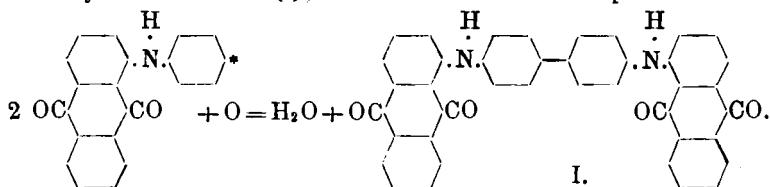


380. Kurt Brass: Über die Oxydation von Anilido-chinonen zu Benzidin-Derivaten. II.

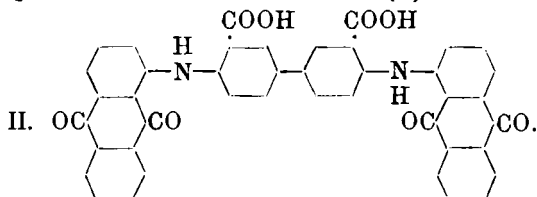
[Aus dem Chem.-Techn. Laborat. der Technischen Hochschule zu München.]
(Eingegangen am 12. August 1913.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich Anilido- α -naphthochinon in konzentriert-schwefelsaurer Lösung mit Braunstein zu Bis- α -naphthochinonyl-benzidin oxydieren läßt, und erwähnte, daß auch andre Anilido-chinone nach diesem Verfahren zu Benzidin-Abkömmlingen oxydiert werden können. Im Folgenden möchte ich über derartige Oxydationen in der Anthrachinon-Reihe berichten, welche inzwischen Gegenstand einer Patentanmeldung geworden sind²⁾.

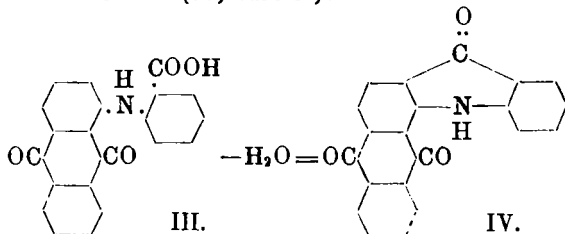
1-Anilido-anthrachinon läßt sich in analoger Weise wie Anilido- α -naphthochinon oxydieren und liefert hierbei *N, N'*-Bis-anthrachinonyl-1-benzidin (I), einen klarvioioletten Küpenfarbstoff.



Nimmt man anstatt 1-Anilido-anthrachinon 1-Anthranilido-anthrachinon (III), so erhält man die *N, N'*-Bis-[anthrachinonyl-1]-benzidin-*o*-dicarbonsäure (II).



Diese Dicarbonsäure ist befähigt, denselben Ringschluß einzugehen, welchen F. Ullmann und P. Ochsner mit der Anthrachinon-1-anilido-*o*-carbonsäure (III) bewerkstelligten und der sie zum Anthrachinon-2.1-acridon (IV) führte³⁾:

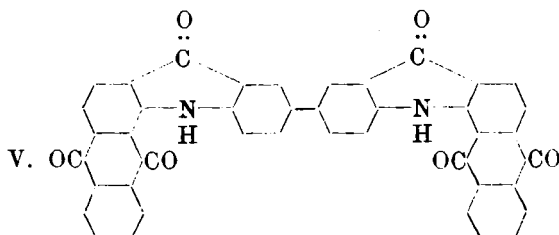


¹⁾ B. 45, 2529 [1912].

²⁾ D. R.-P.-Anm. B. 66314 Kl. 22b.

³⁾ A. 381, 4.

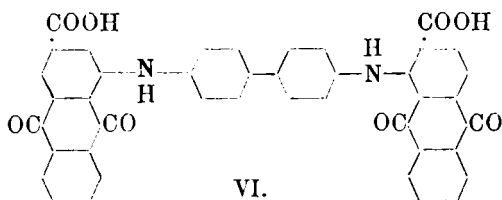
Erwärmt man nämlich die konzentriert-schwefelsaure Lösung der Dicarbonsäure (II) kurze Zeit auf 100—110°, so geht sie hierbei quantitativ und glatt in das Di-anthrachinon-2.1-acridon (V) über,



wobei die grüne Farbe der Lösung allmählich lebhaft orange wird. Auf Zusatz von Wasser erhält man das Diacridon in Form eines violetten Pulvers, welches Baumwolle aus der dunkelvioletten Hydrosulfitküpe violettbraun färbt.

Versucht man dagegen das Ullmannsche Acridon (IV) direkt zum Diacridon zu oxydieren, so gelangt man zu einem Küpenfarbstoff, welcher eine dunkelrote Hydrosulfitküpe gibt und Baumwolle rein braun färbt. Diese Verbindung erwies sich als kohlenstoffärmer als das Diacridon und enthält auch Schwefel. Es war mir bis jetzt noch nicht möglich, seine Konstitution aufzuklären. Ebenso stieß ich bei der Oxydation des von Lagodzinski und Hardine dargestellten β -Naphthochinon-3.4-acridons¹⁾ auf Schwierigkeiten.

Auch das bei der Oxydation von 1-Anilido-anthrachinon-2-carbonsäure erhaltliche *N, N'*-Bis-[2-carbonsäure-anthraquinonyl-1]-benzidin (VI),



läßt sich nicht auf die gleiche Weise, wie die im Benzidin carboxylierte Dicarbonsäure (II) ins Diacridon überführen, sondern liefert nach der oben geschilderten Methode einen rotbraunen Küpenfarbstoff (rote Hydrosulfitküpe). Wie die Analyse lehrte, ist dieser Farbstoff mit dem Diacridon isomer; von letzterem unterscheidet er sich jedoch, außer durch den verschiedenen Farbton, in auffallenderer Weise noch durch seine Löslichkeit. Er ist z. B. in Nitrobenzol mit

¹⁾ B. 27, 3073 [1894].

roter Farbe löslich (die rote Lösung zeigt gelbe Fluoreszenz), während das Diacridon darin nur sehr schwer löslich ist.

Dagegen läßt sich die im Anthrachinonkern carboxylierte Dicarbonsäure (VI) auf andre Art in das mehrfach erwähnte Diacridon überführen. Angaben darüber verdanke ich einer Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der ich an dieser Stelle auch für die bereitwillige Überlassung verschiedener Ausgangsmaterialien meinen besten Dank ausspreche. Dr. Lüttringhaus in der B. A. S. F. fand Folgendes:

Das Diacridon entsteht in guter Ausbeute, wenn man die im Beispiel 17 der britischen Patentschrift Nr. 89411 beschriebene Di-anthrachinonyl-benzidin-dicarbonsäure (VI) — dargestellt durch Kondensation von 2 Mol. 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure und 1 Mol. Benzidin — entweder in Trichlor-benzol bei höherer Temperatur mit Phosgen oder nach dem Verfahren des D. R.-P. 248170 mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Das Diacridon ist praktisch unlöslich in siedendem Anilin, außerordentlich schwer löslich in siedendem Trichlorbenzol mit violett-roter, leichter löslich in siedendem *m*-Kresol mit violettbrauner Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe. Es färbt Baumwolle aus der braunvioletten, alkalischen Hydrosulfiteküpe in violettbraunen Tönen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab



Da aber dieses nach oben geschilderter Methode dargestellte Diacridon identisch ist mit dem von mir aus der *N,N'*-Bis-anthrachinonyl-1-benzidin-*o*-dicarbonsäure (II) erhaltenen, so ist durch jene vom Benzidin ausgehende Synthese der Konstitutionsbeweis für die Oxydationsprodukte von Anilido-anthrachinon und seinen Derivaten erbracht.

In tinktorieller Beziehung zeichnen sich das Bis-anthrachinonyl-1-benzidin und seine Derivate weniger durch Schönheit ihrer violetten bis braunvioletten Färbungen, als durch außerordentlich gute Echtheit derselben aus, worin sie die Bis- α -naphthochinonyl-2-benzidine noch übertreffen. Diese Echtheitseigenschaften waren wohl von derartigen Anthrachinon-Derivaten vorauszusetzen und es ist daher begreiflich, daß man auf andren Wegen schon früher versucht hat, zwei Anthrachinon-Kerne durch eine Benzidin-Brücke zu verbinden. So wird im D. R.-P. 243489 vom Jahre 1909 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter andrem die Darstellung eines Küpenfarbstoffs durch Kondensation von 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. α -Chlor-anthrachinon beschrieben. Ferner enthält das D. R.-P. 230409

vom Jahre 1909 der Elberfelder Farbenfabriken die Darstellung eines Kondensationsprodukts aus 1 Mol. *p, p'*-Dichlor-diphenyl und 2 Mol. 1-Amino-anthrachinon. Die nach beiden Methoden dargestellten Farbstoffe erwiesen sich nach entsprechender Reinigung vollkommen identisch, sowohl unter einander, als auch mit dem auf oxydativem Wege von mir erhaltenen Bis-anthrachinonyl-1-benzidin.

Die Arbeitsweise in der Anthrachinon-Reihe weicht insofern etwas ab von derjenigen in der α -Naphthochinon-Reihe, als die Derivate der ersteren sich weniger leicht oxydieren lassen. Die leicht oxydierbaren Naphthochinon-Abkömmlinge ihrerseits aber sind während der Oxydation in konzentriert-schwefelsaurer Lösung sehr leicht Hydroxylierungen und Sulfurierungen unterworfen. Während man daher die Oxydation der Naphthochinon-anilide unter starker Kühlung vor sich gehen läßt, ist man gezwungen, die Anthrachinon-anilide bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst unter Erwärmen, zu oxydieren, allein ohne das Auftreten unangenehmer Nebenreaktionen befürchten zu müssen.

Experimentelles.

N, N'-Bis-anthrachinonyl-1-benzidin (I).

3 g 1-Anilido-anthrachinon¹⁾ werden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In einem mit einem Rührer versehenen Kölbchen trägt man nun allmählich 2 g fein pulverisierten Braunstein (80-proz.) im Verlaufe von 2 Stunden in die olivgelbe Lösung ein, wobei das Kölbchen durch ein Wasserbad von 50° erwärmt wird. Die Farbe des Reaktionsgemisches schlägt dabei nach dunkelblau um. Nachdem aller Braunstein eingetragen ist, rührt man noch 1 Stunde nach und gießt dann auf Eis, dem etwas Natriumbisulfid zugesetzt ist. Das Oxydationsprodukt scheidet sich in braunvioletten Flocken ab. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, wäscht durch Dekantation mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, saugt ab und trocknet auf Ton. Man reinigt das violette Rohprodukt am besten durch Umkrystallisieren aus Chinolin und erhält dann die Verbindung in Form eines violettbraunen Pulvers; im Mikroskop zeigen sich allerhand durchsichtige Krystallformen von violetter Farbe (Schmp. 311°).

0.1292 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1199 g Sbst.: 5.2 ccm N (18°, 723 mm).

C₄₀H₂₄O₄N₂. Ber. C 80.53, H 4.02, N 4.69.

Gef. » 80.85, » 4.38, » 4.79.

¹⁾ Ullmann und Fodor, A. **380**, 317.

Der Körper ist unlöslich in Äther und kaltem Alkohol, spurensweise löslich in heißem Alkohol und kaltem Benzol mit rotvioletter Farbe. Etwas besser lösen Benzol und Eisessig in der Hitze, sowie kaltes Nitrobenzol oder Chinolin. Ziemlich leicht wird er von diesen beiden in der Hitze mit dunkel-rhodaminroter Farbe aufgenommen. Seine Hydrosulfatküpe ist rot, daraus färbt er Baumwolle in violetterm Ton an; letzterer ist absolut waschecht und wird beim kochenden Seifen nur lebhafter. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit olivgrüner Farbe.

N,N'-Bis-anthrachinonyl-1-benzidin-*o*-dicarbonsäure (II).

In derselben Weise wie 1-Anilido-anthrachinon wird 1-Anthranilido-anthrachinon¹⁾ oxydiert: 5 g 1-Anthranilido-anthrachinon, 60 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 2.9 g Braunstein, Wasserbad von 13°. Die grüne Lösung wird blau.

Das dunkelgefärbte Rohprodukt wird aus Chinolin umkrystallisiert. Man erhält eine violettrote Krystallmasse feinsten Nadelchen. Im Mikroskop zeigen sich blaßviolette, durchsichtige, teils hornartig gebogene, teils vierkantig prismatische Krystalle. Die Verbindung schmilzt undeutlich nahe bei 360°.

0.1450 g Sbst.: 0.3910 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 5 ccm N (20°, 715 mm).

C₄₂H₂₄O₈ N₂. Ber. C 73.68, H 3.51, N 4.09.

Gef. » 73.54, » 3.88, » 4.20.

Der Körper ist unlöslich in Alkohol, Benzol, Xylol und kaltem Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Nitrobenzol mit kirschroter, in kaltem Anilin mit intensiv violetter Farbe. Chinolin löst leicht in der Kälte mit krystallvioletter, vollständig beim Sieden mit dunkelroter Farbe. Von verdünntem wie konzentriertem Alkali wird die krystallisierte Verbindung nur sehr schwer angegriffen. Dagegen löst sich das durch Eingießen der grünen konzentriert-schwefelsauren Lösung in Wasser frisch gefällte, dunkelviolette Produkt in Alkali mit grüner Farbe.

Di-anthrachinon-2.1-acridon (V).

0.7 g der reinen Dicarbonsäure (II) werden in 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in einem Ölbad auf 100–110° erhitzt, wobei die grüne Lösungsfarbe allmählich orange wird. Nach 15–20 Minuten ist die Reaktion beendet. Nun setzt man vorsichtig und unter Beibehaltung der Temperatur 16 ccm Wasser zu und bringt so das Diacridon zur Abscheidung. Nach dem Erkalten saugt man

¹⁾ Ullmann und Ochsner, A. 381, 4.

ab, kocht mit verdünnter Salzsäure so lange aus, bis keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist und wäscht endlich durch Dekantation mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure-Reaktion.

Nach dem Absaugen und Trocknen bildet das Diacridon ein stumpfviolettes Pulver; im Mikroskop zeigt sich ein vollkommen einheitliches Gemisch blaßvioletter Kryställchen ohne ausgesprochene Form.

0.1240 g Sbst.: 0.3540 g CO_2 , 0.0428 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 77.77, H 3.08.

Gef. » 77.86, » 3.86.

Es zeigt keinen Schmelzpunkt und sublimiert auch nicht. (Das einfache Acridon sublimiert beim Erhitzen in rotvioletten, prachtvoll glänzenden Nadeln.) In konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine orangegefärbte Lösung. Die Hydrosulfitküpe ist dunkelviolet; daraus wird Baumwolle vollkommen waschecht violettbraun gefärbt. Alkalien vermögen nicht anzugreifen. Es ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; Nitrobenzol in der Kälte, sowie Chinolin und Anilin in der Siedehitze lösen spurenweise, siedendes Nitrobenzol löst etwas besser mit rötlicher Farbe (siehe auch oben).

Anhang.

In der I. Mitteilung¹⁾ über die Oxydation der Anilido-chinone konnte ich das

Bis- α -naphthochinonyl-2-benzidin

noch nicht näher beschreiben. Inzwischen habe ich es jedoch rein erhalten: Anilido- α -naphthochinon²⁾ wird ebenso oxydiert, wie 2-Anilido-3-chlor- α -naphthochinon. 3 g Anilid, 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 2 g Braunstein, Eis-Kochsalz-Mischung von -12° . Die Reinigung des braunen Rohproduktes geschieht durch Füllen seiner kirschroten Nitrobenzol-Lösung mit viel Xylol.

0.1220 g Sbst.: 0.3486 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1070 g Sbst.: 5.8 ccm N (18° , 719 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 77.41, H 4.03, N 5.64.

Gef. » 77.93, » 4.22, » 6.01.

Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe. (Anilido- α -naphthochinon löst sich mit safraninroter Farbe.) Aus der gelben Küpe erhält man auf Baumwolle eine braunviolette, sehr waschechte Färbung. Der Körper ist schwer löslich in Xylol, sehr leicht löslich in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin.

¹⁾ B. 45, 2529 [1912].

²⁾ Beilstein, III, 374.