106. Darstellung einiger substituierter Triphthaloyl-benzole als Ausgangsmaterialien für grüne Küpenfarbstoffe

von H. E. Fierz-David, L. Blangey und W. von Kranniehfeldt.

(21. III. 47.)

Theoretischer Teil.

Allgemeines.

Im Jahre 1916 beobachteten erstmals *Villiger* und *H. v. Krannichfeldt* bei der B.A.S.F. im Rückstand der Destillation von 1,4-Naphthochinon mit überhitztem Wasserdampf schöne, glänzende, schwarzgrüne Krystalle, welche sich verküpen liessen und daher die Vermutung nahelegten, dass hier ein Kondensationsprodukt des Naphthochinons vorliege.

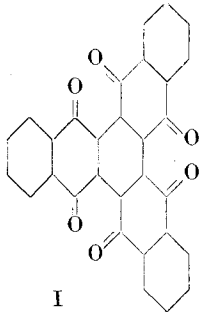
Versuche ergaben, dass beim Erhitzen von 1,4-Naphthochinon mit Wasser auf etwa 120° ein gelbes, beim Erhitzen auf 150° ein grünes Kondensationsprodukt in beträchtlicher Menge erhalten wird. Das grüne Kondensationsprodukt liess sich durch alkalische Reduktionsmittel weiter reduzieren und lieferte dabei eine gelbe Küpe, aus welcher sowohl pflanzliche als auch tierische Fasern grün angefärbt wurden.

Im weiteren wurde gefunden, dass das gelbe Kondensationsprodukt auch durch Erhitzen mit wässerigem Phenol oder Alkohol erhalten wird und sich durch saure oder neutrale Reduktionsmittel in den grünen Farbstoff überführen lässt, welcher seinerseits durch Oxydation mit Salpetersäure in den gelben Körper zurückverwandelt wird.

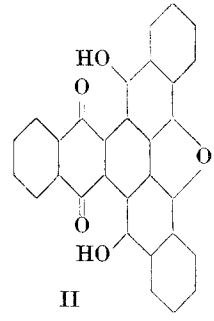
Bei der Herstellung des gelben Kondensationsproduktes wird als Nebenprodukt Naphthohydrochinon gebildet, das bei höherer Temperatur als Reduktionsmittel wirkt und somit die direkte Herstellung des grünen Farbstoffs gestattet. — Sowohl das gelbe als auch das grüne Produkt sind in Wasser und tiefsiedenden Lösungsmitteln unlöslich und selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln schwerlöslich.

Diese Beobachtungen wurden von der B.A.S.F. in den drei Patenten D.R.P. 350738, 353221 und 367689 im Jahre 1917 veröffentlicht. Über die mutmassliche Konstitution dieser Kondensationsprodukte ist in den Patenten nichts erwähnt, jedoch führten in den Jahren 1916/17 *L. Blangey*, *Braren* und *Weichselfelder* Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung durch und machten schon damals die dreifache Molekulargrösse und die Konstitution des Triphthaloyl-benzols wahrscheinlich.

Ihre Vermutungen wurden dann in den Jahren 1920/21 durch die Arbeiten von *A. Lüttringhaus* und *B. Frick*[1]) bei der B.A.S.F. weitgehend bestätigt, welche für den gelben Körper die Konstitution des Triphthaloyl-benzols (I) und für den grünen Farbstoff diejenige des Anhydro-chinhydrons des Triphthaloyl-benzols (II) festlegten.

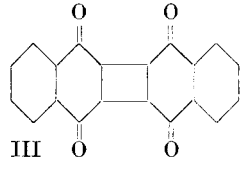


I



II

Oben genannte Feststellungen wurden jedoch erst im Jahre 1938 publiziert, veranlasst durch eine Veröffentlichung von *R. Pummerer* und Mitarbeitern[2]), welche als Konstitution des gelben Körpers irrtümlicherweise die dimere Form des Dinaphthylen-dichinons (III) angenommen hatten.



III

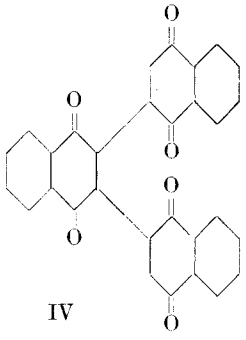
Die Arbeiten von *A. Lüttringhaus* (1920/21), zusammen mit denjenigen von *R. Pummerer* und Mitarbeitern[3]) (1937–39) brachten dann endgültig Klarheit in den Reaktionsmechanismus der Kondensation von 1,4-Naphthochinon.

A. Triphthaloyl-benzol.

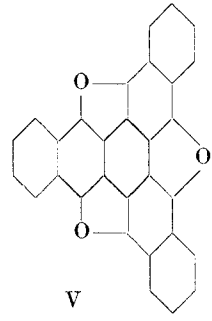
R. Scholl, L. Wanka und *H. Dehnert*[4]) beschrieben erstmals unter dem Namen „Triphthaloyl-benzol" eine gelbe Substanz, welche sie durch Erhitzen von 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon mit Kupferpulver in minimaler Ausbeute erhalten hatten. Dieser „*Scholl*'sche Körper" liefert jedoch bei der reduzierenden Acetylierung, im Gegensatz zu Triphthaloyl-benzol, welches befähigt ist, sechs Wasserstoffatome aufzunehmen, ein Leuko-tetra-acetat. Die beiden Substanzen

[1]) B. **70**, 2281 (1937); **71**, 2569 (1938); **72**, 1623 (1939).
[2]) B. **70**, 2281 (1937).
[3]) B. **70**, 2281 (1937); **71**, 2569 (1938); **72**, 1623 (1939).
[4]) B. **69**, 2433 (1936).

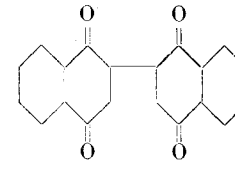
sind also nicht identisch, und *R. Pummerer* und Mitarbeiter[1]) nehmen für den „*Scholl*'schen Körper" die Konstitution eines 2,3-Bis-2-naphthochinonyl-naphthochinons (IV) als wahrscheinlich an.



IV



V



VI

Zwei weitere, dem Triphthaloyl-benzol ähnliche Verbindungen, das Dioxy-dioxydo-trinaphthylen und das Trioxydo-trinaphthylen (V) wurden von *H. Erdtmann*[2]) durch Kondensation von 1,4-Naphthochinon und 1,4-Naphthohydrochinon mit Schwefelsäure erhalten. Nach *G. Riegelbauer*[3]) kann die Trioxydo-Verbindung auch aus 1,4-Naphthochinon durch Kondensation mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol dargestellt werden, wie dies gleichzeitig von *Ch. Marschalk*[4]) in Nitrobenzol beschrieben wurde.

Die Bildung von Triphthaloyl-benzol aus 1,4-Naphthochinon erfolgt nach Art einer *Diels-Alder*'schen Diensynthese. Den Beweis hierfür bildet die Tatsache, dass einerseits das in diesem Falle als Zwischenprodukt zu erwartende 2,2'-Dinaphthyl-dichinon-(1,4,1',4') (VI) bei der Herstellung des grünen Farbstoffs von *Lüttringhaus* und *Frick*[5]) isoliert werden konnte, und ihnen andererseits die Herstellung des grünen Küpenfarbstoffs aus Dinaphthyl-dichinon und 1,4-Naphthohydrochinon gelang. Ferner zeigten *R. Pummerer* und Mitarbeiter[5]), dass Triphthaloyl-benzol durch Kondensation von Dinaphthyl-dichinon mit 1,4-Naphthochinon entsteht. Die Kondensation von 1,4-Naphthochinon allein kann auch so geleitet werden, dass fast ausschliesslich Dinaphthyl-dichinon in guter Ausbeute entsteht[5]).

Auffallend ist die ausserordentliche Beständigkeit des Triphthaloyl-benzols gegen saure Oxydationsmittel, und der Abbau zu Mellithsäure gelingt nur unter sehr energischen Bedingungen. Unter der Einwirkung von Ätzalkalien (besonders auf die Leukoverbindung) erfolgt dagegen leicht eine Aufspaltung des zentralen Benzolkernes zu einem roten Zwischenprodukt, welches durch Oxydation mit Salpetersäure in Phthalsäure übergeht[1]).

[1]) B. **71**, 2570 (1938).
[2]) Proc. Roy. Soc. London **143**, 231 (1933).
[3]) Diss. Erlangen 1938.
[4]) Bl. [5] **5**, 304 (1938).
[5]) B. **72**, 1624, 1627 (1939).

Wie bereits erwähnt, lässt sich Triphthaloyl-benzol sehr leicht durch Erhitzen von 1,4-Naphthochinon[1]) in den verschiedensten Lösungsmitteln herstellen, wobei allerdings die Ausbeuten meist mässig sind. Es bildet sich stets eine grössere Menge gefärbter Nebenprodukte, deren Abtrennung jedoch infolge der Schwerlöslichkeit des Triphthaloyl-benzols keine Schwierigkeit bereitet. Bei der Kondensation in Pyridin, Nitrobenzol, Alkohol usw. wird immer das gelbe Triphthaloyl-benzol erhalten, das allerdings bei allzulangem Erwärmen durch geringe Mengen des grünen Anhydro-chinhydrons verunreinigt sein kann. Dieses lässt sich durch Erwärmen mit Salpetersäure leicht zu Triphthaloyl-benzol oxydieren, wobei gleichzeitig noch vorhandene Verunreinigungen oxydativ entfernt werden.

Als beste Darstellungsmethode[2]) erwies sich die Kondensation in Nitrobenzol mit Pyridin und Eisessig, bei der Triphthaloyl-benzol in einer Ausbeute von 60% erhalten wird. In Pyridin, Alkohol oder Phenol beträgt die Ausbeute rund 40%[3]). Wie unsere Versuche zeigten, lassen sich die bei der katalytischen Herstellung von 1,4-Naphthochinon aus Naphthalin[1]) anfallenden Gemische von Chinon, Phthalsäure-anhydrid und Naphthalin glatt zu Triphthaloyl-benzol kondensieren. Durch vorherige Abtrennung des Phthalsäure-anhydrids lässt sich die Ausbeute verbessern.

Triphthaloyl-benzol zersetzt sich allmählich oberhalb 400° ohne zu schmelzen, wogegen das Dinaphthyl-dichinon bereits bei 270°—280° eine relativ scharfe Zersetzung erleidet.

B. Die direkte Einführung einiger Substituenten in das Triphthaloyl-benzol.

1. Bromierung und Chlorierung.

In Analogie zum Anthrachinon ist bei der Halogenierung des Triphthaloyl-benzols eine Substitution der zum Carbonyl α-ständigen Wasserstoffatome zu erwarten.

Lässt man bei Temperaturen zwischen 60° und 70° drei Molekel Brom auf das in konz. Schwefelsäure gelöste Triphthaloyl-benzol einwirken, so erhält man ein Bromderivat des grünen Anhydro-chinhydrons, das jedoch, nach der Oxydation mit Salpetersäure, nicht einheitlich das Tribromderivat darstellt. Bei Verwendung eines Überschusses an Brom lässt sich wohl ein höherbromiertes, jedoch

[1]) Über die Herstellung von 1,4-Naphthochinon siehe *Fierz, Blangey* und *W. von Krannichfeldt*, Helv. **30**, 237 (1947).

[2]) Die Herstellung nach D.R.P. 350 738 und diejenige des grünen Küpenfarbstoffs nach D.R.P. 353 221 durch Erhitzen von 1,4-Naphthochinon mit Wasser auf 120° bzw. 170° wurde von uns nicht durchgeführt, da einerseits das Arbeiten im Drehautoklaven grosse Substanzmengen erfordert und andererseits die Reinigung des Rohproduktes bei dieser Arbeitsweise umständlich und zeitraubend ist.

[3]) Bei allen Kondensationen sind die Ausbeuten in Gewichtsprozenten angegeben, da keine stöchiometrisch genaue Gleichung vorliegt.

ebenfalls nicht einheitlich hexabromiertes Derivat isolieren. Wir versuchten daher durch Ausschaltung der reduzierenden Wirkung des Bromwasserstoffs, indem wir die zur Reoxydation notwendige Menge Braunstein und etwas Jod zusetzten, zu einem besseren Resultat zu gelangen. Der Versuch schlug jedoch fehl. — In Nitrobenzol tritt auch unter Zusatz von Jod keine Bromierung ein.

Die Chlorierung mit Jod als Katalysator findet erst bei 120—130° statt, wobei sich hier das gleiche Bild wie bei den Bromderivaten zeigt, mit dem Unterschied, dass keine Reduktion zum Anhydrochinhydron stattfindet.

Falls nötig, erfolgte die Reduktion zu den entsprechenden Küpenfarbstoffen in konz. Schwefelsäure mit Zinkstaub.

Färberische Eigenschaften: Gegenüber dem unsubstituierten Produkt nimmt die Affinität zur Faser mit steigendem Halogengehalt zu, wobei die Farbstoffe besonders gegenüber animalischen Fasern eine gute Affinität zeigen. Gleichzeitig wird die Nuance etwas gegen Gelb verschoben. Das „Trichlor-", „Hexachlor-" und „Tribromderivat" sind im Vergleich zum bekannten grünen Farbstoff nicht farbkräftiger, dagegen färbt das Anhydro-chinhydron des „Hexabrom-triphthaloyl-benzols" wesentlich stärker und erschöpft das Bad auch ohne Salzzusatz vollständig.

Der in der Anthrachinonreihe mögliche Ersatz von Halogenatomen gegen Arylamino gelingt im vorliegenden Falle nicht.

2. Sulfurierung.

Triphthaloyl-benzol lässt sich ausserordentlich leicht sulfurieren. Beim Eintragen in 20-proz. Oleum bei Zimmertemperatur wird das Produkt bereits nach kurzer Zeit grösstenteils wasserlöslich. Die Sulfuration bei 30° liefert jedoch ein uneinheitliches Produkt, dessen Analyse auf etwa zwei Sulfogruppen schliessen lässt. Bei einer Sulfurationstemperatur von 80° konnten wir die Trisulfosäure des grünen Anhydro-chinhydrons in Form ihres Natriumsalzes isolieren. Die Reduktion fand während der Reaktion durch schweflige Säure statt, welche wahrscheinlich bereits von Anfang an in dem verwendeten Oleum gelöst war. — Die Säure färbt auf Wolle ein schönes, etwas gelbstichiges Grün.

C. Kondensation substituierter 1,4-Naphthochinone zu den entsprechenden Triphthaloyl-benzolen.

Zur Darstellung substituierter Triphthaloyl-benzole benützten wir allgemein die für die Kondensation von 1,4-Napthochinon geeigneten Methoden, deren beste für jedes einzelne Chinon gesondert ermittelt werden musste. Von den hergestellten Chinonen waren nur die Hälfte befähigt, eine Kondensation einzugehen.

Allgemein kann gesagt werden, dass 1,4-Naphthochinone mit Substituenten neutralen Charakters ohne weiteres zur Kondensation geeignet sind, wogegen saure Substituenten dieselbe verhindern bzw. in eine andere Richtung lenken. So liefert

die Kondensation von 5-Oxy-, 6-Oxy- und 5,8 Dioxy-1,4-naphthochinon sowie diejenige der 1,4-Naphthochinonsulfosäure-6 dunkelgefärbte, komplexe Produkte, die wir nicht näher untersuchten. Als Ausnahme gehört noch das 5-Methoxy-1,4-naphthochinon zu dieser Gruppe, dessen Kondensationsprodukt ebenfalls kein Derivat des Triphthaloyl-benzols darstellt. Der relativ tiefe Schmelzpunkt von 210° deutet auf eine niedrigermolekulare Verbindung hin.

Die Stellung des Substituenten zum Chinoncarbonyl scheint die Kondensation in dem Sinne zu beeinflussen, dass α-ständige Substituenten diese erleichtern oder aber ohne Einfluss sind, wogegen β-ständige Substituenten die Kondensation verzögern.

Die meisten Derivate zeigen die charakteristischen Eigenschaften des unsubstituierten Triphthaloyl-benzols und nur im Falle der beiden isomeren α- und β-Triacetamino-triphthaloyl-benzole[1]) bereitete uns die Frage der Molekelgrösse Schwierigkeiten. Die Löslichkeit in Campher genügt zur Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* nicht, doch kann durch Abbau zu Triphthaloyl-benzol ein eindeutiger Beweis erbracht werden, so dass die mögliche dimere Form eines substituierten Dinaphthyl-dichinons ausser Betracht fällt.

Die Reduktion zu den gesuchten grünen Küpenfarbstoffen erfolgte in bekannter Weise mit Zinkstaub in konz. Schwefelsäure, wobei jedoch nur im Falle des β-Trimethoxy-triphthaloyl-benzols ein interessanter, neuer Farbstoff isoliert werden konnte.

Die Analyse seines Acetylderivates zeigt das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen und damit die Übereinstimmung der Konstitution mit derjenigen des grünen, unsubstituierten Anhydro-chinhydrons. Bei den Halogenderivaten scheint uns die Analogie ausser Frage zu stehen. Unklar sind die Verhältnisse einzig bei der Reduktion des α- und β-Triacetamino-triphthaloyl-benzols, wo es uns nicht gelang, die Konstitution der Reduktionsprodukte festzulegen. Diese zeigen trotz der Einführung eines Auxochroms gegenüber dem unsubstituierten Küpenfarbstoff nicht die zu erwartende Farbstärke. Wir vermuten, dass der Grund hierfür in einer geringen Neigung zur Bildung des Furanringes zu suchen ist, und das Reduktionsprodukt demzufolge vier Hydroxylgruppen enthält.

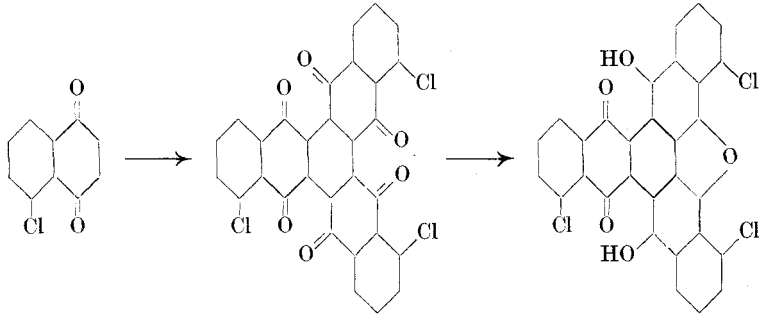
1. α-Trichlor-triphthaloyl-benzol.

Die Kondensation[2]) in Wasser, Alkohol oder Phenol gelingt hier nicht mehr, und einzig Pyridin als Kondensations- und gleichzeitig

[1]) Wir bezeichnen substituierte Triphthaloyl-benzole, bei denen sich die Substituenten in α- oder β-Stellung zum Carbonyl befinden, als α- bzw. β-Derivate.

[2]) Wie leicht ersichtlich ist, sind bei der Kondensation monosubstituierter 1,4-Naphthochinone zwei isomere Kondensationsprodukte zu erwarten, deren Trennung wir jedoch nicht untersuchten. Wir benützen für alle trisubstituierten Triphthaloyl-benzole einheitlich obige Formulierung.

als Lösungsmittel führt zum Ziele. Kondensiert man 5-Chlor-1,4-naphthochinon in Nitrobenzol mit wenig Pyridin und Eisessig, so sinkt die Ausbeute um mehr als die Hälfte. Die Verbindung krystallisiert aus Nitrobenzol in hellgelben Prismen.



Die Reduktion mit Zinkstaub in konz. Schwefelsäure führt zum grünen Farbstoff, der aus orangegelber Küpe auf Wolle und Baumwolle ein gelbstichiges Grün färbt.

2. α, α'-Hexachlor-triphthaloyl-benzol.

5,8-Dichlor-1,4-naphthochinon kondensiert sich am leichtesten in Nitrobenzol mit Pyridin und Eisessig, wobei das Kondensationsprodukt direkt in Form hellgelber Nädelchen erhalten wird. — Der ebenfalls gelbstichige, grüne Küpenfarbstoff zieht auf Wolle und Baumwolle ausgezeichnet, doch reoxydiert sich die Leukoverbindung an der Luft nur schwer.

3. α-Triacetamino-triphthaloyl-benzol.

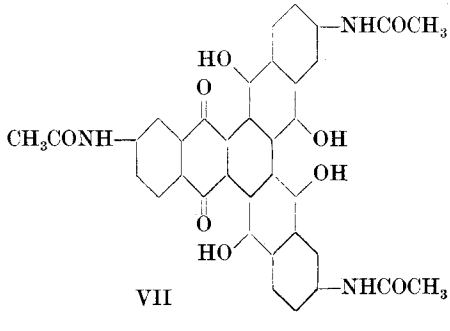
Charakteristisch für das 5-Acetamino-1,4-naphthochinon ist die Leichtigkeit, mit der in Nitrobenzol die Bildung des α-Triacetamino-triphthaloyl-benzols durch Pyridin und Eisessig in guter Ausbeute erfolgt. In Pyridin allein beträgt die Ausbeute nur etwa die Hälfte. Die gleiche Verbindung wird auch unter Bedingungen erhalten, bei denen aus 1,4-Naphthochinon das 2,2'-Dinaphthyl-dichinon entsteht. Die Frage der Molekelgrösse kann durch Abbau zu Triphthaloyl-benzol entschieden werden. Durch Verdünnen der konzentriert schwefelsauren Lösung des orangegelben α-Triacetamino-triphthaloyl-benzols gelangt man zum violettroten α-Triamino-Derivat, das durch Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Verkochen mit Alkohol eine hellgelbe Substanz liefert, welche alle Eigenschaften des Triphthaloyl-benzols zeigt.

Die Reduktion muss hier in 70-proz. Schwefelsäure erfolgen, da in konz. Schwefelsäure bereits in der Kälte Sulfogruppen eintreten. Über eine schmutziggrüne Zwischenstufe wird als Endprodukt der Reduktion ein blassgelber Leukokörper erhalten, der sich an der

Luft zu einem dunkelbraunen Reduktionsprodukt des Triacetamino-triphthaloyl-benzols oxydiert, das Textilfasern aus gelber Küpe in braungelben Tönen anfärbt. Wir sind nicht in der Lage, über die Konstitution dieses Körpers etwas Bestimmtes auszusagen. Durch Umsetzung mit o-Chlorbenzoylchlorid werden Gemische verschieden hoch chlorbenzoylierter Produkte erhalten, wobei die Analyse der Hauptfraktion auf vier Hydroxylgruppen schliessen lässt. Auf jeden Fall scheint uns eine Analogie mit dem unsubstituierten Anhydrochinhydron ausser Frage zu stehen.

4. β-Triacetamino-triphthaloyl-benzol.

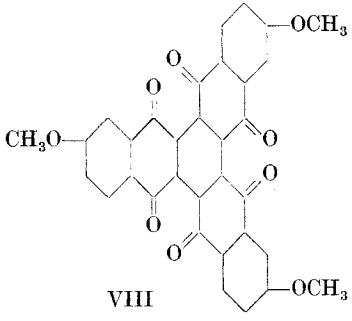
Im Gegensatz zu dem in der α-Stellung substituierten 5-Acetamino-1,4-naphthochinon erfolgt die Kondensation beim 7-Acetamino-1,4-naphthochinon bedeutend langsamer und weniger eindeutig. Die Kondensationsdauer steigt von einer auf acht Stunden an. Die Ergebnisse mehrerer Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen: Unter milden Bedingungen (Alkohol, Chinolin und Eisessig, Temperatur 60°) wird das gelbe β-Triacetamino-triphthaloyl-benzol, und unter energischeren Bedingungen (Kochen in Pyridin, Temperatur 115°) ein dunkelolivgrünes Kondensationsprodukt erhalten. Letzteres stellt ein Gemisch von β-Triacetamino-triphthaloyl-benzol und einem Reduktionsprodukt desselben dar und verwandelt sich durch Oxydation mit Salpetersäure einheitlich in β-Triacetamino-triphthaloyl-benzol. Je nach der Kondensationsdauer entsteht eine mehr oder weniger grosse Menge des dunklen Produktes. Nach acht Stunden zeigt das Reaktionsprodukt eine dunkelolivgrüne Farbe und färbt Textilmaterialien kräftig gelbbraun. Verdoppelt man die Kondensationsdauer, so wird nach der Heissextraktion des jetzt schwarzgrünbraunen Rohproduktes mit o-Dichlorbenzol eine dunkelgefärbte, auch in hochsiedenden Lösungsmitteln fast unlösliche Substanz erhalten, die Wolle und Baumwolle kräftig dunkelbraun anfärbt. Die Analyse erlaubt keine Entscheidung, ob das Chinhydron oder ein Reduktionsprodukt mit vier Hydroxylgruppen (VII) vorliegt. Wie beim α-Isomeren liefert die Chlorbenzoylierung auch hier keinen Aufschluss.



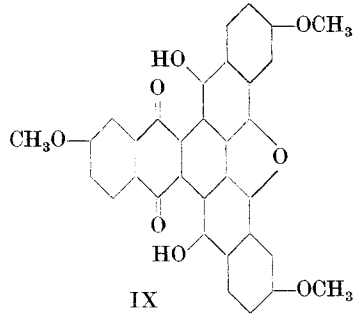
VII

Das durch Reduktion von β-Triacetamino-triphthaloyl-benzol in 70-proz. Schwefelsäure erhaltene Produkt zeigt die gleichen Eigenschaften wie das vorstehend beschriebene und dürfte mit diesem identisch sein. Zur Bestimmung der Molekulargrösse des gelben Kondensationsproduktes gingen wir gleich wie beim α-Isomeren vor. Die Verseifung zum roten β-Triamino-triphthaloyl-benzol durch Verdünnen der konzentriert schwefelsauren Lösung gelingt hier sehr leicht, wogegen sich das dunkle Reduktionsprodukt so nicht verseifen lässt.

5. β-Trimethoxy-triphthaloyl-benzol.



VIII



IX

Durch 10-stündiges Kochen von 7-Methoxy-1,4-naphthochinon in Pyridin, unter Durchsaugen von Luft, bildet sich β-Trimethoxy-triphthaloyl-benzol (VIII) in Form hellgelber, mikroskopischer Nädelchen, die erst oberhalb 360° schmelzen.

Wird die Kondensationsdauer auf 15 Stunden ausgedehnt und gleichzeitig das Durchsaugen von Luft unterlassen, so entstehen kräftig grün gefärbte Nädelchen des Anhydro-chinhydrons des gelben Körpers (IX), welche durch Oxydation mit Salpetersäure in diesen zurückverwandelt werden. Die Analyse des violetten Acetates zeigt das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen in der Molekel an, so dass demzufolge dem grünen Farbstoff die gleiche Konstitution wie diejenige des unsubstituierten, grünen Anhydro-chinhydrons zukommt.

Das grüne Anhydro-chinhydron kann auch durch Reduktion von β-Trimethoxy-triphthaloyl-benzol erhalten werden, doch geht die Reduktion wie beim α-Triacetamino-triphthaloyl-benzol sehr leicht bis zum Leukokörper weiter.

Färberische Eigenschaften.

Das Produkt färbt ein farbstarkes, schönes Gelbolive von guter Lichtechtheit, wobei allerdings die Sodakoch- und Chlor-

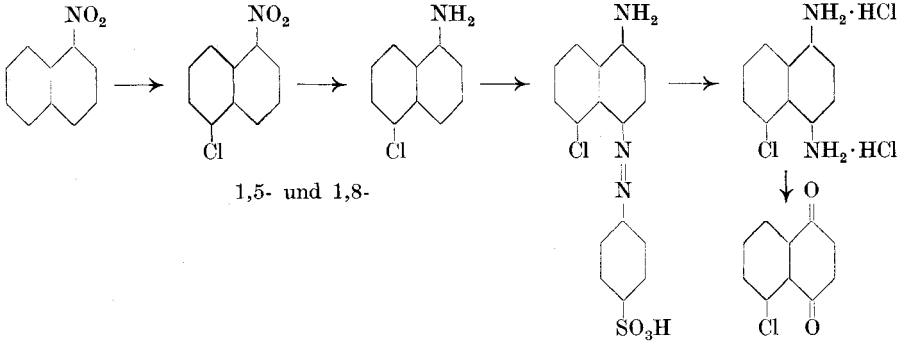
echtheit zu wünschen übrig lassen. Der Farbstoff kann auf Wolle und Baumwolle gefärbt werden.

D. Herstellung einiger substituierter 1,4-Naphthochinone.

Mit Ausnahme des 7-Methoxy-1,4-naphthochinons, das in der Literatur noch nicht beschrieben ist, handelt es sich bei den von uns dargestellten Substanzen um bekannte Chinone. In einigen Fällen sahen wir uns genötigt, neue, präparativ brauchbare Darstellungsmethoden auszuarbeiten. Besonders die letzte Stufe, die Oxydation zum Chinon, bereitet indessen oft erhebliche Schwierigkeiten, und die Ausbeuten sind in den meisten Fällen als mässig zu bezeichnen.

1. 5-Chlor-1,4-naphthochinon.

Die von *K. Fries* und *E. Köhler*[1]) beschriebene Herstellungsweise schien uns wenig versprechend, weshalb wir wie folgt vorgingen:



Da das durch Chlorierung von 1-Nitronaphthalin nach D.R.P. 99758[2]) erhaltene Gemisch der beiden isomeren 5- und 8-Chlor-1-nitronaphthaline schliesslich dasselbe Chinon liefert, führten wir die ganze Reaktionsfolge mit dem Isomerengemisch durch. Die Oxydation mit Eisen(III)-chlorid erfolgt direkt in der Reduktionslösung, um Verluste bei der Isolierung des unbeständigen Diaminhydrochlorids zu vermeiden. Ausbeute:[3]) 25—30%, berechnet auf Chlornaphthylamin.

Bei der direkten Oxydation von 5- und 8-Chlor-1-naphthylamin oder auch 1-Chlornaphthalin mit Chromsäure wurden nur Spuren des gesuchten Chinons erhalten.

---

[1]) B. **57**, 504 (1925).

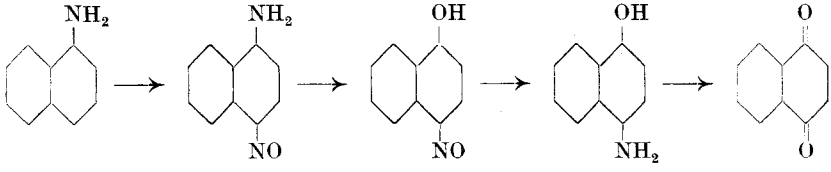
[2]) *A. G. für Anilin-Fabrikation* (1897), Frdl. **5**, 160, vgl. auch *F. Ullmann* und *F. Consonno*, B. **35**, 2804 (1902).

[3]) Wie wir später bei der Kupplung des 5,8-Dichlor-1-naphthylamins mit Sulfanilsäure feststellten, findet dort die Kupplung in o-Stellung statt. Da jedoch das Chloratom in 8-Stellung hierfür nicht verantwortlich sein kann, ist im vorliegenden Falle die schlechte Chinonausbeute unter Umständen darauf zurückzuführen, dass nur das 8-Chlor-1-naphthylamin zur Kupplung in p-Stellung befähigt ist. — Das bei der Oxydation des Gemisches ebenfalls zu erwartende 5-Chlor-1,2-naphthochinon haben wir nicht beobachtet.

2. 5,8-Dichlor-1,4-naphthochinon.

Wir versuchten zuerst analog dem oben beschrittenen Weg zum Ziele zu gelangen, stellten jedoch fest, dass die Kupplung des 5,8-Dichlor-1-naphthylamins mit Sulfanilsäure in o-Stellung zur Aminogruppe erfolgt und infolgedessen durch Reduktion des Farbstoffs das o-Diamin[1]), und daraus das bisher nicht bekannte 5,8-Dichlor-1,2-naphthochinon[2]) erhalten wird, das in roten Nadeln vom Smp. 196—198° sublimiert. Hierfür dürfte der Einfluss der beiden Chloratome verantwortlich sein.

Ebenso scheiterte eine für 1,4-Naphthochinon recht gut brauchbare Methode:



Bei der Nitrosierung des 5,8-Dichlor-1-naphthylamins in konz. Schwefelsäure nach *L. Blangey*[3]) verhindern die beiden Chloratome unter den gewählten Bedingungen den Eintritt der Nitrosogruppe, so dass ausschliesslich die oxydierende Wirkung der salpetrigen Säure zum Ausdruck kommt, und demzufolge ein Tetrachlor-naphthidin[4]) entsteht. Welches der beiden möglichen Isomeren vorliegt, haben wir nicht näher untersucht.

Die direkte Oxydation von 5,8-Dichlor-1-naphthylamin gelingt auch hier nicht.

Wir griffen daher auf die alte Methode von *Guareschi*[5]) zurück, der das Chinon durch Oxydation von 1,4-Dichlornaphthalin mit Chromsäure darstellte. Für die Darstellung des 1,4-Dichlornaphthalins aus Naphthionsäure folgten wir der Arbeitsweise von *G. B. Silbermann* und Mitarbeitern[6]) sowie derjenigen von *P. Ferrero* und *G. Bolliger*[7]). Die Oxydation zum Chinon gelingt am besten nach *H. Meyer*[8]). Hellgelbe Nädelchen, Smp. 173—174°. Ausbeute: 25%.

3. 7-Acetamino-1,4-naphthochinon.

Dieses wird nach D.R.P. 506442 der *I. G. Farbenindustrie AG.*[9]) aus Acetaminonaphthol-2,8 durch Oxydation mit Chromsäure in guter Ausbeute erhalten. Hierzu wurde folgende Reaktionsfolge ausgearbeitet:

---

[1]) Kondensationsprodukt mit Phenanthrenchinon: Aus Chloroform gelbe Plättchen, Smp. 266°.

18,79 mg Subst. gaben 1,18 cm³ N_2 (21°, 733 mm)
$C_{24}H_{12}N_2Cl_2$ Ber. N 7,02 Gef. N 7,03%

[2]) 12,15 mg Subst. gaben 23,56 mg CO_2 und 1,96 mg H_2O
$C_{10}H_4O_2Cl_2$ Ber. C 52,90 H 1,78%
Gef. „ 52,92 „ 1,81%

[3]) Helv. **21**, 1579 (1938).

[4]) Aus Benzol-Petroläther hellgelbe Flocken. Färbt sich ab ca. 190° unter leichtem Sintern allmählich dunkel, ohne bis 350° zu schmelzen.

20,36 mg Subst. gaben 42,56 mg CO_2 und 5,04 mg H_2O
15,98 mg Subst. gaben 21,52 mg AgCl
$C_{20}H_{12}N_2Cl_4$ Ber. C 56,90 H 2,78 Cl 33,60%
Gef. „ 57,04 „ 2,77 „ 33,31%

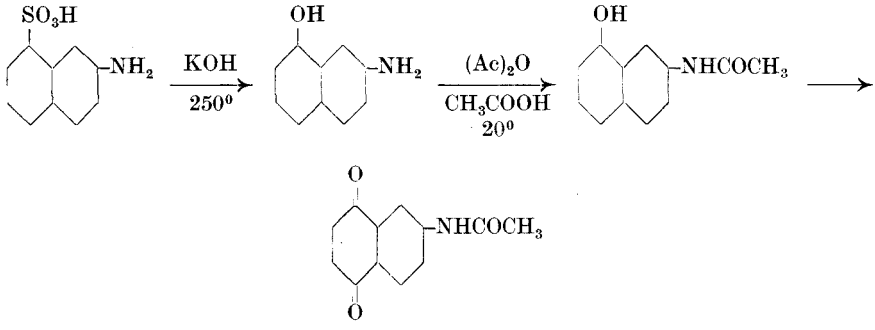
[5]) B. **19**, 1155 (1886).

[6]) C. **1937**, I, 4786 (russ. Original).

[7]) Helv. **11**, 1145 (1928).

[8]) M. **36**, 728 (1915).

[9]) D.R.P. 506 442 (1930), Frdl. **17**, 677.



4. 5-Acetamino-1,4-naphthochinon.

Die von *Græbe* und *Öser*[1]) angegebene, nicht sehr durchsichtige Bildungsweise dieses Chinons aus 1,8-Dinitronaphthalin konnte von uns nicht reproduziert werden.

Nach unseren Versuchen lässt sich 5-Acetamino-1,4-naphthochinon unter geeigneten Bedingungen ebenfalls nach D.R.P. 506442[2]) aus Acetaminonaphthol-1,5 in befriedigender Ausbeute herstellen. Das Ausgangsmaterial wurde durch Monoacetylierung von technischem Aminonaphthol-1,5 erhalten.

Unser Produkt, das in orangegelben Nädelchen krystallisiert, zeigt gegenüber den von *Græbe* und *Öser* beschriebenen gelben Plättchen einen um rund 10° höheren Schmelzpunkt.

5. 5-Oxy-1,4-naphthochinon (Juglon).

Das zur Herstellung von Juglon als Ausgangsprodukt benötigte 1,5-Dioxynaphthalin wird in sehr guter Ausbeute durch Kalischmelze von Naphthalindisulfosäure-1,5 bei 250—255° im Autoklaven erhalten. (Ausbeute: 90%.) Die Oxydation zum Chinon erfolgt am besten nach *Willstätter* und *Wheeler*[3]), obschon die Ausbeute sehr mässig ist.

Acetat: Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid nach *Bernthsen* und *Semper*[4]).

Methyläther: Es gelang uns nicht, denselben durch Methylierung von Juglon mit Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfosäure-methylester herzustellen. Die Einführung der Methoxygruppe in den Naphthalinkern muss vor der Oxydation zum Chinon erfolgen (Darstellung siehe unten).

6. 6-Oxy-1,4-naphthochinon.

Dieses wurde, ausgehend von 1,6-Dioxynaphthalin, erstmals von *Fischer* und *Bauer*[5]) dargestellt. Durch Kupplung mit Anilin und Reduktion des Farbstoffs wird 6-Oxy-1,4-aminonaphthol erhalten, das durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in das Chinon übergeführt wird.

Methyläther: Auch hier gelingt die direkte Methylierung nicht. Darstellung siehe unten.

7. 5,8-Dioxy-1,4-naphthochinon (Naphthazarin).

Zu dessen Herstellung aus 1,5-Dinitronaphthalin benützten wir eine von *W. Stockar*[6]) ausgearbeitete Vorschrift.

Diacetat: Nach *Thiele* und *Winter*[7]) durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure.

[1]) A. **335**, 151 (1899).
[2]) D.R.P. 506442 (1930), Frdl. **17**, 677.
[3]) B. **47**, 2798 (1914).
[4]) B. **18**, 206 (1885).
[5]) J. pr. [2] **94**, 10 (1916).
[6]) Diss. E.T.H. 1942.
[7]) A. **311**, 398 (1900).

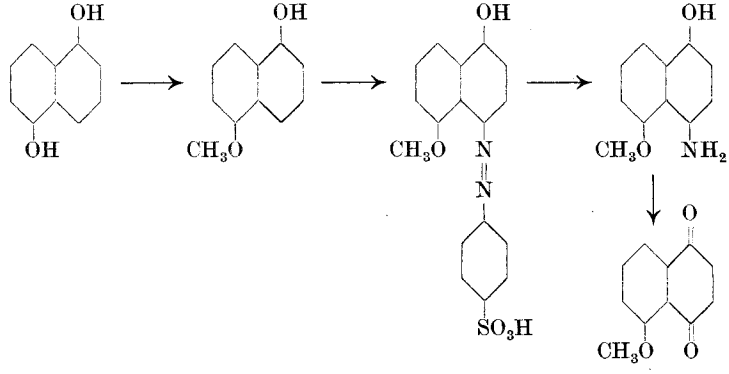
Dimethyläther: Dieser wurde erstmals 1936 von *Brass, Pfluger* und *Honsberg*[1]) isoliert. Nach der von ihnen angegebenen Methylierungsmethode mit p-Toluolsulfosäure-methylester in o-Dichlorbenzol werden jedoch nur Spuren des Produktes erhalten.

Wie in der Anthrachinonreihe scheint auch die schwere Methylierbarkeit der Oxy-naphthochinone auf die benachbarte Stellung der Oxygruppen zum Carbonyl zurück-zuführen zu sein.

8. 5-Methoxy-1,4-naphthochinon.

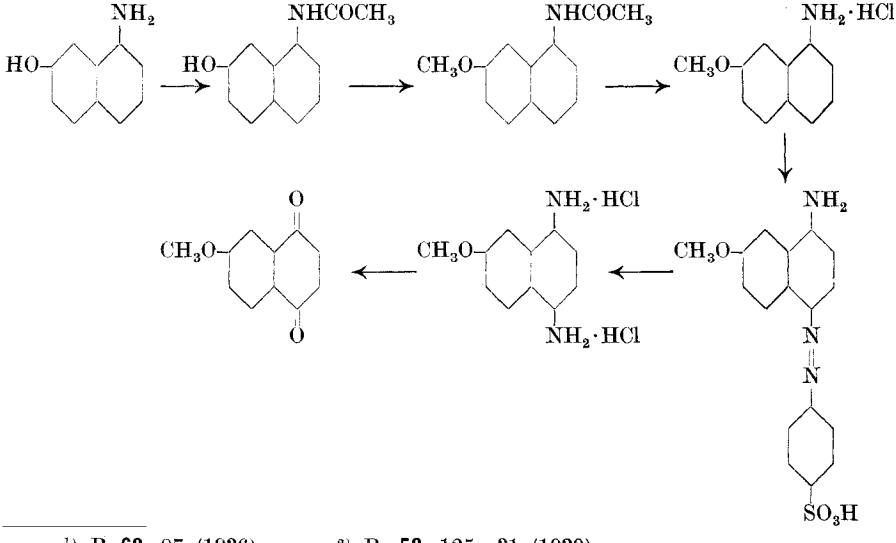
Als erste isolierten im Jahre 1939 *J. Böeseken* und *G. L. Schmitt*[2]) dieses Chinon bei der Oxydation von 1,8-Dioxynaphthalin-monomethyläther mit Peressigsäure, jedoch mit schlechter Ausbeute.

Auf dem nachfolgend skizzierten Wege lässt sich Juglonmethyläther in befriedi-gender Weise herstellen:



9. 7-Methoxy-1,4-naphthochinon.

Der Methyläther des 7- bzw. 6-Oxy-1,4-naphthochinons ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Der von uns zu seiner Herstellung beschrittene Weg geht aus folgendem Reaktionsschema hervor:



[1]) B. **69**, 87 (1936). [2]) R. **58**, 125—31 (1939).

Die Ausbeuten der einzelnen Stufen sind gut. Einzig bei der Oxydation zum Chinon beträgt die Ausbeute nur 35% (berechnet auf 7-Methoxy-1-aminonaphthalin-hydrochlorid). Die Verbindung krystallisierte in goldgelben, glänzenden Nadeln vom Smp. 134°.

10. 1,4-Naphthochinonsulfosäure-6.

Deren Herstellung aus Naphthylaminsulfosäure-1,6 durch Kupplung mit Anilin, Reduktion zur 1,4-Diaminonaphthalinsulfosäure-6 und Oxydation mit Salpetersäure zur Chinonsulfosäure nach *F. Fabrowicz* und *W. Lesnianski*[1]) gelingt ohne jede Schwierigkeit.

Experimenteller Teil.

A. Die direkte Einführung einiger Substituenten in das Triphthaloyl-benzol.

1. Bromierung.

a) „Tribromierung".

In einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurden 3 g Triphthaloyl-benzol in 70 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und darauf 3,1 g (theor. 3,0 g) Brom unter Rühren zugetropft. Da nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur keine Anzeichen einer Reaktion beobachtet werden konnten, wurde die dunkelbraune Lösung langsam auf 60° erwärmt, worauf eine gleichmässige Entwicklung von Bromwasserstoff einsetzte. Nach 8-stündigem Rühren hatte diese aufgehört, worauf die jetzt grüne Lösung in 700 cm³ Wasser gegossen, die ausgeschiedenen grünen Flocken abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute: 4,4 g dunkelgrünes Produkt.

Zur Analyse wurde eine Probe des durch die reduzierende Wirkung des Bromwasserstoffs entstandenen grünen Farbstoffs durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure zum gelben Körper oxydiert und anschliessend zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle. Smp. oberhalb 360°.

20,74 mg Subst. gaben 15,67 mg AgBr

$C_{30}H_9O_6Br_3$ Ber. Br 34,00 Gef. Br 32,15%

b) „Hexabromierung".

Versuchsanordnung wie unter a).

2 g Triphthaloyl-benzol wurden in 50 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, 6 g Brom (theor. 4,1 g) zugetropft und anschliessend während 18 Stunden bei 70° gerührt. Nach dem Erkalten wurde die grüne Lösung in 500 cm³ Wasser gegossen, die ausgefallenen Flocken abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3,7 g.

Zur Reinigung wurde das Produkt einmal umgeküpt und zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Dunkelgrüne Krystalle. Da die Analyse einen zu niedrigen Bromgehalt ergab, wurde eine Probe des grünen Farbstoffs mit Salpetersäure oxydiert und der gelbe Körper nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln. Smp. oberhalb 360°.

17,60 mg Subst. gaben 18,13 mg AgBr

$C_{30}H_6O_6Br_6$ Ber. Br 50,91 Gef. Br 43,84%

2. Chlorierung.

In einem Fünfhalskolben wurde 1 g Triphthaloyl-benzol in 100 cm³ konz. Schwefelsäure unter Rühren gelöst und darauf ein trockener Chlorstrom eingeleitet. Wie die Kontrolle der Gewichtszunahme ergab, findet die Chlorierung erst über 120° statt. Unter Zusatz von etwas Jod wurde während 7 Stunden bei 130° ein trockener Chlorstrom eingeleitet. Gegen Schluss der Reaktion begann sich eine geringe Menge eines gelben Niederschlages abzuscheiden, der durch eine Glasnutsche abfiltriert wurde. Die durch Eingiessen

[1]) C. **1923**, II, 3103. (russ. Original).

des Filtrates in 700 cm³ Wasser erhaltenen, schwach gelbgrünen Flocken wurden auf einer Nutsche gesammelt, gewaschen, getrocknet (1,4 g) und nach dem Erwärmen mit Salpetersäure zur Analyse zweimal aus Xylol-Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle, löslich in Nitrobenzol. Smp. oberhalb 360°.

21,32 mg Subst. gaben 25,21 mg AgCl
$C_{30}H_6O_6Cl_6$ Ber. Cl 31,51 Gef. Cl 29,25%

3. Sulfurierung.

2 g Triphthaloyl-benzol wurden in 30 g 20-proz. Oleum eingetragen, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand und die Temperatur auf 35° anstieg. Nach vierstündigem Rühren bei 80° auf dem Wasserbad wurde auf Eis gegossen, wobei ein deutlicher Geruch von Schwefeldioxyd auftrat. Dann wurde die schmutziggrüne Lösung (ca. 90 cm³), die geringe Mengen eines Niederschlages enthielt, in der Wärme unter Rühren mit Kochsalz gesättigt. Das nach dem Filtrieren erhaltene dunkelgrüne, schmierige Produkt lieferte auch nach mehrmaligem Umfällen aus Wasser-Eisessig kein einheitliches Sulfurierungsprodukt. Hingegen konnte durch Zusatz von Eisessig zu dem nach dem Aussalzen erhaltenen Filtrat das Natriumsalz der Trisulfosäure des Triphthaloyl-benzols in Form hellgrüner Flocken isoliert werden (1,1 g).

Reinigung durch Umfällen aus Wasser-Eisessig, Waschen mit Eisessig und Äther. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Löst sich in Alkalien mit brauner Farbe. Die wässerige, grüne Lösung wird auf Zusatz von Säure und etwas Zinkstaub zur hellgelben Leukoverbindung reduziert.

12,55 mg Subst. gaben 21,86 mg CO_2, 1,85 mg H_2O und 2,85 mg Rückstand
19,10 mg Subst. gaben 17,58 mg $BaSO_4$
$C_{30}H_{11}O_{14}S_3Na_3$ Ber. C 47,37 H 1,46 S 12,65%
Gef. „ 47,53 „ 1,65 „ 12,64%

B. Herstellung einiger substituierter 1,4-Naphthochinone.

1. 5-Chlor-1,4-naphthochinon.

17,3 g (1/10 Mol) Sulfanilsäure wurden in üblicher Weise diazotiert[1]) und mit 17,8 g (1/10 Mol) eines Gemisches von 5- und 8-Chlor-1-naphthylamin gekuppelt (Sdp.$_{12\,mm}$: 173—190°, Smp. 58—83°, erhalten durch Reduktion eines nach D.R.P. 99758[2]) hergestellten Gemisches von 5- und 8-Chlor-1-nitro-naphthalin nach *Béchamp*).

Der Farbstoff wurde auf einer grossen Nutsche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und darauf in 400 cm³ Wasser und 200 cm³ konz. Salzsäure durch kräftiges Rühren fein suspendiert. Zu der 60° warmen Suspension wurden portionenweise 50 g Zinkstaub zugesetzt, bis zur Entfärbung gerührt, rasch filtriert und das schwach rotbraune Filtrat mit 50 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid, gelöst in 100 cm³ Wasser, versetzt (Temperatur 60°). Es entstand sofort ein brauner, flockiger Niederschlag. Nachdem noch 30 Minuten gerührt worden war, wurde erkalten gelassen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute an dunkelbraunem Rohprodukt: 15 g. Das Rohprodukt wurde aus einer *Soxhlet*-Hülse unter Rückfluss mit Äther extrahiert, der Äther abgedampft und der Rückstand unter Zusatz von Aktivkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Orangegelbe Nadeln. Ausbeute: 25—30% berechnet auf Chlornaphthylamin. Smp. 162—163°. Das Chinon sublimiert in gelben Nadeln und ist mit Wasserdampf flüchtig. Zur Analyse wurde zweimal aus Ligroin umkrystallisiert.

20,69 mg Subst. gaben 15,37 mg AgCl
$C_{10}H_5O_2Cl$ Ber. Cl 18,42 Gef. Cl 18,38%

Semicarbazon: Smp. (zers.) 263°.

[1]) *Fierz, Blangey*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 237, 5. Aufl. (1943).

[2]) *A. G. für Anilin-Fabrikation* (1897), Frdl. **5**, 160, vgl. auch *F. Ullmann* und *F. Consonno*, B. **35**, 2804 (1902).

2. 7-Acetamino-1,4-naphthochinon.

Die Oxydation von Acetaminonaphthol-2,8 lässt sich nach D.R.P. 506442[1]) glatt durchführen. Im Patent fehlen die Angaben über Reaktionsdauer und -temperatur. Nach unseren Versuchen erwies es sich am vorteilhaftesten, das mit dem Nitrobenzol angeteigte Acetaminonaphthol-2,8 (Smp. 209°) innerhalb von 30 Minuten bei 0° in die Dichromatlösung einzutragen, wobei sich die Temperatur auf 25° erhöht, und anschliessend noch vier Stunden bei Zimmertemperatur zu rühren. Ausbeute: 77% an eigelbem Produkt, das sich ab 200° allmählich dunkel färbt und sich bei 222—225° zersetzt.

3. 5-Acetamino-1,4-naphthochinon.

25 g (0,12 Mol) Acetaminonaphthol-1,5 (Smp. 176°) wurden mit 125 g Nitrobenzol angeteigt und innerhalb von 10 Minuten bei 0° in eine Lösung von 112,5 g Natriumdichromat in 375 cm³ Wasser und 150 g konz. Schwefelsäure unter Rühren eingetragen. Nach einstündigem Rühren bei 0° wurde die Temperatur auf 10° gesteigert und während 2,5 Stunden beibehalten. Dann wurde mit Wasser auf 2,5 Liter verdünnt, zwei Stunden stehen gelassen, das orangegelbe Reaktionsprodukt abfiltriert, erst mit viel Wasser, dann mit Petroläther 30/50 gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wurde in 500 cm³ Alkohol gelöst, filtriert, das Filtrat unter Zusatz von Aktivkohle etwas eingeengt, filtriert und der Krystallisation überlassen. Es wurden 10 g orangegelbe Nadeln erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 38%. Zur Analyse krystallisierten wir noch zweimal aus Alkohol um. Smp. 171—172°.

19,05 mg Subst. gaben 46,81 mg CO_2 und 7,38 mg H_2O
22,24 mg Subst. gaben 1,35 cm³ N_2 (23°, 722 mm)
$C_{12}H_9O_3N$ Ber. C 66,97 H 4,22 N 6,51%
Gef. „ 67,06 „ 4,34 „ 6,65%

4. 7-Methoxy-1,4-naphthochinon.

Acetaminonaphthol-1,7[2]).

200 g (1,2 Mol) technisches Aminonaphthol-1,7 wurden mit 250 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt, mit Eiswasser gekühlt und 45 Minuten stehen gelassen. Der gebildete Krystallbrei wurde in 750 cm³ Wasser gegossen, nach dem Stehen über Nacht filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 76%.

Das ziemlich dunkel gefärbte Rohprodukt kann durch Umkrystallisieren aus viel Wasser in weissen Nadeln vom Smp. 197—198° erhalten werden[3]).

Diacetylderivat: Smp. 175—177°.

7-Methoxy-1-acetylaminonaphthalin.

In Ansätzen zu 50 g (0,24 Mol) wurde rohes Acetaminonaphthol-1,7 in 200 cm³ 2-n. Natronlauge gelöst und unter Wasserkühlung mit 80 g Dimethylsulfat versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde noch 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, das ausgeschiedene Methylierungsprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (50 g). Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Weisse Nadeln, Smp. 160—161°. An umkrystallisiertem Produkt wurden 28,2 g erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 53%.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 161,5—162,5°.

19,29 mg Subst. gaben 1,08 cm³ N_2 (7°, 724 mm)
$C_{13}H_{13}ON$ Ber. N 6,50 Gef. N 6,51%

---

[1]) D.R.P. 506 442 (1930), Frdl. **17**, 677.
[2]) *Kehrmann* und *Engelke*, B. **42**, 351 (1909).
[3]) *Kehrmann* und *Engelke* geben unrichtigerweise einen Smp. von 164—165° an.

7-Methoxy-1-aminonaphthalin.

Je 60 g des umkrystallisierten 7-Methoxy-1-acetylaminonaphthalins wurden mit 500 cm³ 10-proz. Salzsäure ca. 1,5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dieser Zeit war alle Substanz in Lösung gegangen. Durch Zusatz von 150 cm³ konz. Salzsäure wurde das Hydrochlorid fast vollständig gefällt. Ausbeute: 90%.

Aus der wässerigen Lösung des Hydrochlorids wird durch Zusatz von 2-n. Natronlauge das freie Amin als weisse Masse gefällt und durch Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol oder Ligroin in weissen Prismen vom Smp. 79—80° erhalten.

Kupplung mit Sulfanilsäure, Reduktion des Farbstoffs und Oxydation des Diamins zum Chinon.

Zur Kupplung liessen wir je 0,2 Mol in bekannter Weise diazotierter Sulfanilsäure unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von je 40 g (0,2 Mol) 7-Methoxy-1-aminonaphthalin-hydrochlorid in 10 cm³ konz. Salzsäure und 200 cm³ Wasser einlaufen. Nach ca. zwei Stunden war die Kupplung beendet, worauf der entstandene rotbraune Farbstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und gut abgesaugt wurde. Ausbeute an feuchtem Farbstoffkuchen 350—370 g.

Zur Reduktion wurde der feuchte Farbstoff in 1200 cm³ Salzsäure 1:2 suspendiert und unter Rühren bei 75° mit 80 g Zinkstaub reduziert. Nach 4—5 Stunden wurde von überschüssigem Zinkstaub abfiltriert.

Die Oxydation zum Chinon erfolgte durch Zugabe von 65 g wasserfreiem Eisen-(III)-chlorid, gelöst in 200 cm³ Wasser, zu der heissen Reduktionslösung. Nach Zusatz der Eisen(III)-chloridlösung begann sich das Chinon allmählich in gelbbraunen Flocken abzuscheiden, wobei ein nerolinähnlicher Geruch wahrnehmbar war. Es wurde noch ca. eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann längere Zeit auf 0° abgekühlt, worauf sich noch mehr Reaktionsprodukt abschied. Nun wurde filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und das rotbraune Rohprodukt am Vakuum getrocknet (26 g).

Zur Gewinnung des reinen Chinons wurde das pulverisierte Rohprodukt im *Noll*-Apparat mit Ligroin (60/90) heiss extrahiert. Beim Abkühlen krystallisierte das 7-Methoxy-1,4-naphthochinon in schönen, hellgelben Nadeln vom Smp. 133—134°. Es wurden 12 g reines Chinon erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 34% (berechnet auf 7-Methoxy-1-aminonaphthalin-hydrochlorid).

Das Chinon ist in Wasser etwas löslich, und es können daher mit Äther aus der Oxydationsmutterlauge noch ca. 10% des bereits gewonnenen Materials extrahiert werden. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, mässig löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe.

Zur Analyse[1]) wurde das Chinon bei 100° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 134°.

19,47 mg Subst. gaben 50,05 mg CO_2 und 7,57 mg H_2O

$C_{11}H_8O_3$	Ber. C	70,21	H 4,29%
	Gef. „	70,15	„ 4,35%

5. 5-Methoxy-1,4-naphthochinon.

5-Methoxy-1-naphthol.

In einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehenen konischen Dreihalskolben wurden 128 g (0,8 Mol) 1,5-Dioxynaphthalin in einer Lösung von 140 g (2,5 Mol) festem Kaliumhydroxyd und 150 cm³ Wasser unter Rühren gelöst. Um das Monokaliumsalz in feine Verteilung zu bringen, wurden zu der dunkelbraunen Lösung 105 cm³ (1,25 Mol) 37-proz. Salzsäure unter Kühlung zugegeben. (Es verbleiben 1,25 Mol Alkali). Dann wurden unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Wasser 126 g (1 Mol) Dimethylsulfat zugetropft, wobei die Tropfgeschwindigkeit so reguliert wurde, dass die Temperatur 30° nicht überstieg. Nach vierstündigem Rühren wurde kurze Zeit auf 70° erwärmt und von gebildetem Dimethyläther abfiltriert. Der Rückstand wurde nochmals mit Lauge ausge-

[1]) Die Reaktion auf o-Chinon mit 1,2-Naphthylendiamin war negativ.

zogen, die vereinigten Filtrate mit Salzsäure angesäuert und die ausgefallenen, hellgrauen Flocken abfiltriert, gewaschen und getrocknet (88 g). Zur Reinigung wurde das Rohprodukt im Vakuum destilliert; Sdp.$_{15\,mm}$ 190—200°. Ausbeute: 71 g weisser Monomethyläther (54%), Smp. 134—135°. Krystallisiert aus Essigester-Alkohol in schönen Nadeln. Smp. 135—136°.

Kupplung mit Sulfanilsäure, Reduktion zum Aminonaphthol und Oxydation zum Chinon.

Versuchsanordnung wie bei der Methylierung. An Stelle des Tropftrichters tritt ein Pulvertrichter.

17,5 g (1/10 Mol) 7-Methoxy-1-naphthol wurden in 4 g Natriumhydroxyd, 10,5 g wasserfreier Soda und 100 cm³ Wasser bei 50° gelöst, auf 0° gestellt und in üblicher Weise mit 1/10 Mol diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt.

Zur Reduktion wurde zu der dunkelroten Farbstofflösung eine Lösung von 18 g Ätznatron in 50 cm³ Wasser zugegeben und darauf bei 25—30° mit 55 g portionenweise eingetragenem Natriumdithionit reduziert. Nach einiger Zeit wurde die Lösung hell und das Aminonaphthol schied sich in hellgelben Flocken ab. Ein eventueller geringer Überschuss an Alkali wurde mit Essigsäure abgestumpft, das ausgefallene Aminonaphthol möglichst rasch abfiltriert, mit 1-proz. Dithionitlösung kurz gewaschen und der feuchte Saugkuchen in eine Lösung von 0,5 g Zinn(II)-chlorid in 11 cm³ konz. Salzsäure und 200 cm³ Wasser eingetragen. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die salzsaure Suspension des Aminonaphthols rot (keine Hydrazoverbindung!). Diese wurde noch ca. eine Stunde gerührt und anschliessend zur Oxydation bei 10—20° unter Rühren und mässiger Kühlung in eine Lösung von 20 g Natriumdichromat in 28 cm³ konz. Schwefelsäure und 300 cm³ Wasser eingegossen. Nachdem noch ca. 90 Minuten bei 20—25° gerührt worden war, wurde das gebildete Chinon abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und am Vakuum getrocknet. Beim längeren Stehen schieden sich aus der Oxydationsmutterlauge noch kleinere Mengen fast reinen Chinons in Form rotbrauner Nädelchen aus. Durch Extraktion der Mutterlauge mit Äther im *Kutscher-Steudel*-Apparat konnte noch 1 g Substanz isoliert werden.

Zwecks Gewinnung von reinem 5-Methoxy-1,4-naphthochinon wurden sämtliche rotbraunen Rohprodukte im *Noll*-Apparat mit Petroläther (frisch destilliert, Sdp. 115—120°) heiss extrahiert. Das Chinon krystallisiert bei rascher Krystallisation in orangegelben Nadeln, bei langsamer in rotbraunen Nadeln. Smp. 182—183,5°. Ausbeute: 8 g an reinem Produkt, entsprechend einer Ausbeute von 42% der Theorie (berechnet auf 5-Methoxy-1-naphthol). In heissem Wasser beträchtlich löslich.

C. Kondensation substituierter 1,4-Naphthochinone zu den entsprechenden Triphthaloyl-benzolen.

1. α-Trichlor-triphthaloyl-benzol.

Sämtliche in der Folge beschriebenen Kondensationen wurden in Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler ausgeführt.

3,2 g reines 5-Chlor-1,4-naphthochinon wurden in 20 cm³ reinem, trockenem Pyridin gelöst und drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde das gelbgrüne Kondensationsprodukt abfiltriert, mit heissem Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 25%. Zur Oxydation von etwas gebildetem grünem Farbstoff wurde eine Stunde mit konz. Salpetersäure erwärmt, worauf das jetzt hellgelbe Produkt zur Analyse[1]) zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Smp. oberhalb 360°.

14,21 mg Subst. gaben 10,63 mg AgCl

$C_{30}H_9O_6Cl_3$ Ber. Cl 18,61 Gef. Cl 18,51%

[1]) Zur Halogenbestimmung nach *Carius* musste die Substanz, wegen ihrer ausserordentlichen Beständigkeit gegenüber Salpetersäure während 11 Stunden im Bombenrohr auf 270° erhitzt werden.

α-Trichlor-triphthaloyl-benzol löst sich auch in hochsiedenden Lösungsmitteln nur schwer. In konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich, wobei auf Zusatz von Naturkupfer nach einer Minute eine tiefblaue Färbung auftritt.

Reduktion: Zur Herstellung des grünen Farbstoffs wurde unter Erwärmen in konz. Schwefelsäure gelöst, wieder abgekühlt und unter Rühren portionenweise Zinkstaub eingetragen. Nach fünf Stunden wurde in Wasser gegossen, die ausgefallenen grünen Flocken abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

Die Ausfärbung auf Wolle oder Baumwolle aus ammoniakalischem oder sodaalkalischem Bade erfolgt am besten unterhalb 60°, da bei höherer Temperatur die Leukoverbindung leicht ausflockt. Küpe gelborange.

2. α,α'-Hexachlor-triphthaloyl-benzol.

2 g reines 5,8-Dichlor-1,4-naphthochinon wurden in 10 cm³ frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst, 5 cm³ trockenes Pyridin und 2 cm³ Eisessig zugegeben und drei Stunden im Ölbad auf 150° erwärmt. Bereits nach 10 Minuten begannen sich glänzende, hellgelbe Nädelchen abzuscheiden. Nach beendeter Reaktion wurde das gelbe Kondensationsprodukt abgesaugt, wie oben gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 38% an krystallisiertem Rohprodukt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol war die Substanz analysenrein. Hellgelbe Nädelchen, die sich ab 300° allmählich bräunlich färben, ohne bis 360° zu schmelzen. In konz. Schwefelsäure ziemlich schwer mit orangegelber Farbe löslich. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von Naturkupfer blauviolett.

15,77 mg Subst. gaben 20,20 mg AgCl

$C_{30}H_6O_6Cl_6$ Ber. Cl 31,51 Gef. Cl 31,69%

Grüner Farbstoff: Reduktion wie unter 1. Verküpt sich ziemlich schwer mit hellgelber Farbe. Färbetemperatur nicht über 60°. Zieht auf Wolle und Baumwolle ausgezeichnet, reoxydiert sich aber an der Luft nur sehr langsam, weshalb die Reoxydation mit Wasserstoffperoxyd durchgeführt wurde.

3. α-Triacetamino-triphthaloyl-benzol.

a) Kondensation bei 150°.

2 g reines 5-Acetamino-1,4-naphthochinon wurden in 10 cm³ kaltes Nitrobenzol eingetragen, 1 cm³ trockenes Pyridin und 2 cm³ Eisessig zugesetzt und darauf im Ölbad auf 150° erhitzt. Die Kondensation begann fast momentan. Nach einer Stunde wurde erkalten gelassen, filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 62% an gelbem, krystallisiertem Rohprodukt. — Wird die Kondensation durch einstündiges Kochen von 2 g Chinon in 30 cm³ Pyridin durchgeführt, so beträgt die Ausbeute nur 35—40%.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt zweimal aus m-Kresol-Alkohol (oder o-Dichlorbenzol) umkrystallisiert. Orangegelbe Nadeln, die sich ab 270° langsam dunkel färben, ohne bis 360° zu schmelzen.

17,29 mg Subst. gaben 0,99 cm³ N_2 (8°, 723 mm)

$C_{36}H_{21}O_9N_3$ Ber. N 6,57 Gef. N 6,61%

Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von Naturkupfer erst grün, dann violett. In konz. Salpetersäure mit orangegelber Farbe löslich. Löslich in heissem Dimethylanilin, unlöslich in Xylol, Toluol und den niedrigsiedenden Lösungsmitteln.

b) Kondensation unter milden Bedingungen.

2 g reines pulverisiertes 5-Acetamino-1,4-naphthochinon wurden in 12 cm³ 96-proz. Alkohol suspendiert, 1 cm³ Chinolin und 1 cm³ Eisessig zugegeben und das Ganze im Ölbad auf 60° erwärmt. Nach 9 Stunden wurde das gebildete Kondensationsprodukt abfiltriert, mit Alkohol ausgekocht, filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrock-

net. Ausbeute: 55%. Zur Reinigung wurde aus 200 cm³ o-Dichlorbenzol umkrystallisiert. Die Substanz erwies sich in allen ihren Eigenschaften mit α-Triacetamino-triphthaloyl-benzol identisch.

Abbau zu Triphthaloyl-benzol.

Verseifung: 0,5 g α-Triacetamino-triphthaloyl-benzol wurden in möglichst wenig konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren langsam Wasser zugetropft. Unter Erwärmung entstand zuerst eine bordeauxrote Lösung und bei Zugabe von mehr Wasser schieden sich violettrote Flocken von α-Triamino-triphthaloyl-benzol ab. Diese wurden abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Dunkelviolettes Krystallpulver. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Diazotierung und Verkochung: Unter Eiskühlung wurden bei 0° 100 mg getrocknetes, pulverisiertes Natriumnitrit in 5 cm³ konz. Schwefelsäure langsam eingetragen, bis zur klaren Lösung schwach erwärmt, wieder auf 0° abgekühlt und darauf unter Rühren mit einem Glasstab 200 mg α-Triamino-triphthaloyl-benzol in der Nitrosylschwefelsäure gelöst. Nach einer Stunde wurde die Diazolösung in 20 cm³ absoluten Alkohol eingegossen, wobei sich unter Entwicklung von Stickstoff eine gelbbraune Substanz abschied. Es wurde noch 30 Minuten zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschliessend eine Stunde lang mit konz. Salpetersäure erwärmt. Die isolierte gelbe Substanz erwies sich in allen ihren Eigenschaften mit Triphthaloyl-benzol identisch:

1. Durch Reduktion mit Zinkstaub in konz. Schwefelsäure entsteht das charakteristische grüne Anhydro-chinhydron des Triphthaloyl-benzols, das durch Oxydation mit Salpetersäure wieder in den gelben Körper zurückverwandelt wird.
2. Krystallisiert aus Nitrobenzol oder m-Kresol in gelben Nädelchen.
3. Färbt sich ab 300° allmählich bräunlich. Bei 360° noch nicht geschmolzen.
4. Bei Zusatz von Naturkupfer zu der konzentriert schwefelsauren Lösung entsteht die für Triphthaloyl-benzol charakteristische blauviolette Farbe.

Reduktion von α-Triacetamino-triphthaloyl-benzol.

600 mg α-Triacetamino-triphthaloyl-benzol wurden unter kräftigem Rühren in 40 cm³ 70-proz. Schwefelsäure gelöst und bei Zimmertemperatur portionenweise mit 1 g Zinkstaub versetzt. Die Lösung färbte sich sofort schmutziggrün, wurde jedoch allmählich heller. Nach zwei Stunden wurden nochmals 0,5 g Zinkstaub zugegeben und weitere vier Stunden gerührt. Die gelbgrüne Lösung wurde nun durch eine Glasnutsche von überschüssigem Zinkstaub getrennt und in 400 cm³ Wasser gegossen. Die ausgefallenen gelblichen Flocken färbten sich beim Stehen an der Luft dunkelbraun. Durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd wurde der ganze Ansatz reoxydiert, die dunkelbraune Substanz abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Fast schwarzes Krystallpulver. Gibt eine hellgelbe Küpe. Unlöslich in Natronlauge. Smp. oberhalb 360°.

4. β-Triacetamino triphthaloyl-benzol.

a) Kondensation in Pyridin (116°).

5 g 7-Acetamino-1,4-naphthochinon wurden in 30 cm³ trockenem Pyridin gelöst und während acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach einer Stunde begannen sich die ersten Krystalle aus der dunklen Lösung abzuscheiden. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, zweimal mit Alkohol ausgekocht, filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 32% an dunkelolivgrünem Produkt. — Durchsaugen von Luft während der Reaktion bewirkt keine Verbesserung der Ausbeute. Wird die Kondensationsdauer auf 16 Stunden erhöht, so zeigt das Reaktionsprodukt eine schwarzgrünbraune Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und liefert eine hellgelbe Küpe. Löslich in siedendem Nitrobenzol, schwerlöslich in m-Kresol, unlöslich in den niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Beim Verdünnen der konzentriert schwefelsauren Lösung erhält man das Ausgangsprodukt unverändert zurück. Wird mit

kalter, konz. Salpetersäure gelbbraun, beim Erwärmen geht die Substanz mit rotbrauner Farbe in Lösung. Smp. oberhalb 360°. Nicht sublimierbar.

Zur Isolierung des gesuchten β-Triacetamino-triphthaloyl-benzols wurde eine Probe des Rohproduktes mit kalter, konz. Salpetersäure im Mörser fein zerrieben, 15 Minuten stehen gelassen, filtriert, mit Wasser, wenig Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Zur Analyse wurde das dunkelgelbe Rohprodukt dreimal aus Nitrobenzol-Xylol umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle, die sich ab 280° unter allmählichem Sintern dunkel färben. Bei 300° zersetzt.

21,68 mg Subst. gaben 1,30 cm³ N_2 (21°, 727 mm)

$C_{36}H_{21}O_9N_3$ Ber. N 6,57 Gef. N 6,66%

Die Substanz ist in siedendem Alkohol und vor allem in siedendem Eisessig ziemlich löslich, gut löslich in Nitrobenzol, schwerlöslich in Xylol. In konz. Salpetersäure mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löslich. Die konzentriert schwefelsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Naturkupfer erst grün, dann tiefblau.

Untersuchung des bei der Kondensation in Pyridin erhaltenen schwarzgrünbraunen Rohproduktes (Kondensationsdauer 16 Stunden).

Da wir vermuteten, dass dieses ein Gemisch eines gelben und eines grünen Kondensationsproduktes darstelle, wurde eine Probe im Heissextraktionsapparat während 15 Stunden mit o-Dichlorbenzol extrahiert, wobei ein kleiner Teil der Substanz mit gelbbrauner Farbe in Lösung ging. Der Rückstand wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. In heissem Nitrobenzol unlöslich. Löst sich in heisser konz. Salpetersäure mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe. Beim Verdünnen der konzentriert schwefelsauren Lösung werden schmutziggrüne Flocken erhalten, die wahrscheinlich das Ausgangsprodukt darstellen. Da die Substanz in keinem Lösungsmittel eine brauchbare Löslichkeit zeigte, wurde sie nach einmaligem Umküpen in konz. Schwefelsäure gelöst, durch eine saubere Glasnutsche filtriert und durch Eingiessen in dest. Wasser wieder gefällt. Nach dem Filtrieren, Waschen mit viel Wasser, Alkohol und Äther wurde ein schwarzes Krystallpulver erhalten. Smp. oberhalb 360°.

18,44 mg Subst. gaben 1,11 cm³ N_2 (22°, 729 mm)

$C_{36}H_{23}O_8N_3$	Ber. N 6,72%	Anhydro-chinhydron
$C_{36}H_{25}O_9N_3$	Ber. „ 6,53%	Formel VII, S. 823
	Gef. „ 6,68%	

b) Kondensation in Alkohol (60°).

2 g pulverisiertes 7-Acetamino-1,4-naphthochinon wurden in 12 cm³ 96-proz. Alkohol suspendiert, 2 cm³ Chinolin und 2 cm³ Eisessig zugesetzt und im Ölbad während 25 Stunden auf 60° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, dreimal mit Alkohol ausgekocht, filtriert, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 25% an gelbgrünem Rohprodukt, das zur Reinigung aus Nitrobenzol-Xylol umkrystallisiert wurde. Die Substanz ist mit β-Triacetamino-triphthaloyl-benzol identisch.

Abbau zu Triphthaloyl-benzol.

Verseifung: Ausführung wie beim isomeren α-Triacetamino-triphthaloyl-benzol. β-Triamino-triphthaloyl-benzol wird dabei in roten Flocken erhalten. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

Diazotierung und Verkochung: Beide Operationen sowie die Identifizierung des erhaltenen Triphthaloyl-benzols wurden gleich wie beim α-Isomeren durchgeführt.

Reduktion von β-Triacetamino-triphthaloyl-benzol.

Versuchsanordnung und Ansatz wie bei der isomeren α-Verbindung. Nach vier Stunden war die Lösung schmutziggrün. Es wurde noch weitere drei Stunden gerührt,

durch eine Glasnutsche filtriert und das Filtrat in Wasser gegossen, worauf sich das Reduktionsprodukt in schmutziggrünen, schmierigen Flocken abschied, die sich nicht abfiltrieren liessen. Die Trennung von der Mutterlauge sowie das Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther erfolgte daher in der Zentrifuge. Schwarzes Pulver, das eine gelbe Küpe liefert und bei 360° noch nicht schmilzt.

5. β-Trimethoxy-triphthaloyl-benzol.

4 g reines 7-Methoxy-1,4-naphthochinon wurden in 20 cm³ trockenem Pyridin gelöst und unter Durchsaugen von Luft während neun Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach 15 Stunden begannen sich die ersten Krystalle auszuscheiden. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert, das gelbe Kondensationsprodukt mit Alkohol ausgekocht, filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 45% an hellgelben Nädelchen.

Zur Analyse wurde zweimal aus o-Dichlorbenzol und einmal aus Nitrobenzol-Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Nädelchen, Smp. oberhalb 360°. Färbt sich ab 340° langsam bräunlich. Nicht sublimierbar.

20,51 mg Subst. gaben 53,18 mg CO_2 und 5,90 mg H_2O

$C_{33}H_{18}O_9$ Ber. C 70,97 H 3,25%
Gef. „ 70,76 „ 3,22%

Leicht löslich in siedendem o-Dichlorbenzol und in heissem Nitrobenzol. Unlöslich in den niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Beständig gegen heisse konz. Salpetersäure. In konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe löslich, wobei auf Zusatz von Naturkupfer in fünf Minuten eine dunkelblaue Färbung auftritt.

Bei der in üblicher Weise durchgeführten Reduktion in konz. Schwefelsäure wurden nach 20 Minuten grüne Flocken erhalten. Löst man das gelbe Produkt in geschmolzener Benzoesäure, so erfolgt die Reduktion mit Zinkstaub in wenigen Sekunden, geht aber sogleich zur gelben Leukoverbindung weiter. Durch Abschrecken kann die grüne Reduktionsstufe festgehalten werden.

Herstellung des grünen Anhydro-chinhydrons.

8 g reines 7-Methoxy-1,4-naphthochinon wurden in 30 cm³ reinem, trockenem Pyridin über Nacht (14 Stunden) am Rückflusskühler gekocht. Der grüne Krystallbrei wurde filtriert und mit Alkohol gewaschen. Nach zweimaligem Auskochen mit Alkohol, Filtrieren und Waschen mit Alkohol und Äther wurde der grüne Küpenfarbstoff unmittelbar rein in mikroskopischen, grünen Nädelchen erhalten, die sich aus Nitrobenzol, Tetralin oder m-Kresol umkrystallisieren lassen. Ausbeute: 40%. Schwerlöslich in Anisol, Tetrahydro-furan und den niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Nicht sublimierbar. Wird durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure zu β-Trimethoxy-triphthaloyl-benzol oxydiert. In konz. Schwefelsäure dunkelviolett löslich. Beständig gegen heisse Natronlauge. Lässt sich sehr leicht hellgelb verküpen.

Diacetat des grünen Farbstoffs.

0,5 g Anhydro-chinhydron wurden fein pulverisiert und mit 12 cm³ Essigsäureanhydrid und 1 cm³ Pyridin während drei Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei die Substanz allmählich mit violettroter Farbe in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Krystallkuchen abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Violette Krystalle, welche zur Analyse dreimal aus wenig Dioxan umkrystallisiert wurden. Zersetzt sich unter Aufschäumen bei 263°. Schwer löslich in Eisessig, Essigester und Tetrahydro-furan, mässig löslich in Benzol oder Xylol, gut löslich in Nitrobenzol, Dioxan und Pyridin.

20,84 mg Subst. gaben 53,85 mg CO_2 und 7,49 mg H_2O[1])
$C_{37}H_{24}O_{10}$ Ber. C 70,70 H 3,85%
Gef. „ 70,52 „ 4,02%

Beim Verdünnen der schwarzbraunen, konzentriert schwefelsauren Lösung mit Wasser erfolgt sehr leicht Verseifung zum grünen Anhydro-chinhydron.

Zusammenfassung.

1. Durch Kondensation entsprechend substituierter 1,4-Naphthochinone mittels Pyridin wurden das α-Trichlor-, α, α'-Hexachlor-, α- und β-Triacetamino- sowie das β-Trimethoxy-triphthaloyl-benzol neu hergestellt.

2. Ausgehend von Triphthaloyl-benzol wurden weitere Halogenabkömmlinge sowie die Trisulfosäure des Triphthaloyl-benzols dargestellt.

3. Unter den durch Reduktion substituierter Triphthaloyl-benzole erhaltenen grünen Küpenfarbstoffen zeichnen sich das Anhydro-chinhydron des β-Trimethoxy-triphthaloyl-benzols und ein durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Triphthaloyl-benzol entstandenes Derivat durch ihre Farbstärke besonders aus.

4. 1,4-Naphthochinone mit sauren Substituenten lassen sich nicht zu Derivaten des Triphthaloyl-benzols kondensieren.

5. Für das 7-Methoxy-, 5-Methoxy-, 5-Acetamino- und das 5-Chlor-1,4-naphthochinon wurden neue Darstellungsweisen beschrieben.

6. Bei den Versuchen zur Herstellung von 5,8-Dichlor-1,4-naphthochinon wurde die Beobachtung gemacht, dass die Kupplung von 5,8-Dichlor-1-naphthylamin mit Sulfanilsäure in o-Stellung zur Aminogruppe erfolgt. Bei der Oxydation von 5,8-Dichlor-1,2-naphthylendiamin wurde das bisher nicht bekannte 5,8-Dichlor-1,2-naphthochinon isoliert. — Im weiteren gelingt es nicht, das Amin mit salpetriger Säure zu nitrosieren, da hierbei Oxydation zu einem Tetrachlornaphthidin erfolgt.

7. Das bisher nicht bekannte 7-Methoxy-1,4-naphthochinon wurde synthetisiert und beschrieben.

8. Chinonhaltige Gemische, wie sie bei der katalytischen Oxydation von Naphthalin anfallen, lassen sich ohne vorherige Abtrennung des 1,4-Naphthochinons zu Triphthaloyl-benzol kondensieren.

Organisch-Technisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

[1]) Die Analysen wurden im analytischen Laboratorium der technisch-chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt. Wir möchten an dieser Stelle der Leiterin des Laboratoriums, Fräulein Dr. *E. Pfanner*, unseren herzlichen Dank aussprechen.