

licher Temperatur unter Umrühren mit 60 ccm Wasser; der aus feinen Nadelchen bestehende Krystallbrei wird sofort abgesaugt und durch Auswaschen mit Wasser von der gefärbten Mutterlauge vollends befreit.

0.1204 g Sbst.: 0.0706 g CO₂, 0.0161 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 0.2089 g AgJ.

C₆H₆O₃NJ₂As (469). Ber. C 15.35, H 1.28, J 54.16.

Gef. » 15.99, » 1.50, » 54.21.

Dijodarsanilsäure ist leicht löslich in Alkalien, kaum löslich selbst in siedendem Wasser. Sie löst sich ziemlich leicht in Methylalkohol, weniger in Alkohol, Eisessig und 50-prozentiger Essigsäure, nicht in Aceton und Äther. Kann ohne Veränderung über 250° erhitzt werden; erst bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Bildung von Joddämpfen ein.

Über die Nitrierung der Arsanilsäure und die durch Reduktion der Nitroprodukte entstehenden Verbindungen soll in Bälde berichtet werden.

84. Fritz Ullmann: Studien in der Anthrachinon-Reihe.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Mitteil. a. d. Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule z. Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar 1910.)

Die Untersuchungen über die Beweglichkeit von Halogenen in aromatischen Verbindungen¹⁾ und insbesondere über den Einfluß des Kupfers²⁾ bei diesen Reaktionen stellte ich bis jetzt hauptsächlich mit Benzol- und Naphthalinderivaten an.

Im Folgenden soll vorläufig ganz kurz über ähnliche Arbeiten in der Anthrachinon-Reihe berichtet werden, die eine Anzahl jüngerer Fachgenossen unter meiner Leitung ausführen.

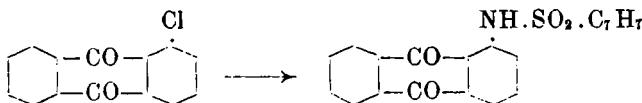
Die Untersuchungen bezwecken, unsere Kenntnisse über die in der Anthrachinon-Reihe herrschenden Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zu bereichern. Insbesondere sollen die hierbei erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte **29**, 1880 [1896]; **34**, 1150, 2174 [1901]; **35**, 2802 [1902]; **39**, 298, 356 [1906]; **40**, 641 [1907]; **41**, 1870, 3744, 3932, 3939 [1908]; **42**, 1077 [1909]; Ann. d. Chem. **332**, 38 [1904]; **366**, 79 [1909].

²⁾ Diese Berichte **36**, 2382 [1903]; **37**, 853 [1904]; **38**, 729, 2111, 2120, 2211 [1905]; **39**, 622, 1693 [1906]; Ann. d. Chem. **350**, 83, 106 [1907]; **355**, 312, 359 [1907]. Siche auch Irma Goldberg, diese Berichte **39**, 1691; **40**, 2448, 4541, sowie ihre D. R.-P. Nr. 173 523, Nr. 185 663, Nr. 187 870.

Vertreter der verschiedenen Körperklassen auf ihre Affinität geprüft werden, die sie im reduzierten (verküpften) Zustande zur Faser haben, da nach den bisherigen Beobachtungen zu erwarten ist, daß sich auch hier gewisse Gesetzmäßigkeiten zeigen werden.

Herr Otto Fodor hat über *p*-Toluolsulfamino-anthrachinon¹⁾ gearbeitet. Diese Verbindung entsteht in vorzüglicher Ausbeute aus α -Chloranthrachinon und *p*-Toluolsulfamid unter Benutzung von Kupfer als Katalysator und Nitrobenzol als Verdünnungsmittel:



Sie bildet messinggelbe, bei 224° unkorrig. schmelzende Nadelchen.

0.2347 g Sbst.: 0.1459 g BaSO₄.

C₂₁H₁₅O₄NS. Ber. S 8.49. Gef. S 8.53.

Sie besitzt keinerlei Farbstoffcharakter zum Unterschiede von dem Benzoylamino-anthrachinon²⁾. Auf die gleiche Weise läßt sich unter Benutzung von Toluolsulfanilid das Toluolsulfanilido-anthrachinon in Form von hellgelben verfilzten Nadeln gewinnen.

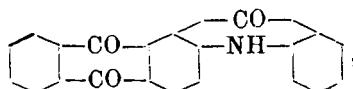
0.1031 g Sbst.: 5 ccm N (19°, 777 mm).

C₂₁H₁₉O₄NS. Ber. N 3.09. Gef. N 3.05.

Beim Verküpfen dieser Substanz wird der Toluolsulfosäurerest abgespalten, und die erzielte schwach violette Färbung auf Baumwolle ist identisch mit der unter Benutzung von 1-Anilido-anthrachinon erhaltenen.

Bedeutend kräftigere, gut ziehende Farbstoffe entstehen, wenn man in das Anthrachinonmolekül weitere Kerne eingefügt..

Eine derartige Verbindung hat Hr. Dr. Masuo Sone im Anthrachinon-1.2-acridon³⁾,



hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente die durch Kondensation von 2-Bromanthrachinon mit Anthranilsäure bei Gegenwart von Kupfer und Amylalkohol entstehende Anthrachinon-2-anilidocarbonäure. Ziegelrote, bei 286° unkorrig. schmelzende Krystalle, die sich in Pyridin mit orangegelber Farbe lösen, die beim Verdünnen blaurot wird.

¹⁾ Patentanmeldung U. 3733 IV/12q.

²⁾ D. R.-P. Nr. 213 473.

³⁾ Patentanmeldung U. 3616 vom 2. März 1909.

0.1681 g Sbst.: 6 ccm N (18.5°, 757 mm).

$C_{21}H_{13}O_4N$. Ber. N 4.09. Gef. N 4.09.

Führt man die Säure in das Chlorid über und behandelt dieses mit Aluminiumchlorid, so entsteht das orange Anthrachinon-1,2-acridon, das selbst in den hochsiedenden Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich ist.

0.1853 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 763.7 mm).

$C_{21}H_{11}O_3N$. Ber. N 4.31. Gef. N 4.18.

Die Küpe dieser Verbindung ist blutrot gefärbt, Baumwolle wird daraus in gleichen Tönen angefärbt. Beim Verhängen schlägt das Rot zuerst in Blau und dann in Orangegegelb um.

Die isomere Verbindung, das Anthrachinon-2,1-acridon wurde von Hrn. Paul Ochsner hergestellt. Die aus α -Chloranthrachinon und Anthrauilsäure sich in vorzüglicher Ausbeute bildende Anthrachinon-1-anilido- α -carbonsäure bildet rotviolette Nadeln; die entsprechenden Salze sind violett und in Wasser schwer löslich.

0.1977 g Sbst.: 6.6 cem N (19.5°, 755 min).

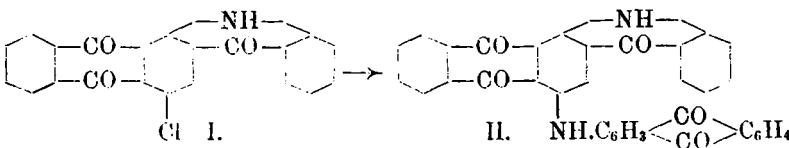
$C_{21}H_{13}O_4N$. Ber. N 4.09. Gef. N 3.88.

Diese Säure läßt sich durch Behandeln mit Schwefelsäure in das Anthrachinon-2,1-acridon überführen. Dieses ist im Gegensatz zu dem isomeren 1,2-Derivat violett und gibt eine blaue Kuppe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in Rotviolett übergehen.

0.2094 g Sbst.: 7.6 ccm N (19.5°, 755 mm).

$C_{21}H_{11}O_3N$. Ber. N 4.31. Gef. N 4.19.

Hr. Gerhard Billig stellte aus dem 1,4-Dichloranthrachinon und Anthranilsäure, das 4-Chlor-anthrachinon-2,1-acidon (I) her.



Es bildet bordeauxrote, metallisch glänzende Nadeln, die bei 257° unkorrig. schmelzen und sich in Anilin mit blauroter Farbe lösen. Baumwolle wird in violetten Tönen angefärbt.

0.2003 g Sbst.: 0.0818 g AgCl.

$C_{21}H_{10}O_3NCl$. Ber. Cl 9.87. Gef. Cl 10.10.

In dieser Verbindung läßt sich das Chlor durch andere Reste unter Zuhilfenahme von Kupfer ersetzen. So bildet z. B. das durch Erhitzen von Chloranthrachinonacridon mit α -Aminoanthrachinon bei Gegenwart von Nitrobenzol gewonnene α -Anthrachinonylaminoo-

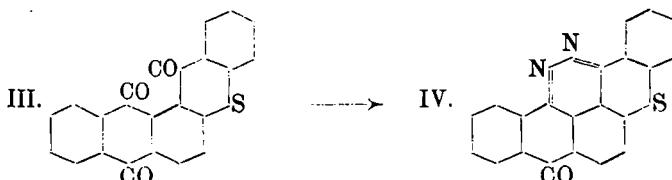
4-anthrachinon-2.1-acridon (Formel II) schwarzviolette Nadeln, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind und auch sehr schwer von siedendem Chinolin mit blauer Farbe gelöst werden.

0.1321 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{25}H_{18}N_2O_5$. Ber. N 5.15. Gef. N 5.25.

Verwendet man dagegen 1.5-Dichloranthrachinon als Ausgangsmaterial, so treten beim Behandeln mit Anthranilsäure beide Chloratome in Reaktion, und man erhält schließlich ein blauviolettes Anthrachinondiacridon.

Hr. Eduard Knecht¹⁾ hat über die Herstellung von Anthrachinon-1.2-thioxanthon Versuche angestellt. Das Ausgangsmaterial wurde aus β -Chloranthrachinon und Thiosalicylsäure unter Benutzung von Amylalkohol als Lösungsmittel gewonnen. Die Anthrochinonyl-2-thiosalicylsäure bildet gelbe, bei 271° schmelzende Krystalle, die durch Behandeln mit Schwefelsäure Anthrachinon-1.2-thioxanthon geben.



Das Anthrachinonthioxanthon krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln. Beim Verküpen entsteht eine grüne Küpe, aus der Baumwolle in blaugrünen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in Gelb umschlagen.

0.1065 g Sbst.: 0.2867 g CO_2 , 0.0288 g H_2O .

$C_{21}H_{16}O_3S$. Ber. C 73.68, H 2.92.

Gef. > 73.56, > 3.00.

Daß diesem Thioxanthonderivat die obige Formel (III) zukommt und es nicht das ebenfalls mögliche isomere Anthrachinon-2.3-thioxanthon ist, geht aus dem Verhalten der Verbindung gegen Hydrazinhydrat hervor. Sie wird dadurch in eine über 330° schmelzende goldgelbe Substanz übergeführt, die schwach basische Eigenschaften besitzt und als Anthrachinon-1.2-thioxanthon-azin (Formel IV) anzusehen ist.

0.1133 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2S$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.63.

¹⁾ Die Versuche wurden im Mai 1909 begonnen (U.3642 vom 14. März 1909); inzwischen erschien das D. R.-P. Nr. 216480, woselbst die isomere Verbindung beschrieben ist.