

540. **Rob. E. Schmidt und L. Gattermann: Ueber Hydroxylaminderivate des Anthrachinons.**

(Eingegangen am 19. December.)

Das Interesse, welches aromatische Hydroxylaminderivate beanspruchen, veranlasst uns zur Mittheilung folgender, schon vor längerer Zeit gemachter Beobachtungen<sup>1)</sup>.

Bei der Reduction von Nitroanthrachinonen zu den entsprechenden Amidoverbindungen mittels alkalischer Reduktionsmittel treten bekanntlich in Alkali mit grüner bis blauer Farbe lösliche Zwischenproducte auf<sup>2)</sup>. Die Alkalilöslichkeit dieser Producte, sowie deren Uebergang in alkalionlösliche Amidoanthrachinone durch weitere Reduction legten den Gedanken nahe, dass man es hier mit Hydroxylaminverbindungen der Anthrachinonreihe zu thun hätte, — eine Vermuthung, welche eine wesentliche Stütze durch die Beobachtung erhielt, dass diese intermediären Reduktionsproducte unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure sich zu Amidooxyanthrachinonen umlagern, welche Reaction den Gegenstand des deutschen Patents 81694 vom 24. Mai 1893 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld bildet<sup>3)</sup>.

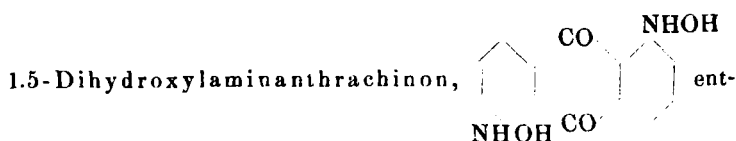
Die seitherigen Untersuchungen haben die vollständige Richtigkeit dieser, auch in dem erwähnten Patente als wahrscheinlich hingestellten Anschauungsweise vollständig bestätigt. Hierbei wurden gleichzeitig Anhaltspunkte zur Erklärung einer technisch wichtigen Reaction, nämlich der Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf Nitroanthrachinone gefunden, indem nachgewiesen wurde, dass bei letzterer Reaction zunächst die gleichen Amidooxyanthrachinone entstehen, wie bei der Umlagerung der entsprechenden Hydroxylaminverbindungen.

Diese Hydroxylaminverbindungen sind übrigens sehr leicht darzustellende Körper, ausgezeichnet durch grosses Krystallisationsvermögen und verhältnissmässig grosse Beständigkeit. Wir werden nun zunächst das 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon, dessen Umlagerung zu Diamidodioxyanthrachinonen und die Darstellung der letzteren aus 1.5-Dinitroanthrachinon mittels Schwefelsesquioxyd beschreiben. Im Anschluss daran werden wir noch einige andere bei dieser Gelegenheit dargestellten Hydroxylaminverbindungen der Anthrachinonreihe kurz erwähnen.

<sup>1)</sup> Die Versuche wurden z. Th. schon vor Bamberger's, bezw. Wohl's Publication über Phenylhydroxylamin ausgeführt und wurden z. Th. angeregt durch die Interpretation, welche der Eine von uns seinen bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper erhaltenen Resultaten gegeben hat (Chemiker-Zeitung 1893, 210).

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 15, 1790; 16, 367. Ann. d. Chem. 160, 149.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, Ref. 707.



steht bei gemässiger alkalischer Reduction von 1.5-Dinitroanthrachinon, worunter wir dasjenige Dinitroanthrachinon verstehen, welches durch Reduction zur Diamidoverbindung, Diazotirung der letzteren und Erhitzen der Tetrazoverbindung mit Säuren ausschliesslich Anthrarufin liefert. Die Darstellung der Hydroxylaminverbindung gelingt leicht nach folgender Vorschrift:

20 g 1.5-Dinitroanthrachinon in feiner Vertheilung, wie man z. B. solche durch Lösen des Dinitrokörpers in rauchender Schwefelsäure oder Salpetersäuremonohydrat und Eingiessen in Wasser erhält, werden mit  $\frac{1}{2}$  L Wasser angeschlämmt und mit einer Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g Wasser und 200 g Natronlauge von  $34^{\circ}$  Bé. versetzt, wobei unter geringer Temperaturerhöhung der Nitrokörper alsbald mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Man verdünnt dann mit 1 L Wasser, filtrirt von einer geringen Menge unveränderten Nitrokörpers in eine Mischung von 1 L concentrirter Salzsäure und 1 L Wasser hinein, wobei sich die Hydroxylaminverbindung als braunrother Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen, zur Entfernung des Wassers und eventueller Verunreinigungen (Isomere, u. s. w.) einmal mit kaltem Aceton extrahirt, dann in heissem Pyridin gelöst, und diese Lösung mit wenig Methylalkohol versetzt, wobei sich beim Erkalten die Hydroxylaminverbindung in dunkelbraunrothen Nadeln mit grünem Metallschimmer in vollkommen reinem Zustand abscheidet. Die Analyse bestätigte die oben gegebene Formel.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_6O_2(NHOH)_2$ .

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 62.17, 62.3, » 4.2, 4.1, » 10.5.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Aceton, Alkohol, Holzgeist, leicht löslich in heissem Pyridin mit blaurother Farbe. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht scharf erkennen, da schon unterhalb desselben Zersetzung eintritt. Charakteristisch ist die klare rein blaue Farbe der Lösung in wässriger Natronlauge. Auf Zusatz von überschüssiger concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz in Form von blauen seidenglänzenden Nadeln aus. Die Verbindung zeigt auch ganz schwach basische Eigenschaften: sie löst sich in concentrirter Salzsäure fast farblos auf, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich die Hydroxylaminverbindung wieder unverändert aus. Beim Erwärmen mit Zinnoxidulnatron wird sie zu 1.5-Diamidoanthrachinon, welches sich in feinen rothen Nadeln abscheidet, reducirt.

Schüttelt man die alkalische Lösung des 1.5-Dihydroxylaminanthrachinons mit etwas über 2 Mol. Benzoylchlorid, so erhält man ein Dibenzoat, welches in Alkohol und Aceton schwer, leichter im Chloroform löslich ist und daraus in langen granatrothen Nadeln vom Schmelzpunkt  $188^{\circ}$  krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_6O_3(NH \cdot O \cdot COC_6H_5)_2$ .

Procente: C 70.3, H 3.8, N 5.9.

Gef. » » 70.05, » 4.2, » 5.9.

In stark alkalischer Lösung und bei Anwendung eines Ueberschusses von Benzoylchlorid erhält man ein Tribenzoat, welches sehr schwer löslich in Aceton, leichter löslich in Chloroform ist und orangegelbe Krystalle vom Schmelzpunkt  $228^{\circ}$  bildet.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_6O_2(NH \cdot O \cdot COC_6H_5) \left( N \begin{smallmatrix} CO \cdot C_6H_5 \\ O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} \right)$

Procente: C 72.2, H 3.8, N 4.8.

Gef. » » 72.1, » 4.2, » 4.1<sup>1)</sup>.

Umlagerung des 1.5-Dihydroxylaminanthrachinons. Wie schon erwähnt, kann dieses Hydroxylaminderivat durch concentrirte Schwefelsäure glatt zu Amidooxyanthrachinonen umgelagert werden. Die Bedingungen — Concentration der anzuwendenden Säure und Temperatur — müssen jedoch, wie die Erfahrung zeigte, so gewählt werden, dass keine secundären Reactionen stattfinden. So haben wir z. B. gefunden, dass bei Anwendung von zu verdünnter Schwefelsäure leicht Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzt werden; bei Anwendung von stärkerer Säure und hoher Temperatur findet leicht Oxydation, d. h. directe Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolekül statt. Ferner bemerkt man bei der Umlagerung stets das Auftreten eines in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslichen Zwischenproductes, welches jedoch zu unbeständig ist, um im reinen Zustand isolirt werden zu können, da es schon durch die Einwirkung von Wasser zerfällt, wobei die Endproducte der Umlagerung, die Amidooxyanthrachinone, erhalten werden. Als zweckmässig hat sich erwiesen, die Zerlegung dieses Zwischenproductes mit der Umlagerung, durch passende Wahl der Versuchsbedingungen, zu einer Operation zu vereinigen. Wir haben dies in folgender Weise bewerkstelligt:

10 g 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon wurden in ein  $50-60^{\circ}$  warmes Gemisch von 850 g conc. Schwefelsäure und 150 g Wasser eingetragen, wobei die dunklen Krystalle sofort — jedenfalls in Folge von Salzbildung — eine weisse Farbe annehmen und dann in Lösung gehen. Man erhitzt nun möglichst rasch auf  $100-110^{\circ}$ , wobei die Lösung in Folge der Bildung der oben erwähnten Zwischenproducte

<sup>1)</sup> Die Substanz ist schwer verbrennlich.

eine intensiv grüne Farbe annimmt, welche bald in Gelb umschlägt, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird.

Wie wir gleich hier erwähnen wollen, sind die Hauptproducte der Umlagerung zwei isomere Diamidodioxyanthrachinone, welche wir  $\alpha$  und  $\beta$  nennen, daneben entsteht in untergeordneter Menge ein dritter Körper  $\gamma$ .  $\beta$  ist in kochender 15 procentiger Schwefelsäure löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus.  $\alpha$  und  $\gamma$  sind darin ebenfalls löslich, doch bedeutend schwerer als  $\beta$ . Letzteres ist in verdünnten Alkalien leicht,  $\alpha$  und  $\gamma$  hingegen sind darin fast unlöslich.  $\gamma$  ist in Aceton leicht löslich,  $\alpha$  sehr schwer. Auf Grund dieser Löslichkeitsverhältnisse wurde die Trennung der drei Körper wie folgt ausgeführt. Die wie oben erhaltene Schwefelsäurelösung wurde in 5 L Wasser gegossen, das Ganze zum Kochen erhitzt und siedend filtrirt. In Lösung geht der grösste Theil von  $\beta$ , nebst ganz geringen Mengen  $\alpha$  und  $\gamma$ . Um  $\beta$  rein zu erhalten, wird der sich beim Erkalten der Lösung abscheidende Niederschlag abfiltrirt und mit äusserst verdünnter Natronlauge in der Kälte behandelt, wobei  $\beta$  in Lösung geht und nach dem Filtriren durch Ansäuern abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Aceton rein erhalten wird.

Der in heisser verdünnter Schwefelsäure unlösliche Antheil, hauptsächlich aus  $\alpha$  und  $\gamma$  bestehend, wird ebenfalls mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die vorhandenen geringen Mengen von  $\beta$  in Lösung gehen,  $\alpha$  und  $\gamma$  aber als schwer lösliche Natriumsalze zurückbleiben. Dieselben wurden mit verdünnter Säure zerlegt und mit kaltem Aceton behandelt. Aus dem in Aceton löslichen Theile erhält man durch öfteres Umkrystallisiren  $\gamma$  in reinem Zustande. Der in Aceton schwer lösliche Körper  $\alpha$  kann durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol rein erhalten werden.

Die Eigenschaften dieser drei Körper sind folgende:

$\alpha$  löst sich in kochendem Nitrobenzol mit violet-blauer Farbe auf und krystallisirt beim Erkalten in centimeterlangen, messingglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2)_2$ .

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef.        »        » 62.26, » 4.2, » 10.08.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und zeigt kein Spectrum. Fügt man aber zu derselben etwas Borsäure, so färbt sie sich — in Folge der Bildung eines Borsäureäthers — rein blau und zeigt nun ein ganz charakteristisches, scharfes Absorptionsspectrum, bestehend aus einem starken Streifen in Roth und einem schwächeren in Grün. Diese Reaction, sowie die leichte Krystallisationsfähigkeit aus Nitrobenzol sind so charakteristisch, dass man auch in geringster Menge  $\alpha$  unfehlbar daran erkennen kann.

$\beta$  ist in Aceton sehr leicht löslich mit rother Farbe. Aus wässrigem Aceton krystallisirt die Verbindung in dunklen Krystallen mit grünem Metallglanz. Sie besitzt die gleiche Zusammensetzung wie  $\alpha$ .  
Gef. Proc.: C 62.6, H 4.3, N 10.4.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich auch dieser Körper mit gelber Farbe ohne Spectrum auf. Auf Zusatz von Borsäure und nach kurzem Erwärmen auf 80—90° färbt sich die Schwefelsäurelösung violett und zeigt dann ebenfalls ein charakteristisches Spectrum, ähnlich wie das von  $\alpha$ , doch sind die Streifen wesentlich nach Blau hin verschoben.

$\gamma$ , in nur geringer Menge entstehend, löst sich ebenfalls gelb in conc. Schwefelsäure. Durch Zusatz von Borsäure wird diese Lösung nicht wesentlich verändert. Erwärmt man jedoch  $\gamma$  mit einer 10procentigen Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat auf 80—100°, so erhält man eine schöne blaurothe Lösung mit zinnoberrother Fluorescenz, welche einen charakteristischen Absorptionsstreifen in Grün zeigt, während das Blau vollkommen ausgelöscht wird.

#### Einwirkung von Schwefelsesquioxid auf 1.5-Dinitroanthrachinon.

Erläuternd sei hierzu kurz Folgendes bemerkt. Dass durch Erhitzen von Mono- und Dinitroanthrachinon mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure Farbstoffe entstehen, ist eine längst bekannte Thatsache. Die Reaction verläuft aber in complicirter Weise und sehr unglatt, die erhaltenen Producte färben in trüben Nuancen an und sind als solche zu keiner technischen Verwendung gelangt<sup>1)</sup>. Wesentlich anders ist jedoch der Sachverhalt, wenn man auf Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxid, d. h. eine Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure einwirken lässt, ein Verfahren, welches zuerst durch das französische Patent No. 224740 vom 5. October 1892 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld bekannt geworden ist, und welches auch zum Theil den Gegenstand einer kurze Zeit vorher in Deutschland eingereichten, erst später veröffentlichten Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik bildet.

Hierbei ist der Verlauf der Reaction ein überraschend glatter. Je nach der Versuchsbedingungen erhält man verschiedene, technisch wichtige Farbstoffe, so z. B. entsteht aus 1.5-Dinitroanthrachinon

<sup>1)</sup> Vergl. das erloschene D. R.-P. 6526, Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, I, 310, woselbst sich auch weitere Literaturnachweise befinden. Die Reaction wurde zuerst wieder von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in dem Patent 67102 (diese Berichte 24, Ref. 422) aufgegriffen, woselbst die wasserlöslichen Farbstoffe des obigen Patentes 6526 durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (Abspaltung von Sulfogruppen) in wasserunlösliche Farbstoffe übergeführt werden.

durch Erhitzen auf 130° mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure des von uns schon früher beschriebenen Hexaoxyanthrachinons. Sehr bemerkenswerth ist aber, dass mittels Schwefelsesquioxid die Umwandlung des Dinitroanthrachinons in gefärbte Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Es war daher von besonderem Interesse, diese Reaction näher zu studiren, und unsere in dieser Hinsicht angestellten Versuche waren insofern von Erfolg, als, wie schon erwähnt, constatirt wurde, dass wenn man auf 1.5-Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxid unter solchen Bedingungen einwirken lässt, dass secundäre Reactionen möglichst ausgeschlossen werden, als Hauptproducte der Reaction die gleichen Diamidodioxyanthrachinone  $\alpha$  und  $\beta$  entstehen, welche auch bei der oben beschriebenen Umlagerung des 1.5-Dihydroxylaminanthrachinons sich bilden. Daneben entsteht in geringer Menge ein Körper, der mit dem bei der Umlagerung der Hydroxylaminverbindung ebenfalls in geringer Menge erhaltenen Körper  $\gamma$  sehr wahrscheinlich identisch ist, und ausserdem noch ein neuer Körper  $\delta$ , der jedoch schwefelhaltig ist und seine Entstehung offenbar einer durch das hier nicht zu vermeidende freie Schwefelsäureanhydrid bewirkten secundären Reaction verdankt.

Die Analogie ist eine derartig vollkommene, dass man sich die Einwirkung des Schwefelsesquioxids sehr gut so erklären kann, dass das Dinitroanthrachinon zunächst zur Dihydroxylaminverbindung reducirt wird, welche aber in der Schwefelsäurelösung sich sofort zu den Amidooxyanthrachinonen umlagert und daher als solche nicht nachgewiesen werden kann.

Zur Darstellung der Amidooxyanthrachinone aus 1.5-Dinitroanthrachinon und Schwefelsesquioxid verfahren wir wie folgt:

20 g fein zerriebenes 1.5-Dinitroanthrachinon wurden in 300 g Schwefelsäuremonohydrat suspendirt und mit einer Lösung von 5 g Schwefel in 100 g rauchender Schwefelsäure von 40 pCt. Schwefelsäureanhydridgehalt versetzt. Die Reaction beginnt sofort unter Selbsterwärmung. Man trägt dafür Sorge, dass sich die Temperatur zwischen 40—45° erhält, wobei die Einwirkung nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde beendet ist. Man giesst hierauf die Lösung in 400 g Schwefelsäure von 60° Bé. und rührt in diese Mischung so lange kaltes Wasser ein, bis die Temperatur auf 100—110° gestiegen ist, eine Operation, die den Zweck hat, vorhandene Schwefelsäureester der Amidooxyanthrachinone zu verseifen. Nach dem Erkalten filtrirt man von etwas Schwefel und von unverändertem Dinitroanthrachinon ab. In der Schwefelsäurelösung sind, wie schon erwähnt, vier Körper  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  vorhanden.  $\delta$  ist in heisser verdünnter Schwefelsäure vollkommen unlöslich und kann durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure von den Körpern  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  getrennt werden, welche man wiederum nach

der weiter oben beschriebenen Methode von einander trennt. Um  $\delta$  ganz rein zu erhalten, wurde es in 70 procentiger Schwefelsäure gelöst. Nach einigem Stehen erfolgte eine reichliche Abscheidung von gelben Krystallen (ein Sulfat). Dieselben wurden in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen, und der sich abscheidende amorphe Niederschlag nach dem Auswaschen noch feucht in Aceton gelöst. Auf Zusatz von etwas Wasser scheidet sich  $\delta$  dann in feinen Krystallen aus. Es sei darauf hingewiesen, dass  $\delta$  sich nur in frisch gefälltem, amorphem Zustande in Aceton löst, und dass es — wenn rein — eine grosse Neigung besitzt, aus dem amorphen Zustande in den krystallisirten überzugeben, womit Unlöslichkeit in Aceton verbunden ist.

Dieser Körper  $\delta$  ist schwefelhaltig, und wir vermögen über dessen Constitution zur Zeit nichts Sicheres anzugeben. Die Analyse ergab:

Procente: C 56.3, H 3.7, N 8.3, S 9.5.

Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat und Borsäure erhält man eine orangerothe Lösung mit charakteristischem Absorptionsspectrum.

Die nach obigem Verfahren aus 1.5-Dinitroanthrachinon und Schwefelsesquioxid erhaltenen Körper  $\alpha$  und  $\beta$  erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch mit den aus der Hydroxylaminverbindung erhaltenen. Ihre Analyse ergab:

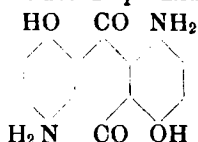
Körper  $\alpha$ : Procente: C 62.5, H 4.2, N 10.1.

»  $\beta$ : » » 61.74, » 4.01, » 10.1.

Die Analyse des Körpers  $\gamma$  ergab Zahlen, welche für ein Diamidotrioxyanthrachinon stimmen. Doch haben wir nicht die absolute Sicherheit, diesen in geringer Menge entstehenden und schwer zu reinigenden Körper in ganz reinem Zustande in Händen gehabt zu haben.

Synthese des Körpers  $\alpha$  aus Anthrarufin. Da, wie die Untersuchungen des Einen von uns, sowie von Bamberger und von Wohl gezeigt haben, aromatische Hydroxylaminderivate unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure sich zu *p*-Amidophenolderivaten umlagern, so war es äusserst wahrscheinlich, dass eins der beiden Hauptproducte  $\alpha$  oder  $\beta$  ein Diamidoanthrarufin sei. Es wurde daher versucht, ob nicht einer dieser Körper durch Nitriren des Anthrarufins und darauffolgende Reduction zu erhalten sei. Es gelang so in der That sehr leicht, den Körper  $\alpha$  zu gewinnen. 15 g reines Anthrarufin wurden in 400 g reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 10—15° mit 74 ccm Salpeterschwefelsäure, enthaltend 0.1 g HNO<sub>3</sub> pro ccm, nitriert. Das Ende der Reaction erkennt man an dem vollständigen Verschwinden des Anthrarufinspectrums. Hierbei scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher ab-

gesaugt und auf Thon abgepresst, sich als ein Dinitroanthrarufin erwies. Zur Reduction wurden 2 g desselben mit 50 ccm Eisessig fein zerrieben, und dazu eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 10 ccm concentrirter Salzsäure und 5 ccm Wasser gegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich das Diamidoanthrarufin in Form seines salzsauren Salzes oder einer Chlorzinndoppelverbindung von diesem in kurzer Zeit ab. Man filtrirt, wäscht gut aus, behandelt zur Zerlegung des Salzes mit Natriumacetat und krystallisirt aus Nitrobenzol um, woraus die charakteristischen und unverkennbaren Nadeln des Körpers  $\alpha$  sich abscheiden. Derselbe erwies sich in allen Eigenschaften mit den nach den andern oben beschriebenen Methoden erhaltenen, mit  $\alpha$  bezeichneten Körpern identisch. Nach seiner Entstehung aus 1.5-Dinitroanthrachinon einerseits und Anthrarufin andererseits muss ihm die Constitution eines Di-*p*-amidoanthrarufins



zukommen.

Hieran anschliessend möchten wir noch über einige andere von uns dargestellte Hydroxylaminderivate der Anthrachinone berichten.



lässt sich als erste Reduktionsstufe des 1.5-Dinitroanthrachinons durch passende Wahl des Reduktionsmittels und der sonstigen Versuchsbedingungen ohne Schwierigkeit erhalten. Als besonders geeignetes Reduktionsmittel haben wir uns des Phenylhydrazins bedient, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass letzteres auch im Stande ist, das Dinitroanthrachinon noch weiter zum Dihydroxylaminderivat und schliesslich zum Diamidoanthrachinon zu reduciren. Man muss daher die Reduction durch Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Alkohol, mässigen.

10 g amorphes 1.5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 ccm Alkohol und 50 g Phenylhydrazin im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Es tritt alsbald eine heftige Reaction mit Stickstoffentwicklung ein. Man entfernt die Wärmequelle und filtrirt, wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, aber noch ehe alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist, ab. Beim Erkalten krystallisirt das Nitrohydroxylaminderivat aus, der Rest kann aus der Mutterlauge durch Versetzen mit Wasser und Salzsäure gewonnen werden. Zur



Trennung von mitentstandendem Dihydroxylaminderivat — welches übrigens bei vorsichtig geleiteter Reduction nur in sehr geringer Menge entsteht — behandelt man mit kaltem Aceton, welches das Nitrohydroxylaminderivat leicht, die Dihydroxylaminverbindung nur spurenweise löst. Beim Einengen der Acetonlösung krystallisirt ersteres in langen Nadeln aus, welche durch Lösen in wenig heissem Pyridin und Versetzen mit Methylalkohol völlig rein und frei von Dihydroxylaminverbindung erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_6O_2(NO_2)(NHOH)$ .

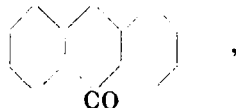
Procente: C 59.15, H 2.81, N 9.85.

Gef. » » 59.26, » 2.83, » 10.02.

Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin und Aceton, schwerer löslich in Holzgeist. Die Lösung in Natronlauge ist grün und wird auf Zusatz von Zinnoxidulnatron sofort prächtig blau, indem Reduction zum eingangs beschriebenen 1.5-Dihydroxylaminderivat stattfindet.



1.8-Dihydroxylaminanthrachinon,



entsteht durch Reduction des 1.8-Dinitroanthrachinons, d. h. desjenigen bei der Nitrirung von Anthrachinon ebenfalls entstehenden Dinitroanthrachinons, welches durch Reduction, Diazotiren der Diamidoverbindung u. s. w. Chrysazin liefert. Die Darstellung geschieht genau wie die des 1.5-Dihydroxylaminanthrachinons durch Reduction mit Zinnoxidulnatron.

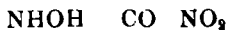
Der Körper ist, im Gegensatz zum isomeren 1.5-Derivat, in Aceton leicht löslich und krystallisirt daraus in Blättern. Die Lösung in Natronlauge ist grün gefärbt.

Durch weitere Reduction erhält man 1.8-Diamidoanthrachinon.

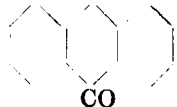
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_6O_2(NHOH)_2$ .

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 62.9, » 4.0, » 10.15.



1.8-Nitrohydroxylaminanthrachinon,



wird genau wie das entsprechende 1.5-Derivat dargestellt, nur dass für 10 g 1.8-Dinitroanthrachinon 30 g Phenylhydrazin völlig ausreichen. Beim Erkalten des Filtrats scheidet es sich fast rein in schönen glänzenden Krystallen ab, welche nur noch einmal aus Pyridin und Methylalkohol umkrystallisirt zu werden brauchen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_6O_2(NO_2)(NHOH)$ .

Procente: C 59.15, H 2.81, N 9.85.

Gef. » » 59.5, » 3.12, » 9.95.

Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in Holzgeist. In kalter, verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich, geht aber auf Zusatz von Zinnoxidulnatron mit grüner Farbe in Lösung, in Folge von Reduction zur soeben beschriebenen Dihydroxylaminverbindung.

Die Darstellung von Amidohydroxylaminanthrachinonen ist uns vorläufig nicht gelungen.



entsteht durch Reduction des 1-Mononitroanthrachinon<sup>1)</sup> mittels der entsprechenden Menge Zinnoxidulnatron. Hierbei findet jedoch sehr leicht weitere Reduction zu Monoamidoanthrachinon statt, was wir dadurch vermieden haben, dass wir die Reaction in wässrig-alkoholischer Lösung (2 Vol. Wasser, 1 Vol. Alkohol) vornahmen, wobei überdies die Reduction zum Hydroxylaminderivat viel schneller verläuft.

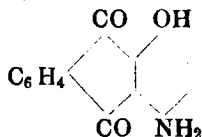
1-Monohydroxylaminanthrachinon ist in Aceton sehr leicht löslich und wird daraus in schönen braunrothen Krystallen, welche sich in Natronlauge mit grüner Farbe lösen, erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}O_2 \cdot NHOH$ .

Procente: C 70.29, H 3.78, N 5.85.

Gef. » » 70.12, » 3.95, » 6.10.

Durch Umlagerung mittels concentrirter Schwefelsäure erhält man daraus unter anderem ein Monooxymonoamidoanthrachinon, welches auch erhalten wurde durch Einwirkung von Schwefelsesquioxid auf das Mononitroanthrachinon, sowie durch Erhitzen von Chinizarin mit Ammoniak, und welchem mithin die Constitution



zukommt.

Elberfeld und Heidelberg, im November 1896.

<sup>1)</sup> Römer, diese Berichte 15, 1786.