

Unter solchen Umständen hatte ich und habe ich natürlich nichts dagegen einzuwenden, wenn von anderer Seite ähnliche Versuche angestellt wurden. Ja es konnte nur interessant sein, wenn, wie im vorliegenden Falle, meine Resultate in einigen Punkten — obschon bei der Verschiedenheit der Versuchsanordnung, des Mediums, der wirksamen Strahlen (hier Quarz-, dort Glasgefäß) usw., ein Vergleich überhaupt schwer ist —, so in der Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Umsatz und der Abweichung des letzteren von der Proportionalität mit der Konzentration, auch unter ganz anderen Versuchsbedingungen bestätigt wurden.

Jedenfalls haben also die Hrn. Weigert und Kummerer kein einziges meiner Resultate auch nur unwahrscheinlich gemacht — eine einwandfreie Widerlegung wäre bei erwähnter Schwierigkeit eines Vergleiches ja überhaupt ausgeschlossen gewesen — und zwei meiner Befunde bestätigen müssen.

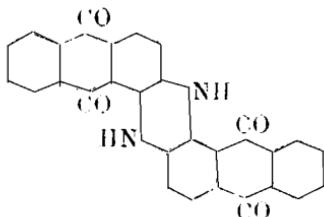
Wien, am 19. April 1913.

**201. Ernst Terres: Über 1,2-Diamino-anthrachinon und eine davon ausgehende Synthese des Indanthrens.**

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz.]

(Eingegangen am 3. April 1913.)

Der durch seine Schönheit und unverwüstliche Echtheit rasch zu großer Bedeutung gelangte Küpenfarbstoff Indanthren, in dem von seinem Entdecker R. Bohn<sup>1)</sup> ein Hydrolderivat eines Dianthrachinonazins vermutet wurde und der nach den Untersuchungen von Scholl und seinen Mitarbeitern als *trans-bisangulares*<sup>2)</sup> *N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinon-azin* aufgefaßt werden muß,



ist im Laufe der auf seine Entdeckung folgenden Jahre nach zahlreichen Verfahren dargestellt worden, von denen mehrere als einwand-

<sup>1)</sup> B. A. S. F., D. R.-P. 129845 (Friedl. 6, 412).

<sup>2)</sup> Vergl. Scholl und Seer, B. 44, 1285 [1911].

freie Beweise für seine Konstitution betrachtet werden können. Zu diesen gehört seine Darstellung aus dem unter der Einwirkung von Kupfer oder Kupfersalzen sich mit sich selbst kondensierenden 1-Amino-2-brom-anthrachinon<sup>1)</sup>), aus 1-Amino-anthrachinon unter dem Einfluß verdünnter Säuren oder von Salzen<sup>2)</sup>), aus 2-Amino-1,2'-di-anthrachinonyl-amin durch Verschmelzen mit Kaliumphenolat<sup>3)</sup>) und die Darstellung eines Dimethyl-indanthrens durch Oxydation von 2-Methyl-3-amino-anthrachinon<sup>4)</sup>.

Außerdem sind im D. R.-P. 170562<sup>5)</sup> der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zwei blaue kühnende Produkte angeführt, die durch Einwirkung von 1,2-Anthrachinon auf 1,2-Diamino-anthrachinon (aus dem Urethan des 1- oder 2-Amino-anthrachinons<sup>6)</sup>), Oxydation der Kondensationsprodukte zu gelben Azinen und Reduktion der Azine erhalten worden sind. Nähere Angaben über diese Produkte, die auf die Identität des einen oder anderen mit Indanthren schließen lassen würden, wurden nicht gemacht.

Der Zweck meiner Arbeit, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Scholl unternommen habe, war die einwandfreie Feststellung, ob aus 1,2-Diamino-anthrachinon und 1,2-Anthrachinon Indanthren erhalten werden könne. Da beim Nitrieren der Urethane des 1- und 2-Amino-anthrachinons nach dem angeführten Patente stets zwei isomere Mononitro-Körper entstehen, also eine Trennung dieser Isomeren oder ihrer Verseifungsprodukte, der Amino-nitro-anthrachinone oder von deren Reduktionsprodukten, der Diamino-anthrachinone, erforderlich ist, wobei immerhin kleine Mengen des Nebenproduktes in den gereinigten Fraktionen zurückbleiben können, habe ich das 1,2-Diamino-anthrachinon auf einem neuen Wege zu erreichen versucht, auf dem die Nebenbildung von Isomeren ausgeschlossen war<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> F. Bayer & Co., D. R.-P. 158287 (M. Kugel), 158474 (Friedl. 8, 314, 342); vergl. auch D. R.-P. 161923, 167255 (Friedl. 8, 344, 343) und D. R.-P. 234294.

<sup>2)</sup> B. A. S. F., D. R.-P. 186636, 186637 (M. H. Isler) (Friedl. 9, 777, 778); vergl. auch F. Bayer & Co., D. R.-P. 175626 (Friedl. 8, 345).

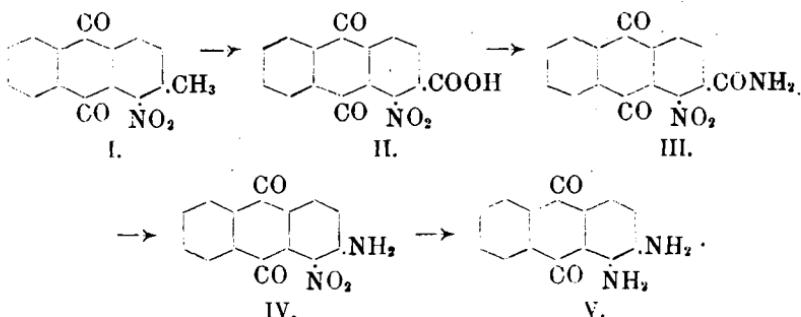
<sup>3)</sup> D. R.-P. 239211. <sup>4)</sup> D. R.-P. 238979.

<sup>5)</sup> C. 1906, II 80 (Friedl. 8, 348).

<sup>6)</sup> F. Bayer & Co., D. R.-P. 167410 (Friedl. 8, 297); vergl. auch D. R.-P. 170562.

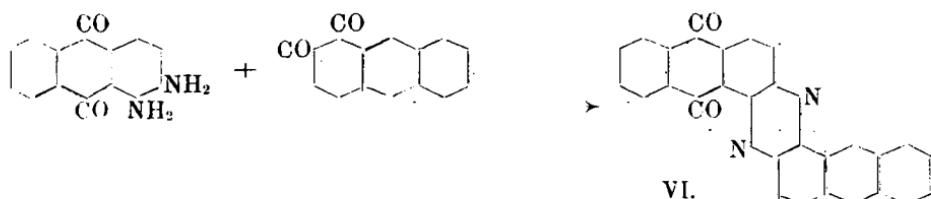
<sup>7)</sup> Zur Zeit der Ausführung meiner Versuche war das Verfahren des D. R.-P. 231091 (Hoechst) zur Darstellung von 1,2-Diamino-anthrachinon aus 1-Brom-2-amino-anthrachinon-3-sulfosäure noch nicht veröffentlicht.

Zur Lösung dieser Aufgabe wurde ausgegangen vom 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon (I). Dieses sollte durch Oxydation in 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure (II), die Carbonsäure über das Chlorid und Amid (III) in 2-Amino-1-nitro-anthrachinon (IV) und letzteres durch Reduktion in 1,2-Diamino-anthrachinon (V) verwandelt werden.



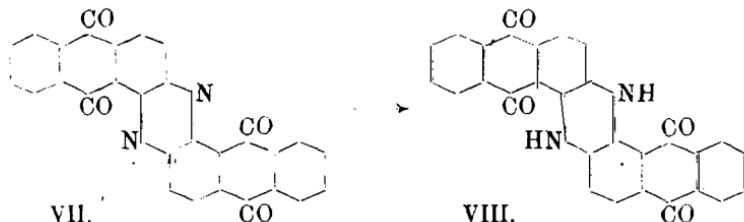
Die Durchführung dieser Reaktionsfolge hat nur zwischen den Stufen I und II wegen der bekannten Widerstandsfähigkeit ortho-nitrierter Alkylbenzole gegen Oxydationsmittel und zwischen den Stufen III und IV wegen der verhältnismäßig großen Beständigkeit des ortho-nitrierten Säureamids gegen Brom und Kalilauge Schwierigkeiten bereitet, die zwar überwunden werden konnten, aber zur Folge hatten, daß das 1,2-Diamino-anthrachinon mit recht dürftiger Ausbeute als Endprodukt der ganzen Umwandlungsreihe erhalten wurde.

Das 1,2-Diamino-anthrachinon wurde nun in üblicher Weise mit 1,2-Anthrachinon zur Reaktion gebracht. Dabei war die Entstehung zweier Isomerer, eines *trans*- und eines *cis*-bisangulären Azins vorauszusehen. Ob sie beide nebeneinander gebildet wurden, habe ich nicht untersucht. Daß aber jedenfalls das *trans*-bisangulare Anthro-anthrachinonazin (VI) in dem Reaktionsprodukte enthalten war,



geht daraus hervor, daß durch Oxydation des letzteren mittels Chromsäure und Reduktion des Oxydationsproduktes durch siedendes Chinolin in der Tat Indanthren (VIII) erhalten wurde, über die Vor-

stufe des von mir nicht in reiner Form isolierten *trans*-bisangulären Anthrachinonazins (VII).



Der Farbstoff konnte freilich nur in minimaler Menge isoliert, aber mit Indanthren durch dessen ausgeprägte Eigenschaften sowie eine von Hrn. Prof. Pregl gütigst ausgeführte Mikroelementaranalyse leicht und sicher identifiziert werden. Zur Anwendung gelangten für die Verbrennung 2.635 mg, für die Stickstoffbestimmung gar nur 1.96 mg Substanz, was besonderer Erwähnung verdient, denn es sind das wohl mit die kleinsten Mengen Substanz — etwa der fünfzigste Teil der üblichen Menge —, die für organische Elementaranalysen mit gutem Erfolge verwendet worden sind.

Im Anschluß an die Synthese des Indanthrens aus 1,2-Diamino-anthrachinon wurden aus letzterem noch einige meist einfache *angulare* Azine der Anthrachinon-Reihe hergestellt, mit Verwendung von Oxalsäure-diäthylester, Benzil, 1,2-Naphthochinon und Phenanthrenchinon<sup>1)</sup>) als zweiter Komponente. Abgesehen von dem Azin aus Oxalsäure-diäthylester gaben alle diese *angularen* Azine gemäß den Darlegungen von Scholl, Eberle und Tritsch<sup>2)</sup>) mehr oder weniger rein blaue Kupensalze im Gegensatze zu den *linearen* Azinen aus 2,3-Diamino-anthrachinon, die braune Reduktionsprodukte liefern.

Im Anhange findet sich ein Versuch über die Einwirkung von Kaliumkupfercyanür auf 2-Methyl-anthrachinonyl-1-diazoniumsulfat, der ursprünglich zur Darstellung des 2-Methyl-1-cyan-anthrachinons angestellt, aber in dieser Richtung nicht verfolgt wurde, und der zur Entstehung beträchtlicher Mengen von 2-Methyl-anthrachinon führte. Kaliumkupfercyanür vermag also auf Diazoniumsalze u. a. reduzierend zu wirken<sup>3)</sup>). Von Kupferhaloüren weiß man

<sup>1)</sup> Diese zwei letztgenannten Azine sind schon in dem D.R.-P. 170562 (F. Bayer & Co.) verzeichnet.

<sup>2)</sup> M. 32, 1043 [1911].

<sup>3)</sup> Dieser Versuch wurde im Jahre 1909 ausgeführt. Mittlerweile haben Ullmann & Schalk A. 388, 203 [1912] Anthrachinon-1-diazoniumsulfat durch Kaliumkupfercyanür in 1-Cyan-anthrachinon übergeführt. Vielleicht entstehen dabei auch gewisse Mengen Anthrachinon.

bereits, daß sie auf Diazoniumsalze der Anthrachinon-Reihe reduzierend wirken können unter Bildung von Diaanthrachinonylen<sup>1)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### I. 1,2-Diamino-anthrachion aus 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon.

##### 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure.

Die Oxydation des 2-Methyl-1-nitro-anthrachinons zur 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure bietet ähnliche Schwierigkeiten wie die entsprechende Oxydation des *o*-Nitro-toluols.

Versuche, die Scholl und Schnackenberg vor 8 Jahren angestellt, aber nicht veröffentlicht haben, haben ergeben, daß Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit und Chromsäure in Eisessig<sup>2)</sup> Ausbeuten an 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure liefern, die sich nicht über 10% der Theorie erheben. Ich habe den zuletzt genannten Versuch unter vielfacher Umänderung der Versuchsbedingungen, aber ohne besseren Erfolg wiederholt und außerdem festgestellt, daß bei Verwendung von verdünnter Salpetersäure als Oxydationsmittel die Ausbeuten an Nitro-carbonsäure beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen zwar bis auf 30 % der Theorie gesteigert werden können, dieses Verfahren aber wegen der Umständlichkeiten und des häufigen Platzens der Röhren für die Darstellung größerer Mengen nicht verwendbar ist<sup>3)</sup>.

Meine Versuche waren im Sommer 1909 abgeschlossen. Da nun mittlerweile ein in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aufgefundenes Verfahren zur Darstellung der 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure bekannt geworden ist<sup>4)</sup>, das auf der Oxydation des 2-Methyl-1-nitro-anthrachinons in konzentrierter Salpetersäure mit Chromsäureanhydrid beruht, und meinem Verfahren

<sup>1)</sup> Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 215006 (C. 1909, II, 1906).

<sup>2)</sup> Es wurden z. B. 20 g 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon mit 20 g Chromsäureanhydrid und 1500 ccm Eisessig 170–180 Stunden unter Rückfluß zum Sieden oder 3 g 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon mit 2.4 g Chromsäureanhydrid und 100 ccm Eisessig 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt, die gebildete Nitrosäure von dem zum größten Teil unverändert gebliebenen Methyl-nitro-anthrachinon durch heißes verdünntes Ammoniak getrennt und zur Entfernung von hartnäckig anhaftendem Chromoxyd mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht.

<sup>3)</sup> Die besten Ausbeuten erhielt ich bei 24-stündigem Erhitzen von 1 g amorphem 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon mit 8 ccm verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.1 im Einschmelzrohr auf 220–230°. Die so erhaltene Säure ist viel reiner als die mit Chromsäure erhaltene. Ein ähnliches Verfahren ist in der D. R. P.-Anmeldung F. 29080 (veröffentlicht 9. XI. 11) der Höchster Farbwerke beschrieben.

<sup>4)</sup> D. R.-P. 228394: vergl. D. R.-P. 229394.

in Bezug auf Bequemlichkeit und Ausbeute bedeutend überlegen ist, verzichte ich auf eine nähere Beschreibung meiner Versuche und teile nur die auf die Eigenschaften der 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure bezüglichen Beobachtungen mit.

1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure ist so gut wie unlöslich in Äther und Ligroin, leicht in heißem Aceton, und wird am besten durch Krystallisieren aus siedendem Eisessig, von dem etwa 40 Tle. zur Lösung erforderlich sind, gereinigt. Den Schmelzpunkt der reinen Säure beobachtete ich bei 283° (unkorr.).

0.1575 g Sbst.: 0.3494 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O. — 0.1274 g Sbst.: 5.7 ccm N (21°, 726 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N (297.06). Ber. C 60.59, H 2.37, N 4.72.  
Gef. » 60.50, » 2.41, » 4.96.

### 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure.

Um die Beziehungen meiner Säure zu der von Scholl und Kuoch<sup>1)</sup> aus 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon und alkoholischem Kalil gewonnenen 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure sicher zu stellen, habe ich sie durch halbstündiges Turbinieren mit frisch bereiteter Natriumsulfid-Lösung in siedendem Wasserbade zur Aminosäure reduziert. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt, der aus Aminocarbonsäure und Schwefel bestehende Niederschlag mit verdünnter Sodalösung ausgezogen und das Filtrat wieder mit Salzsäure gefällt. Das getrocknete Rohprodukt wurde dann aus 30 Tln. siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der gereinigten Säure (braunrote schimmernde Nadeln) lag bei 286° (unkorr.) und ließ im Verein mit der Stickstoffbestimmung (gef. N 5.26, ber. für C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N 5.25) erkennen, daß die Säure mit der von Scholl und Kuoch beschriebenen 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure identisch war.

### 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäureamid.

1 Tl. Nitro-carbonsäure und 1.5 Tle. Phosphorpentachlorid wurden innig zerrrieben und mit 15 Tln. Benzol am aufsteigenden Kühler bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung zum Sieden erhitzt, wozu mehrere Stunden erforderlich waren. Der Bildung einer steifen Paste wurde durch zeitweiliges Schütteln entgegengearbeitet.

<sup>1)</sup> Siehe die demnächst in den Wiener Monatsheften für Chemie erscheinende Arbeit von Scholl: Über den Mechanismus der Umlagerung von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure und die Übertragung der Reaktion in die Anthrachinonreihe.

Das in Benzol in der Hitze schwer lösliche, sich in der Kälte in kleinen gelben Nadeln abscheidende 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäurechlorid wurde nicht isoliert, sondern in der benzolischen Suspension unter Eiskühlung in das doppelte Volumen kalt gesättigten alkoholischen Ammoniaks eingetragen, das Ganze mehrere Stunden in Eiswasser stehen gelassen, dann filtriert und der Rückstand nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser zuerst nochmals aus siedendem Eisessig und, da ein kohlenstoffärmeres Nebenprodukt auf diese Weise nur schwer zu entfernen war, dann aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert.

0.1514 g Sbst.: 0.3370 g CO<sub>2</sub>, 0.0424 g H<sub>2</sub>O. — 0.1107 g Sbst.: 9.7 ccm N (27°, 732 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (296.08). Ber. C 60.79, H 2.72, N 9.46.  
Gef. • 60.71, » 3.13, » 9.60.

1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäureamid ist in den niedrig siedenden gebräuchlichen Mitteln schwer oder nicht löslich, verhältnismäßig leicht in siedendem Eisessig und krystallisiert daraus in gelben, flimmernden Blättern oder fast farblosen Prismen von mehreren Millimetern Kantenlänge. Siedendes Anilin greift die Nitrogruppe an und gibt eine dunkelviolette Lösung. Gegen siedende Natronlauge ist das Amid sehr beständig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 299—301° (unkorr.).

Durch halbstündiges Turbinieren mit einer frisch bereiteten Lösung von Ammoniumsulfid wird der Nitrokörper zum 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäureamid reduziert. Nur ein kleiner Teil wird dabei verseift und geht mit roter Farbe in Lösung. Man filtriert und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Nitrobenzol. Für die Analyse wurde bei 200° getrocknet.

0.1401 g Sbst.: 0.3476 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O. — 0.1000 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 733 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (266.1). Ber. C 67.64, H 3.79, N 10.53.  
Gef. • 67.67, • 3.58, » 10.86.

1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäureamid löst sich sehr schwer in den gebräuchlichen tiefer siedenden Mitteln, ziemlich schwer auch in Eisessig, verhältnismäßig leicht in siedendem Nitrobenzol, woraus es in kleinen roten Nadeln krystallisiert.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 279—281° (unkorr.).

#### 2-Amino-1-nitro-anthrachinon<sup>1)</sup>.

Die mit der Umwandlung des 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäureamids durch Brom und Kalilauge in 2-Amino-1-nitro-anthrachinon

<sup>1)</sup> Darstellung aus dem Urethan siehe F. Bayer & Co. D. R.-P. 167410 (C. 1906, I, 1066; Friedl. 8, 297).

verbundenen Schwierigkeiten konnten erst behoben werden, als das Säureamid im Zustande allerfeinster Verteilung zur Reaktion gebracht wurde.

1 Tl. 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäureamid wird in Eisessig gelöst, durch rasches Eingießen der heißen Lösung in viel Wasser wieder gefällt, rasch von der Flüssigkeit getrennt<sup>1)</sup> und unmittelbar darauf in feuchtem Zustande mit einer aus 1.6 Tln. Ätzkali, 1 Tl. Brom und 50 Tln. Wasser bereiteten Bromlauge zusammengebracht und vorsichtig unter langsamem Turbinieren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1½ Stunden wird von dem hellgrünen flockigen Niederschlage abfiltriert, dieser getrocknet (Ausbeute etwa 60% der Theorie) und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.0793 g Sbst.: 0.1820 g CO<sub>2</sub>, 0.0200 g H<sub>2</sub>O. — 0.1065 g Sbst.: 10.1 ccm N (22.5°, 735.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (268.08). Ber. C 62.67, H 3.01, N 10.45.

Gef. » 62.59, » 2.82, » 10.60.

Die Verbindung löst sich verhältnismäßig leicht in siedendem Aceton und Eisessig, etwa 1 Tl. in 100 Tln. des letzteren, woraus sie in gut ausgebildeten hellgrünen kleinen Blättern krystallisiert. Leichter löslich ist sie in siedendem Nitrobenzol, etwa 20 Tln., scheidet sich daraus in kleineren Krystallen ab als aus Eisessig, wird aber von Nebenprodukten leichter befreit. Der Schmelzpunkt liegt bei 266—267° (unkorr.). Pyridin und Chinolin lösen leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, desgleichen konzentrierte Schwefelsäure, mit gelber Farbe.

Um die Verbindung zu

### 1.2-Diamino-anthrachinon

zu reduzieren, muß man sie 5 Stunden in fein zerriebener Form mit einer frisch bereiteten Lösung von Ammonsulfid im Überschuß — Natriumsulfid ist wegen seiner Nebenwirkungen nicht verwendbar — unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers im siedenden Wasserbade turbinieren. Man filtriert, trocknet den Niederschlag bei 120°, entzieht ihm den beigemengten Schwefel durch siedenden Schwefelkohlenstoff und krystallisiert ihn aus verdünnter Essigsäure oder besser aus Nitrobenzol.

0.1888 g Sbst.: 0.3571 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O. — 0.1126 g Sbst.: 12.3 ccm N (23°, 731 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (238.1). Ber. C 70.56, H 4.23, N 11.77.

Gef. » 70.17, » 4.26, » 12.12.

1.2-Diamino-anthrachinon schmilzt bei 297—298°; es bildet anscheinend rhomboedrische Tafeln von grünmetallischem Oberflächen-

<sup>1)</sup> Bei längerem Verweilen nimmt es wieder krystallinische Form an und reagiert dann sehr langsam mit Brom und Lauge.

glanze und violettstichig rotem Striche. Es ist in der Hitze leicht mit roter Farbe löslich in siedendem Nitrobenzol, schwerer in Eisessig und Aceton, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbbraune Lösung, mit konzentrierter Salzsäure ein unlösliches gelbbraunes Chlorhydrat. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit entsteht in der Wärme eine rotbraune Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle schwach rosa mit violettem Stiche angefärbt wird. In diesem Gesamtverhalten stimmt es mit dem aus dem Urethan des 1-Amino-anthrachinons dargestellten 1.2-Diamino-anthrachinon des D. R.-P. 167410 der Farbenfabriken Fr. Bayer & Co.<sup>1)</sup> vollkommen überein.

## II. Indanthren aus 1.2-Diamino-anthrachinon.

*Trans-bisangulares<sup>2)</sup> 1.2-Anthrazino-anthrachinon<sup>3)</sup> (trans-bisan-gulares Anthro-anthrachinon-azin) (Formel VI).*

Werden 1.5 g 1.2-Diamino-anthrachinon in 150 g Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1.5 g des 1.2-Anthrachinons von Lagodzinski<sup>4)</sup> das uns die Badische Anilin- und Soda-fabrik in gütiger Weise zur Verfügung stellte, zum Sieden erhitzt, so bildet sich rasch ein rotbrauner Krystallbrei des Azins. Nach 20 Minuten läßt man erkalten, filtriert und wäscht mit Eisessig nach (Ausbeute 2 g). Beim Konzentrieren der Mutterlauge schied sich ein schwarzbraunes Produkt aus, das in der Hauptsache aus unverändertem 1.2-Diamino-anthrachinon bestand.

Das Azin ist unlöslich bis äußerst schwer löslich in den gebräuchlichen tiefer siedenden Mitteln, ziemlich leicht in heißem Pyridin, leicht in siedendem Nitrobenzol und besonders Chinolin und scheidet sich beim Erkalten in krystallinischer Form wieder aus, besonders leicht aus Chinolin. Es löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure dunkelgrün und wird durch Wasser zunächst als dunkelblaues Sulfat gefällt, scheint also stärker basische Eigenschaften zu besitzen, als die unten beschriebenen Azine, die durch Wasser sofort als solche wieder ausgefällt werden. Das dunkelblaue Sulfat bildet sich auch, wenn man die schwefelsaure Lösung mit Eisessig versetzt, wobei die dunkelgrüne Farbe in Blau umschlägt, ohne daß Fällung erfolgt. In konzentrierter Salpetersäure löst sich das Azin in der Kälte schwer mit stark blaustichig grüner Farbe, die in der Wärme über blau und

<sup>1)</sup> C. 1906, I, 1066, Friedländer 8, 297.

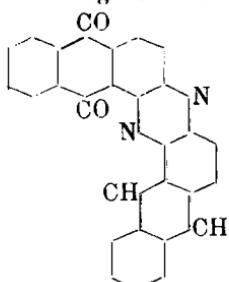
<sup>2)</sup> Vergl. Scholl, Seer, B. 44, 1235, Fußnote 1 [1911].

<sup>3)</sup> Zur Nomenklatur siehe Scholl, B. 44, 1662 [1911]; M. 32, 1048 [1911].

<sup>4)</sup> A. 342, 80 [1905]; Dienel, B. 39, 930 [1906].

blauviolett in weinrot übergeht und erinnert in dieser Eigenschaft an Anthrazin<sup>1)</sup> und *N*-Dihydro-anthrazin<sup>2)</sup>. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung entsteht ein unlösliches grünblaues Kūpensalz.

Daß das Azin eine einheitliche Verbindung sei und keine Mischung der oben formulierten *trans-bisangularen* Form mit dem *cis-bisangularen* Isomeren von nebenstehender Formel, wollen wir trotz des einheitlichen Aussehens der Krystalle nicht bestimmt behaupten. Daß die *trans-bisangulare* Form vorhanden ist, geht aus der gleich mitzuteilenden Darstellung von Indanthren hervor. Aber die minimale Ausbeute an Farbstoff läßt die Möglichkeit offen, daß das *cis-bisangulare* Isomere in nicht unerheblicher Menge beigemengt ist.



Die *trans-bisangulare* Form vorliegen ist, geht aus der gleich mitzuteilenden Darstellung von Indanthren hervor. Aber die minimale Ausbeute an Farbstoff läßt die Möglichkeit offen, daß das *cis-bisangulare* Isomere in nicht unerheblicher Menge beigemengt ist.

Im *trans-bisangularen* Anthro-anthrachinon-azin liegt eine zwölfte Reduktionsstufe des *trans-bisangularen* Anthrachinonazins vor, die in der von Scholl gegebenen Zusammenstellung<sup>3)</sup> entsprechend ihrer empirischen Zusammensetzung  $C_{28}H_{18}O_2N_2$  einzuschalten wäre zwischen *N*-Dihydro-antrahydrochinon-antranolazin,  $C_{28}H_{18}O_3N_2$ , und Anthranonazin,  $C_{28}H_{16}O_2N_2$ .

#### Umwandlung des *trans-bisangularen* Anthro-anthrachinon-azins in Indanthren.

Diese Reaktion wurde im wesentlichen in derselben Weise durchgeführt wie beim *N*-Dihydroanthranonazin, Anthrazin<sup>4)</sup> und *N*-Dihydroanthrazin<sup>5)</sup>, nämlich durch Oxydation des Anthro-anthrachinonazins mit Chromsäure zu Anthrachinonazin und Reduktion des letzteren durch siedendes Chiuolin zu Indanthren. Es gelingt aber nur bei ganz bestimmter Arbeitsweise, Indanthren zu erhalten und stets nur in minimaler Menge.

Man trägt eine Lösung von 0.5 g Anthro-anthrachinonazin in 50 g konzentrierter Schwefelsäure in 150 g Wasser ein, fügt 3 g gepulvertes Kaliumbichromat hinzu und steigert nun die Temperatur im Verlauf einer halben Stunde zuerst rasch, dann langsam bis gerade zum Sieden. Es wird mit viel Wasser versetzt, filtriert, die im Niederschlage zum Teil noch als Sulfat vorhandene Base durch Sodalösung ganz in Freiheit gesetzt, gewaschen, bei 120° getrocknet und nun mit 100 g Chinolin 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wird siedend filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Indanthren in den

<sup>1)</sup> Scholl, Berblingen, B. 36, 3445 [1903].

<sup>2)</sup> Scholl, B. 40, 938 [1907]. <sup>3)</sup> B. 40, 936 [1907].

<sup>4)</sup> Scholl, Berblingen, B. 36, 3440, 3445 [1903].

<sup>5)</sup> Scholl, B. 40, 938 [1907].

charakteristischen kupferglänzenden, mikroskopisch kleinen, wimperförmig gebogenen Nadeln aus. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 0.012 g. Die Mikroelementaranalyse wurde durch Hrn. Professor Pregl ausgeführt.

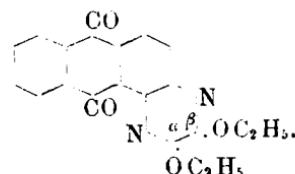
2.635 mg Sbst.: 7.31 mg CO<sub>2</sub>, 0.81 mg H<sub>2</sub>O. — 1.96 mg Sbst.: 0.117 ccm N (21°, 713 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (442.13). Ber. C 76.00, H 3.19, N 6.34.  
Gef. » 75.66, » 3.44, » 6.50.

Der Farbstoff löste sich schwer mit grünblauer Farbe in siedendem Anilin und Nitrobenzol, blau in siedendem Chinolin, mit brauner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und wurde daraus durch Wasser in blauen Flocken wieder gefällt. Mit sehr verdünnter alkalischer Hydrosulfit-Lösung entstand bei mäßigem Erwärmen eine blaue, mit konzentrierter Lösung eine braune Küpe, aus denen umgeheizte Baumwolle indanthrenblau angefärbt wurde<sup>1)</sup>. Durch dieses Verhalten im Verein mit der Elementaranalyse ist der Farbstoff einwandfrei mit Indanthren identifiziert.

### III. Einige weitere Azine aus 1.2-Diamino-anthrachinon.

Pz- (oder  $\alpha, \beta$ -)Diäthoxy-1.2-pyrazino-anthrachinon (*angulares Pz*- [od.  $\alpha, \beta$ -]) Diäthoxy-anthrachinoxalin-chinon,



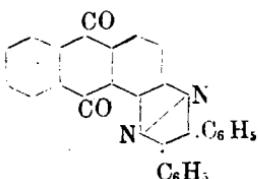
Eine Lösung von 0.3 g 1.2-Diamino-anthrachinon und 0.3 g Oxalsäure-diäthylester in 50 ccm Eisessig wurde siedend auf die Hälfte eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in nahezu theoretischer Menge in roten, zum Teil sternförmig zusammengelagerten Nadeln ab, die durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Nitrobenzol gereinigt, bei 276—277° (unkorr.) schmolzen.

Das Azin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure hellgelb und wird durch Wasser wieder gefällt. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit gibt es eine rote Küpe, die jedoch wie die der entalkylierten Verbindung, des von Scholl und Edlbacher<sup>2)</sup> beschriebenen Pz-Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinons nur eine sehr geringe Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

<sup>1)</sup> Vergl. Scholl, B. 36, 3416 [1903]; Scholl, Berblinger, Ber. 36, 3429 [1903]; Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B. 40, 390 [1907].

<sup>2)</sup> B. 44, 1729 [1911].

*Pz-* (oder  $\alpha, \beta$ -) Diphenyl-1,2-pyrazino-anthrachinon (*angulares Pz-* [oder  $\alpha, \beta$ -] Diphenyl-anthrachinoxalinchinon),



0.4 g 1,2-Diamino-anthrachinon und 0.4 g Benzil wurden mit 75 ccm Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Azin zum größten Teil in gelben Nadeln und reiner Form, mit dem Schmp. 282—283° (unkorr.) ab. Durch Konzentrieren der Mutterlauge auf ein Drittel erhält man den Rest. Für die Analyse wurde die Verbindung nochmals aus Eisessig umkristallisiert.

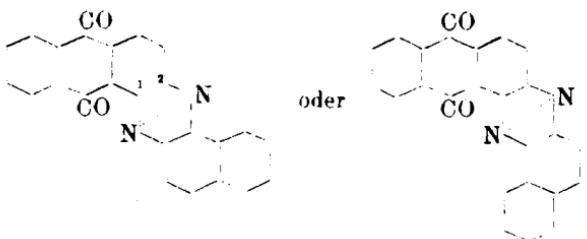
0.1453 g Sbst.: 0.4338 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O. — 0.0901 g Sbst.: 5.8 ccm N (25°, 728 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (412.14). Ber. C 81.53, H 3.91, N 6.80.

Gef. » 81.42, » 4.04, » 7.06.

Das Azin löst sich in der Hitze leicht in Xylol und Nitrobenzol, schwerer in Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelbraunroter Farbe auf. Mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung gibt es ein schwarzblaues, unlösliches Kupensalz.

*bisangulares 1,2-Naphthazino-anthrachinon (bisangulares Naphtho-anthrachinon-azin<sup>1)</sup>.*



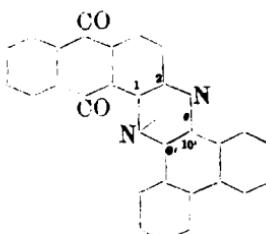
0.2 g 1,2-Diamino-anthrachinon und 0.2 g 1,2-Naphthochinon wurden mit 25 ccm Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Sieden erhitzt und das Azin durch 25 ccm Alkohol ausgefällt. Es krystallisiert aus Nitrobenzol oder besser Chinolin in braunen, mikroskopischen Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich blaustrichig carminrot und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Alkalische Natriumhydrosulfit-Lösung gibt rötlichblaue Flocken eines unlöslichen Kupensalzes.

<sup>1)</sup> Vergl. die tabellarische Zusammenstellung in D. R.-P. (F. Bayer & Co.) 170562 (Friedländer 8, 349).

0.0840 g Sbst.: 6 ccm N (25°, 735 mm):

$C_{24}H_{12}O_2N_2$  (360.11). Ber. N 7.78. Gef. N 7.91.

1.2-(9',10')-Phenanthrazino-anthrachinon (9',10'-Phenanthro-1.2-anthracchinonazin)<sup>1)</sup>,



Aus 0.4 g 1.2-Diamino-anthrachinon und 0.4 g Phenanthrenchinon in 75 ccm Eisessig durch 20 Minuten langes Sieden. Die abgeschiedenen goldgelben, seidenglänzenden, kleinen Krystalle sind reines Azin.

0.1048 g Sbst.: 6.8 ccm N (28°, 732 mm).

$C_{28}H_{14}O_2N_2$  (410.13). Ber. N 6.83. Gef. N 7.09.

Das Azin ist bei 335° noch nicht geschmolzen. Es löst sich in der Hitze leicht in Nitrobenzol, Pyridin, Chinolin und gibt aus letzterem die schönsten Krystalle. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich violettrot und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung entsteht ein dunkelgrünblaues, unlösliches Kupensalz.

#### Anhang.

Reduktion des 2-Methyl-anthrachinonyl-1-diazoniumsulfats durch Kaliumkupfercyanür zu 2-Methyl-anthrachinon.

Man läßt eine durch Diazotieren von 10 g 2-Methyl-1-amino-anthrachinon in 180 g konzentrierter Schwefelsäure mit festem Kaliumnitrit, Eintragen der Flüssigkeit in 1 l eiskaltes Wasser, Filtrieren und Nachwaschen mit 50° warmem Wasser erhaltene klare, wäßrige Lösung von 2-Methyl-anthrachinonyl-1-diazoniumsulfat an der Turbine im Laufe von 15 Minuten einfließen in eine wie üblich aus 25 g Kupfersulfat in 250 g Wasser und 30 g Cyankalium in 100 g Wasser bereitete Lösung von Kaliumkupfercyanür. Am nächsten Morgen wurde 1½ Stunden zum Sieden erhitzt, filtriert, der Niederschlag mit heißer, verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bei 110° getrocknet (11 g) und mit 200 g 17-prozentigem, äthylalkoholischem Kali 10 Stunden im Ölbad (wegen starken Stoßens) zum Sieden erhitzt und dadurch das gebildete Nitril zur Säure verseift. Diese geht beim Aufkochen der

<sup>1)</sup> Vergl. D. R.-P. 170562 (C. 1906, II. 80; Friedländer 8, 348).

mit etwa 7 Tin. heißem Wasser versetzten Flüssigkeit in Lösung, während das durch Reduktion gebildete 2-Methylanthrachinon im Niederschlag bleibt. Dieser (7 g) wurde, nachdem heiß filtriert, mit Soda-Lösung ausgekocht und durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Erhalten wurden gelbliche Nadeln, die sich durch den Schmp. 177—178° und ihre Zusammensetzung als 2-Methyl-anthrachinon zu erkennen gaben.

0.1777 g Sbst.: 0.5252 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (222.08). Ber. C 81.05, H 4.54.

Gef. » 80.60, » 4.47.

## 202. C. Glaser: Berichtigung.

(Eingegangen am 2. April 1913.)

In meinem Nachruf auf Heinrich von Brunck ist auf S. 371 und 373 dieses Jahrgangs der »Berichte« unter den zu Anfang 1880 in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik befindlich gewesenen Chemikern statt (Julius) Schuncke irrtümlich Schunck aufgeführt worden.

Heidelberg, 1. April 1913.

### B e r i c h t i g u n g e n .

Jahrgang 45, Heft 17, S. 3675, 119 mm v. o. lies: »l.1« »11«.

» 46, » 5, » 1059, 45 mm v. o. lies: »Licht« statt »Luft«.

» 46, » 5, » 1063, 17 mm v. o. lies: »-allylester« statt  
»-methylester«.