo ich im Herbst 1954 die vorliegende Promotionsarbeit begann. Seit Frühjahr 1954 war ich auch als Praktikumsassistent unter Herrn Prof. Dr. H. Hopff tätig.

Zürich, Juni 1957 Alwin Gossweiler