

Paraformaldehyd-Reagens lassen — im Gegensatz zu dem Triformoxim-Reagens — die Violettfärbung nicht entstehen.

Viele vergleichende Versuche lehrten, daß die Reaktion mit Triformoxim praktisch verwendbarer als die mit Paraformaldehyd sei.

Eine ähnliche Reaktion wie mit Eiweißkörpern tritt mit Indol ein. Schon in einer Lösung winziger Mengen davon entsteht unter Abscheidung von dunklen Körnchen sowohl mit dem in reiner als auch in unreiner Schwefelsäure gelösten Triformoxim bzw. Paraformaldehyd eine sehr bald schmutzig werdende, aber lange bestehenbleibende Violettfärbung. Schwer erkennbar ist der Absorptionsstreifen $\lambda = 536 \mu$ und nur in der durch Triformoxim erzeugten violetten Lösung.

Auf Tyrosin reagiert mit Grünfärbung nur das zumal in reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöste Paraformaldehyd-, nicht das Triformoxim-Reagens.

Pyrrrol läßt eine solche Reaktion vermissen.

228. Fritz Ullmann und Robert Medenwald: Über 2-Amino-anthrachinon.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Das 2-Amino-anthrachinon wurde zuerst von H. R. v. Perger¹⁾ durch Erhitzen von anthrachinon-2-sulfosaurem Ammonium mit Ammoniak unter Druck gewonnen. Jedoch betrug bei seinen Versuchen die Ausbeute nur 18—19 %. Benutzt man das Natriumsalz als Ausgangsmaterial und verlängert die Erhitzungsdauer auf 20—24 Stunden, so läßt sich die Ausbeute auf 60 % erhöhen. Eine Verbesserung der Methode wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aufgefunden.

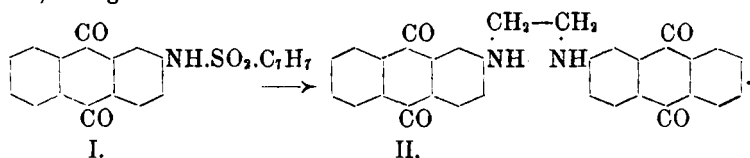
In ihrem D. R.-P. Nr. 256515 wird die Reaktion bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie z. B. Braunstein, vorgenommen, und damit eine fast quantitative Ausbeute erzielt. Diese Oxydationsmittel wirken auf das, bei der Reaktion sich bildende Sulfit oxydierend und verhindern, daß dieses auf den Anthrachinonkern reduzierend einwirkt und so zur Bildung von Nebenprodukten Veranlassung gibt.

Das 2-Amino-anthrachinon dient bekanntlich hauptsächlich zur Herstellung von Indanthren, Flavanthren und in neuerer Zeit auch für Helindongelb 3 GN. Der letztere Farbstoff wird

¹⁾ B. 12, 1567 [1879].

durch Einwirkung von Phosgen auf Amino-anthrachinon gewonnen und ist als 2,3-Dianthrachinonyl-harnstoff anzusehen, worin also zwei Anthrachinonylimin-Reste durch die CO-Gruppe verbunden sind.

Wir haben nun in erster Linie geprüft, ob durch Verknüpfung dieser Reste durch die Äthylengruppe ein Produkt entsteht, dessen Leukoverbindung substantiven Charakter besitzt. Zur Herstellung führten wir das 2-Amino-anthrachinon zuerst mittels Toluolsulfochlorid in das Toluolsulfamino-2-anthrachinon (I) über, das sich gut mit Äthylenbromid umsetzt. Das so erhaltene Äthylen-bis-toluolsulfamino-anthrachinon läßt sich durch Erwärmen mit Schwefelsäure leicht verseifen und in 2,2'-Dianthrachinonyl-äthylendiamin (II) verwandeln, das Baumwolle aus der Küpe in schwachen, orangen Tönen anfärbt:



Ferner wurde die Sulfierung von 2-Amino-anthrachinon untersucht. Beim Behandeln mit schwach rauchender Schwefelsäure bildet sich fast quantitativ eine gelbliche Amino-anthrachinon-sulfosäure, die Wolle orange färbt. Diese Säure gibt beim Bromieren, unter Eliminierung der Sulfogruppe, ein Dibrom-amino-anthrachinon, das identisch ist mit dem von R. Scholl beschriebenen 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon¹⁾, woraus hervorgeht, daß die Sulfogruppe in *ortho*-Stellung eingetreten sein muß. Um nun zu entscheiden, ob der Eintritt in α - oder β -Stellung erfolgt, wurde durch Diazotieren der Amino-sulfosäure und Behandlung der Diazoverbindung mit Alkohol in Gegenwart von Kupferpulver, die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Da die so gebildete Anthrachinon-sulfosäure keine charakteristischen Merkmale besitzt, so wurde weiter die Sulfogruppe durch Kochen mit Natriumchlorat und Salzsäure durch Chlor ersetzt und hierbei ein bei 210° schmelzendes Chlor-anthrachinon erhalten; dies erwies sich identisch mit dem bekannten 2-Chlor-anthrachinon. Die Sulfosäure ist demnach die 2-Amino-anthrachinon-3-sulfosäure.

Die direkte Nitrierung des 2-Amino-anthrachinons führt, wie R. Scholl²⁾ nachgewiesen hat, zu Nitraminen, die nach der Denitrierung 1,3-Dinitro-2-amino-anthrachinon und 3-Nitro-2-amino-anthrachinon liefern. Das 1-Nitro-2-amino-anthrachinon ist zuerst von den

¹⁾ B. 40, 1701 [1907].

²⁾ B. 37, 4427 [1904].

Farbenfabriken Bayer & Co.¹⁾ durch Nitrierung von 2-Anthrachinonyl-urethan dargestellt worden, jedoch bildet sich hierbei auch das isomere 3-Nitro-2-anthrachinonyl-urethan, das sich, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, sehr leicht in reinem Zustande gewinnen läßt. Nitriert man dagegen das 2-Acetamino-anthrachinon, so entsteht das 1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon als Hauptprodukt. Man wird daher für die Gewinnung des 3-Nitro-2-amino-anthrachinons vom Anthrachinonyl-urethan, für die Herstellung der 1-Nitro-Verbindung dagegen vom 2-Acetamino-anthrachinon ausgehen.

Des weiteren wurden die Kondensationsprodukte von 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit aromatischen Aminen untersucht. Durch Behandeln mit *p*-Toluidin z. B. bildet sich 1-Toluidino-2-amino-3-brom-anthrachinon. Diese Verbindung läßt sich sehr gut zu einem Azin oxydieren. Dieses färbt, ähnlich wie das von F. Ullmann und O. Fodor²⁾ beschriebene Anthrachinon-azin, Baumwolle in blauen Tönen an, die aber alsbald durch Luftoxydation gelb werden.

Experimenteller Teil.

p-Toluolsulf-2-amino-anthrachinon (Formel I).

11.2 g krystallisiertes 2-Amino-anthrachinon wurden mit 50 ccm Pyridin und 10.8 g (theor. 9.5 g) *p*-Toluolsulfchlorid unter Schütteln einige Zeit erwärmt und nachdem völlige Lösung eingetreten war, wenige Minuten zum Sieden erhitzt. Die noch warme, dunkelrote Reaktionsmasse wurde mit 100 ccm Alkohol versetzt, wobei sich Toluolsulfamino-anthrachinon in hellbraunen, glänzenden Krystallen ausschied, die gut mit Alkohol gewaschen wurden (17.8 g = 94.4 % der Theorie). Schmp. 289°. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in heißer, verdünnter Natronlauge gelöst, die rote, filtrierte Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt und die Masse kurze Zeit zum Sieden erhitzt (17.4 g = 92.3 % der Theorie).

Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in gelben Nadeln, die bei 304° (korr.) schmelzen.

0.2072 g Sbst.: 6.7 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{21}H_{15}O_4NS$ (377.2). Ber. N 3.71. Gef. N 3.77.

Toluolsulfamino-anthrachinon löst sich in heißem, verdünntem Alkali rot. Es ist in Äther fast unlöslich, in Alkohol und Toluol schwer, in Eisessig etwas besser, leicht in Pyridin und Nitrobenzol in der Siedehitze löslich. Von kalter, konzentrierter Schwefelsäure wird es mit roter Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen in Gelb umschlägt; Wasser fällt daraus 2-Amino-anthrachinon.

¹⁾ D. R. P. Nr. 167410.

²⁾ A. 380, 329 [1911].

Di-*p*-toluolsulf-2-amino-anthrachinon, $C_{14}H_7O_2.N(SO_2.C_7H_7)_2$.

4.5 g 2-Amino-anthrachinon wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 9 g Toluolsulfchlorid versetzt, wobei sich die Masse auf ca. 30–40° erwärmte. Darauf wurde 10 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei völlige Lösung eintrat. Auf Zusatz von 50 ccm Alkohol fiel ein brauner Niederschlag aus, der filtriert, mit Alkohol gewaschen und mit heißer, verdünnter Natronlauge ausgezogen wurde, wobei 5.5 g = 72.9% Toluolsulf-amino-anthrachinon in Lösung gingen. Der unlösliche Rückstand bestand aus Ditoluolsulfamino-anthrachinon (1.9 g = 17.9% der Theorie).

Aus Eisessig scheidet sich die Substanz in gelbbraunen Krystallen vom Schmp. 256° (korr.) aus.

0.1943 g Sbst.: 0.1689 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{31}O_6NS_2$ (531.3). Ber. S 12.07. Gef. S 11.94.

In Äther ist die Substanz unlöslich, in der Siedehitze in Alkohol und Toluol sehr schwer, etwas besser in Eisessig, leicht in Pyridin und Nitrobenzol mit gelbbrauner Farbe. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht 2-Amino-anthrachinon.

p-Toluolsulfo-2-methylamino-anthrachinon,

$C_{14}H_7O_2.N(CH_3).SO_2.C_7H_7$.

3.77 g Toluolsulfamino-anthrachinon wurden in verdünnter Natronlauge (0.7 g NaOH in 18 ccm Wasser) gelöst und zu der 30–40° warmen Lösung 1.6 g Dimethylsulfat hinzugegeben. Die Masse wurde tüchtig geschüttelt und von Zeit zu Zeit erwärmt, so daß die Temperatur auf ungefähr 50° blieb. Nach einer halben Stunde hatte sich das gelbe Reaktionsprodukt in kleinen Körnchen abgeschieden. Hierauf wurde etwas Alkohol sowie Alkali hinzugefügt und aufgeköcht. Ausbeute 3.4 g = 86.9%.

Aus Eisessig scheidet sich die Substanz in gelben Krystallen vom Schmp. 195° (korr.) aus.

0.1974 g Sbst.: 5.6 ccm N (17°, 769 mm).

$C_{22}H_{17}O_4NS$ (391.2). Ber. N 3.58. Gef. N 3.38.

Toluolsulfo-methylamino-anthrachinon ist in der Siedehitze in Äther sehr schwer löslich, ein wenig besser in Alkohol, gut in Eisessig und Toluol und leicht in Nitrobenzol mit gelber Farbe.

2-Methylamino-anthrachinon.

3.4 g Toluolsulfo-methylamino-anthrachinon wurden mit 34 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die rote Lösung schlug beim Erwärmen auf 50–70° nach kurzer Zeit in Gelbbraun um; hierauf wurden ca. 200 ccm Wasser hinzugefügt, der rote, flockige Niederschlag aufgeköcht, filtriert und neutral gewaschen (1.9 g = 92.2% d. Th.).

Die Substanz wurde zweimal aus Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisiert; sie bildet lange, rubinrote Nadeln vom Schmp. 226–227° (korr.).

0.1741 g Sbst.: 0.4848 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₂N (237.1). Ber. C 75.92, H 4.68.

Gef. » 76.10, » 4.87.

Methylamino-anthrachinon löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt die Substanz wieder in roten Flocken aus. Sie ist in Äther schwer löslich, etwas besser in Alkohol, leicht in Toluol und Eisessig mit roter Farbe.

Äthylen-bis-toluolsulf-2-amino-anthrachinon.

1.9 g Toluolsulfamino-anthrachinon wurden in 0.4 g Ätznatron und 9 ccm Wasser gelöst und mit 0.5 g Äthylenbromid im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 140–150° erhitzt. Das gelbe krystallinische Kondensationsprodukt wurde abfiltriert und gewaschen. Nach dem Trocknen wurden, durch Erwärmen mit wenig Eisessig, Spuren von Harz entfernt und geringe Mengen vom Ausgangsmaterial durch Ausziehen mit heißer verdünnter Natronlauge beseitigt. Der Rückstand (1.25 g = 64 % d. Th.) schmolz bei 265° und nach wiederholtem Umlösen aus Toluol bei 301° (korr.).

0.1059 g Sbst.: 3.1 ccm N (23°, 762 mm). — 0.1209 g Sbst.: 0.0717 g BaSO₄.

C₄₄H₃₂O₈N₂S₂ (780.4). Ber. N 3.59, S 8.22.

Gef. » 3.39, » 8.14.

Die Substanz bildet gelbe Krystalle, ist in Äther fast unlöslich und wird in der Siedehitze von Alkohol sehr schwer, etwas besser von Toluol und Eisessig aufgenommen.

Durch Verseifen von 2.7 g mit 13 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde daraus das Äthylen-bis-2-amino-anthrachinon (Formel II) gewonnen (1.52 = 93 % d. Th.). Durch Umlösen aus Nitrobenzol erhält man kleine, gelborange, glänzende Blättchen, die bei 400° schmelzen.

0.1141 g Sbst.: 0.3187 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 5.2 ccm N (22°, 756 mm).

C₃₀H₂₀O₄N₂ (472.2). Ber. C 76.23, H 4.27, N 5.93.

Gef. » 76.18, » 4.44, » 5.73.

Äthylen-bis-amino-anthrachinon ist in Äther, Alkohol, Toluol, Chlorbenzol und Eisessig selbst in der Siedehitze unlöslich und wird gut von heißem Nitrobenzol mit oranger Farbe gelöst. Beim Verküpen mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine rote Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen orange werden.

2-Amino-anthrachinon-3-sulfosäure.

10 g 2-Amino-anthrachinon wurden mit 50 ccm rauchender Schwefelsäure von 18–20-prozentigem Anhydridgehalt auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein

Tropfen der Reaktionsmasse sich völlig in siedendem Wasser löste, was nach ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden der Fall war. Der Kolbeninhalt wurde auf 100 g Eis gegossen und die Masse dann noch mit 250—300 ccm Wasser versetzt, wobei die Sulfosäure sich in dicken, bräunlichen Flocken abschied. Hierauf wurde unter Rückfluß $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, wobei das Produkt krystallinische Struktur annahm. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mit 10-prozentiger Salzsäure ausgewaschen, gut abgepreßt, in 400 ccm Wasser gelöst und heiß filtriert.

Aus der stark eingeeengten Lösung schied sich die Amino-anthrachinon-sulfosäure auf Zusatz von Salzsäure als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver ab (11.6 g = 85.3% d. Th.).

0.1785 g Sbst.: 0.1350 g BaSO₄, 0.1352 g Sbst.: 5.2 ccm N (16°, 762 mm).

C₁₄H₉O₅NS (303.1). Ber. N 4.62, S 10.58.

Gef. » 4.56, » 10.38.

In warmer konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Sulfosäure mit roter Farbe, die in dünner Schicht orange erscheint. Setzt man der schwefelsauren Lösung etwas Wasser hinzu, so fällt zuerst das Sulfat der Sulfosäure in weißen Flocken aus. In heißem Wasser ist die Säure leicht mit oranger Farbe löslich. In Alkohol, Äther, Benzol, Nitrobenzol ist die Säure dagegen unlöslich.

Das Natriumsalz krystallisiert in goldgelben Blättchen und ist gut in Wasser, kaum in Alkohol mit oranger Farbe löslich.

0.1252 g Sbst.: 0.0268 g Na₂SO₄.

C₁₄H₈O₅NSNa (325.2). Ber. Na 7.09. Gef. Na 6.94.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von 2 g Amino-anthrachinon-sulfosäure so lange mit Bromwasser, bis keine Vermehrung des gelben Niederschlages mehr erfolgt, so entstehen 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon (2.2 g = 88% der Theorie). Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in gelbbraunen, kleinen Nadeln vom Schmp. 249.5° (korr.).

0.2462 g Sbst.: 0.2419 g AgBr.

C₁₄H₇O₅NBr₂ (381). Ber. Br 41.98. Gef. Br 41.81.

Das nach den Angaben von R. Scholl¹⁾ gewonnene Produkt zeigte denselben Schmp. 249.5° (korr.), ebenso die Mischung beider.

Behufs Überführung in 2-Chlor-anthrachinon wurden 3 g Amino-anthrachinon-sulfosäure in 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 0.8 g fein gepulvertes Natriumnitrit unter Schütteln hinzugefügt und nach erfolgter Umsetzung allmählich 30 ccm Wasser zugegeben, wobei sich die Diazoverbindung teilweise ausschied. Nach Zusatz von 20 ccm Alkohol, etwas Naturkupfer C und Kupfersulfat-Lösung wurde gelinde erwärmt, wobei unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung außer dem Kupfer alles in Lösung ging. Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit, die stark nach Acetaldehyd roch, wurde mittels Natronlauge und Kochsalz das anthrachinon-sulfosaure Natrium abgeschieden,

¹⁾ B. 40, 1701 [1907].

dieses, nach dem Filtrieren und Waschen mit Salzlösung, wieder in Wasser gelöst und mittels Salzsäure und Natriumchlorat in Chlor-anthrachinon¹⁾ verwandelt (1.7 g). Das Rohprodukt schmolz bei 200° und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 210° (korr.); bei der gleichen Temperatur schmolz auch ein Gemisch dieser Substanz mit reinem 2-Chlor-anthrachinon.

0.1352 g Subst.: 0.0800 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2Cl$ (242.5). Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 14.63.

Nitrierung von 2-Acetamino-anthrachinon.

Das als Ausgangsmaterial dienende 2-Acetamino-anthrachinon wurde wie folgt hergestellt:

10 g fein gepulvertes 2-Amino-anthrachinon wurden mit einem Gemisch von 25 ccm Essigsäureanhydrid und 40 ccm Eisessig, dem ein Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt war, $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten färbte sich das Ausgangsmaterial, ohne daß völlige Lösung eintrat, gelb. Nach dem Erkalten wurde das Acetylderivat abgesaugt und mit Eisessig ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 10.8 g, d. s. 90.8 % der Theorie. Der Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit der Angabe von Perger bei 257°.

1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon.

10.8 g fein gepulvertes 2-Acetamino-anthrachinon wurden langsam, in kleinen Anteilen, bei einer 15—20° nicht übersteigenden Temperatur, in 25 ccm Salpetersäure (1.52 spez. Gew.) eingetragen. Das Acetylderivat löste sich sofort unter Wärmeentwicklung in der Säure mit rotbrauner Farbe. Auf Zusatz von 50 ccm Eisessig, die vorsichtig unter Vermeidung jeglicher Temperatursteigerung hinzugegeben wurden, schied sich das Nitroprodukt in gelben Krystallen aus. Es wurde über Glaswolle abgesaugt, erst mit Eisessig und dann mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 6.8 g = 54 % der Theorie. Das Rohprodukt ist bereits sehr rein.

Nach dem Umlösen aus Eisessig bildet die Substanz lange, silberglänzende Nadeln, die bei 277—278° (korr.) unter Zersetzung schmelzen (bei langsamem Erhitzen bemerkt man schon 6° vorher Zusammen-sintern).

0.1272 g Subst.: 0.2895 g CO_2 , 0.0406 g H_2O . — 0.1194 g Subst.: 9.1 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{16}H_{10}O_5N_2$ (310.1). Ber. C 61.92, H 3.25, N 9.04.

Gef. » 62.07, » 3.57, » 8.89.

1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon ist unlöslich in Äther; in Alkohol, Eisessig und Toluol ist es schwer löslich mit gelber Farbe, leicht in Nitrobenzol. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz mit orangegelber Farbe aufgenommen, Salzsäure fällt sie unverändert wieder aus. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird die Sub-

¹⁾ B. 44, 3128 [1911].

stanz schmutzig grün gefärbt, beim Erwärmen geht sie mit roter Farbe in Lösung. Wasser fällt daraus 1-Nitro-2-amino-anthrachinon in gelben Flocken.

Aus der salpeter-essigsuren Mutterlauge konnten durch Wasserzusatz noch 4 g eines rotbraunen Produktes vom Schmp. 190—195° gewonnen werden, das aus einem Gemisch von 1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon, 1-Nitro-2-amino-anthrachinon und wenig 3-Nitro-2-amino-anthrachinon bestand.

2-Anthrachinonyl-urethan.

Gemäß den Angaben des D. R.-P. 167410 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, wurden 8,9 g 2-Amino-anthrachinon mit 89 ccm Nitrobenzol und 7,5 g (theor. 4,3 g) Chlorkohlensäure-äthylester ²⁾, 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion ging unter starker Salzsäureentwicklung vor sich. Beim Erkalten schied sich das Urethan als grünlich-gelbes Krystallpulver aus. Ausbeute 10,9 g, d. s. 92,3 % der Theorie. Aus Eisessig erhält man gelbe Kryställchen, die bei 279—280° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

0.1023 g Sbst.: 3,9 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$ (295.1). Ber. N 4.75. Gef. N 4.43.

2-Anthrachinonyl-urethan ist in Äther unlöslich, in Alkohol ist es schwer löslich besser in Eisessig oder Toluol mit gelber Farbe, leicht in Nitrobenzol. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe, die beim Erwärmen gelbgrün wird, wobei sich unter Kohlensäure-Entwicklung 2-Amino-anthrachinon bildet.

3-Nitro-2-anthrachinonyl-urethan¹⁾.

29,5 g 2-Anthrachinonyl-urethan wurden in kleinen Anteilen bei ca. 10° in 79 ccm Salpetersäure (1,52 spez. Gew.) eingetragen und die klare Lösung mit 200 ccm Eisessig versetzt. Hierbei schied sich das 3-Nitro-Derivat in schwachgelben Nadeln aus (7 g, d. s. 20 % der Theorie), die abgesaugt, erst mit Eisessig, hierauf mit Alkohol gewaschen wurden.

Das Produkt ist sehr rein, es schmilzt bei 224° und nach dem Umlösen aus Toluol bei 225° korr.

0.1198 g Sbst.: 8,5 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{17}H_{12}O_6N_2$ (340.1). Ber. N 8.24. Gef. N 8.11.

Das 3-Nitro-anthrachinonyl-2-urethan ist in Äther unlöslich, es löst sich sehr schwer in Alkohol und in Aceton, gut in Eisessig und Toluol mit gelber Farbe, in der Siedehitze. Erwärmt man die rote, schwefelsaure Lösung, so entweicht Kohlensäure und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das 3-Nitro-2-amino-anthrachinon in hellbraunen Flocken aus, die nach dem Umlösen aus Nitrobenzol gelb-

¹⁾ Nach Versuchen des Hrn. E. Illgen.

braune, bei 316—317° (korr.) schmelzende Krystalle bilden, welche völlig identisch waren mit der von R. Scholl¹⁾ hergestellten und uns freundlichst zur Verfügung gestellten Substanz.

Aus der salpeter-essigsäuren Mutterlauge des 3-Nitro-2-anthrachinonyl-urethans wurde mit Wasser unreines 1-Nitro-anthrachinonyl-2-urethan in gelben Flocken ausgefällt und neutral gewaschen (22 g). Es schmilzt unscharf bei 175° und nach dem Umlösen aus Aceton bei 197° (19 g). Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton steigt der Schmelzpunkt auf 205° (korr.) und bleibt konstant.

0.1033 g Subst.: 7.4 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{17}H_{12}O_6N_2$ (340.1). Ber. N 8.24. Gef. N 8.23.

1-Nitro-anthrachinonyl-2-urethan ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich als sein Isomeres. Es wird sehr schwer von Äther, schwer von Alkohol und Aceton, leicht dagegen von Toluol und Eisessig in der Siedehitze aufgenommen.

1-Nitro-2-amino-anthrachinon.

2.8 g reines Nitro-acetamino-anthrachinon wurden durch Erwärmen mit 25 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Alkohol während 1½ Stunden auf dem Wasserbade verseift, aus der roten Lösung das Nitroamino-anthrachinon durch Wasser in gelbbraunen Flocken ausgefällt, filtriert und neutral gewaschen (2.3 g, d. s. 95.5 % der Theorie).

Die Substanz färbt sich gegen 280° dunkel, schmilzt bei 294° und bildet nach dem Umlösen aus Eisessig gelbbraun gefärbte glänzende Nadeln, die bei 310° (korr.) schmelzen. Der von Terres²⁾ angegebene Schmelzpunkt von 267° dürfte an einem nicht ganz reinen Präparate beobachtet worden sein.

0.1131 g Subst.: 10 ccm N (16.5°, 755 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2$ (268.1). Ber. N 10.45. Gef. N 10.36.

1-Nitro-2-amino-anthrachinon ist in Äther fast unlöslich, sehr schwer löslich in der Siedehitze in Alkohol, besser in Toluol und Eisessig mit gelbbrauner Farbe. Nitrobenzol und Pyridin lösen die Substanz leicht in der Wärme. Konzentrierte Schwefelsäure wird gelb gefärbt.

Die gleiche Substanz entsteht bei der Verseifung des 1-Nitro-anthrachinonyl-2-urethans mit Schwefelsäure, jedoch muß man von reinem, bei 205° schmelzendem Ausgangsmaterial ausgehen.

1.2-Diamino-anthrachinon.

Für die Gewinnung des Diamins wurde das durch Verseifung von 4 g 1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon erhaltene, neutral gewaschene, fein

¹⁾ B. 37, 4434 [1904].

²⁾ B. 46, 1641 [1913].

verteilte Nitro-amino-anthrachinon mit 12 g krystallisiertem Natriumsulfid in einer Porzellanschale verrieben. Die Masse färbte sich dunkelbraun, wurde dann grün, blau und zuletzt rotbraun. Hierauf wurde sie mit 100 ccm Wasser verdünnt, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, filtriert, erst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen (2.7 g = 87.8% d. Th.).

Das Produkt ist schon sehr rein und bildet nach dem Umlösen aus Nitrobenzol violette, metallisch glänzende Nadeln, die bei 303–304° (korr.) schmelzen. Terres gibt 297° (unkorr.) an.

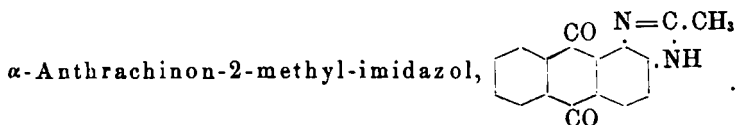
Aus 7 g 1-Nitro-2-anthrachinonyl-urethan wurden nach der gleichen Methode 4.35 g rohes, bei 288° schmelzendes 1.2-Diamino-anthrachinon (88.8% d. Th.) gewonnen und daraus durch Umlösen aus Nitrobenzol 3.9 g reines, bei 303–304° schmelzendes Produkt.

0.1072 g Stbst.: 10.6 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238.1). Ber. N 11.77. Gef. N 11.60.

Äther und Alkohol lösen das Diamin nur in Spuren, auch in Toluol und Eisessig ist es sehr schwer löslich, dagegen gut in Nitrobenzol und Pyridin in der Siedehitze mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure wird weinrot gefärbt. Auf Zusatz von Wasser fällt das gelbbraune Sulfat aus. In verdünnter Salzsäure ist die Base schwer mit orangegelber Farbe löslich.

Reduziert man dagegen das 1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon, so entsteht



1.2 g reines Nitro-acetamino-anthrachinon wurden mit 8 g krystallisiertem Natriumsulfid und 10 ccm Alkohol ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die rotbraune Lösung färbte sich grün, dann blau und war zum Schluß der Reaktion wieder rotbraun. Hierauf wurden allmählich 40 ccm Wasser zugegeben und der dunkelbraune Niederschlag (0.8 g) nach dem Erkalten abfiltriert und neutral gewaschen.

Aus Aceton umkrystallisiert, bildet das Imidazol gelbe Blättchen vom Schmp. 326° (korr.).

0.1237 g Stbst.: 0.3332 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ (262.1). Ber. C 73.26, H 3.85.

Gef. » 73.46, » 4.16.

Das Imidazol ist in Äther unlöslich, in Alkohol, Aceton und Toluol löst es sich schwer mit gelber Farbe, leicht in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin. Beim Übergießen mit starker Salzsäure werden die gelben Krystalle farblos und das gebildete Chlorhydrat löst sich auf Zusatz von Wasser. Versetzt man diese farblose Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich zuerst wieder das Imidazol aus, das

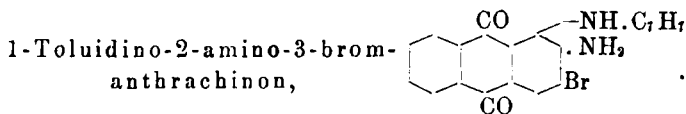
beim Erwärmen sich in der alkalischen Lösung mit oranger Farbe löst, überschüssiges Alkali bewirkt Ausscheidung des orangeroten Natriumsalzes. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird es leicht mit gelber Farbe aufgenommen.

Aus der schwefelalkalischen Mutterlauge konnten durch Zusatz von Bicarbonat noch sehr geringe Mengen einer Substanz gewonnen werden, die aus Eisessig in langen, braunen bei 239° schmelzenden Nadeln krystallisiert, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Das als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche dienende 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon wurde in Anlehnung an die von R. Scholl¹⁾ gegebene Vorschrift auf folgende Weise hergestellt:

10 g 2-Amino-anthrachinon wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dann in 300 ccm Wasser gegossen, das sich in einer Schüttelflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen befand. Hierauf wurden unter Schütteln 30 g Brom langsam hinzugegeben und das Ganze noch 3–4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das gelbe Dibromprodukt wurde abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen (16.5 g = 96%, Schmp. 236°).

Das Rohprodukt wird am zweckmäßigsten aus Nitrobenzol umkrystallisiert und das Dibrom-amino-anthrachinon in gelbbraunen Nadelchen erhalten, die bei 249.5° (korr.) schmelzen. R. Scholl gibt 239° an. Die Substanz ist in Äther sehr schwer löslich, schwer in der Siedehitze, in Alkohol, Toluol und Eisessig, leicht in Nitrobenzol mit gelbbrauner Farbe.



3.8 g reines umkrystallisiertes 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon wurden mit 1 g wasserfreiem Kaliumacetat und 34 g frisch destilliertem *p*-Toluidin in einem mit kurzem Kühlrohr versehenen Rundkolben zum Sieden erhitzt. Die bräunliche Lösung färbte sich nach 10 Minuten rot und aus dem Kühlrohr entwichen Essigsäure-Dämpfe. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wurden 40 ccm Alkohol hinzugefügt, nochmals aufgekocht und die Lösung heiß vom Kaliumbromid abgesaugt. Das rote Filtrat wurde mit 80 ccm 50-prozentiger Essigsäure versetzt, wobei das Reaktionsprodukt als dicker Krystallbrei ausfiel, der filtriert und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen wurde (3.7 g = 90%, Schmp. 175°).

Aus Alkohol krystallisiert das Amin in langen, dunkelroten, glänzenden Nadeln vom Schmp. 181° (korr.).

0.1782 g Sbst.: 0.4101 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 7 ccm N (16° , 761 mm).

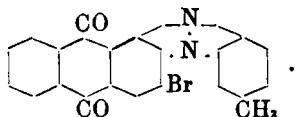
¹⁾ B. 40, 1701 [1907].

$C_{21}H_{15}O_2N_2Br$ (407.1). Ber. C 61.90, H 3.71, N 6.88.

Gef. » 62.76, » 4.17, » 7.02.

1-Toluidino-2-amino-3-brom-anthrachinon ist in der Siedehitze in Äther sehr schwer löslich, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, Toluol und Nitrobenzol; die Lösungen sind tief rot gefärbt. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit blauvioletter Farbe gelöst.

3-Brom-anthrachinon-1.2.1'.2'-4'-methyl-phenazin,



Die Oxydation des Diamins wird am besten mit Bleisuperoxyd in Nitrobenzol-Lösung ausgeführt.

1 g 1-Toluidino-2-amino-3-brom-anthrachinon wurde in 13 ccm Nitrobenzol gelöst und mit 1.1 g Bleisuperoxyd unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so daß das Reaktionswasser aus dem Kühlrohr entweichen konnte. Nachdem die rote Masse, die sich nach kurzer Zeit gelb färbte, 10 Minuten gekocht hatte, wurde die Lösung heiß filtriert. Des Filtrat erstarrte zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Die hellbraunen verfilzten Nadelchen ($0.75 \text{ g} = 74.2\%$) schmolzen bei 245° ; nach dem Umkrystallisieren aus Toluol nur um 1° höher.

0.1088 g Sbst.: 6.4 ccm N (16° , 757 mm). — 0.2137 g Sbst.: 0.0993 g AgBr.

$C_{21}H_{15}O_2N_2Br$ (403.1). Ber. N 6.95, Br 19.84.

Gef. » 6.92, » 19.78.

3-Brom-anthrachinon-1.2.1'.2'.4'-methyl-phenazin schmilzt bei 247° (korr.) ist unlöslich in Äther. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, schwer in Amylalkohol, Toluol und Eisessig, leicht in Nitrobenzol und zwar stets mit gelb bis gelbbrauner Farbe. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird es mit rotoranger Farbe aufgenommen. Mit Hydrosulfit und Natronlauge wird eine blaue Küpe gebildet, aus der Baumwolle in hellblauen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen alsbald in ein schwaches Gelb umschlagen.