

viermaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 96—97°; schwach gelb gefärbte Tafeln. Ausbeute 3.2 g, d. h. 25 % der Theorie.

0.2504 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 26.7 ccm N (19°, 702 mm).

C₈H₆O₆N₄. Ber. C 37.8, H 2.4, N 22.2.
Gef. » 37.91, » 2.65, » 22.23.

Die Mutterlaugen bestanden aus einem dicken, gelben Öl (N-haltig), das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das Bis-diazoproduct ist in der Kälte völlig haltbar; beim Erhitzen verpufft es; gegen konzentrierte Salzsäure ist es in der Kälte beständig, ebenso verhält es sich gegen Jod, Brom und Oxalylchlorid. Beim Verseifen mit konzentrierter oder verdünnter heißer Salzsäure wird es unter Stickstoffentwicklung rasch verändert; doch es gelang, das erwartete Dichlor-di-acetyl¹⁾ nur durch seinen charakteristischen Geruch zu identifizieren; daneben resultierten zwei Verbindungen vom ungefährigen Schmp. 60° und 204°, die nicht näher untersucht wurden.

Gegen Natriummethylat ist der Ester empfindlich; führt man die Spaltung wie die des Benzoyl-diazoessigesters aus, so erhält man neben Oxalsäure Diazoessigsäure-methylester.

207. Georg Kalischer und Fritz Mayer: Über die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 1-Amino-anthrachinon.

[Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Firma Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Mainkur und dem Chemischen Laboratorium der Universität (Inst. d. Phys. Vereins) zu Frankfurt a. M.]

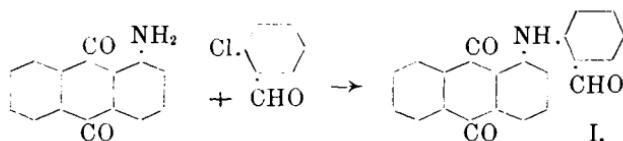
(Eingegangen am 14. Juli 1916.)

Im D. R.-P. 280711, Kl. 22 b. von 12. 9. 1913 der Firma Leopold Cassella & Co. ist ein Farbstoff beschrieben, welcher durch Erhitzen von *o*-Chlor-benzaldehyd mit 1-Amino-anthrachinon unter Zusatz von säurebindenden Mitteln und etwas Kupfer entsteht. Seine Darstellung lässt die Konstitution ohne weiteres nicht erkennen. Da aus diesem Grunde dem einen von uns (Mayer) die Frage nach der Konstitution der Klärung wert schien, seitens des Erfinders (Kalischer) bereits Versuche in gleicher Richtung im Gange waren, so war eine Vereinigung zu gemeinsamer Arbeit angebracht. Schon heute vor endgültiger Lösung der Aufgabe haben wir die Veröffentlichung der bisher erhalten-

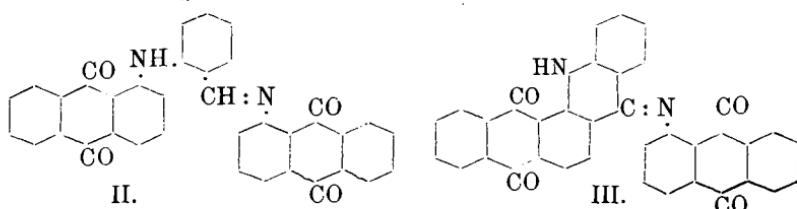
¹⁾ Keller und Maas, C. 1898, I, 24. Schmp. 124°.

tenen Ergebnisse beschlossen. Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution werden von dem einen von uns (Kalischer) fortgesetzt¹⁾.

Der Farbstoff des D. R.-P. 280711 ist nun nicht das einzige Reaktionsprodukt der Einwirkung von *o*-Chlorbenzaldehyd auf 1-Aminoanthrachinon. Vielmehr lassen sich dabei je nach Abänderung der Versuchsbedingungen im ganzen drei verschiedene Verbindungen als Hauptprodukt erhalten. Die Neigung zur Bildung eines Azomethinkörpers (Schiffschen Base)²⁾ ist offenbar gering, weil im 1-Aminoanthrachinon die Aminogruppe durch die in *ortho*-Stellung stehende Carbonylgruppe in ihrer Basizität zu stark geschwächt wird. Es gelingt daher bei höherer Temperatur in Nitrobenzollösung, besonders unter Verwendung eines großen Überschusses von *o*-Chlorbenzaldehyd, den *o*-[Anthrachinonyl-1-amino]-benzaldehyd (I.) zu erhalten:



Die zweite Verbindung, welche man bei der Einwirkung von *o*-Chlorbenzaldehyd auf 1-Aminoanthrachinon erhalten kann, entsteht durch Zusammentritt von 2 Mol. 1-Aminoanthrachinon mit 1 Mol. *o*-Chlorbenzaldehyd, wie auch noch auf andere, gleich zu beschreibende Weise. Aus der Entstehungsweise dieses Körpers folgen 2 Konstitutionsmöglichkeiten, entweder die Bildung eines Azomethins aus der Verbindung (I.) oder die eines Acridon-Abkömlings, wie die Formelbilder II. und III. zeigen.



Wir haben uns für die Konstitution eines [1-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2,1-acridons] entschieden.

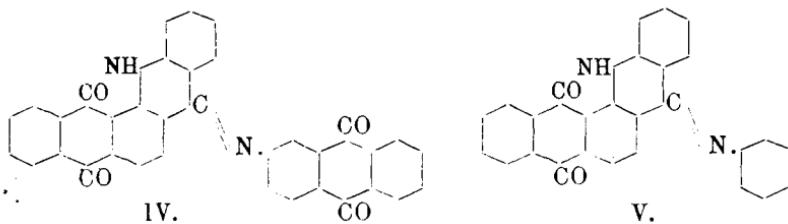
¹⁾ Die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd und anderer Aldehyde auf schwach basische Amine aller Klassen ist Gegenstand einer Untersuchung, welche im hiesigen Institut in der Durchführung begriffen ist. Ich bitte daher, mir die wissenschaftliche Bearbeitung dieses Gebietes durchaus vorbehalten zu dürfen.

Mayer.

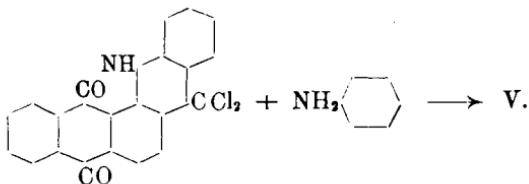
²⁾ Möhlau, B. 45, 2236 [1912].

Die Gründe sind die folgenden. Die Analyse gewährt keine sichere Entscheidung zwischen beiden Formeln. Es ist uns aber gelungen, aus dem Aldehyd (I.) und 1-Aminoanthrachinon die neue Verbindung ebenfalls zu erhalten, wenn die Einwirkung in Gegenwart eines Oxydationsmittels (Quecksilbersulfat) stattfindet. Formel III. erklärt dies durch die vorausgegangene Wegoxydation von 2 Wasserstoffatomen. Ferner bildet sich bei Einwirkung von Eisessig und Salzsäure auf die neue Verbindung in sicher nachgewiesenen Spaltstücken Anthrachinon-2,1-acridon und 1-Amino-anthrachinon. Auch dies spricht für Formel III., wenn man nicht annehmen will, daß während der Einwirkung das Acridon entsteht.

Wir haben endlich 2 andere Acridonabkömmlinge aus dem Aldehyd (I.) und den entsprechenden Aminen aufgebaut, so das [2-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (IV.) und das [Phenyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (V.).



Verbindung (V.) entsteht nun auch aus 1-Chloranthrachinon und Aminobenzylidenanilin, wie auch der Aldehyd (I.) aus 1-Chloranthrachinon und *o*-Aminobenzaldehyd entsteht. Jeden Zweifel an der Konstitution von (V.) schließt aber seine Darstellung aus Anilin und dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf das Acridon aus:



Die Darstellung der Verbindung III. ist uns auf diesem Wege nicht geglückt, weil offenbar die geringe Basizität des 1-Aminoanthrachinons im Wege steht.

Die dritte, bei der Einwirkung von *o*-Chlorbenzaldehyd auf 1-Aminoanthrachinon erhaltene Verbindung ist der blaugrüne Patentfarbstoff, welcher durch Erhitzen der beiden genannten Ausgangsstoffe bei Gegenwart von Acetat in Naphthalinlösung entsteht. Die Analysen des schwer löslichen und daher schwer in reiner Form darstellbaren Kör-

pers deuten darauf hin, daß das Verhältnis von *o*-Chlorbenzaldehyd zu 1-Aminoanthrachinon wie 1:1 ist.

Beschreibung der Versuche.

o-[Anthrachinonyl-1-amino]-benzaldehyd (I.).

2.23 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) 1-Aminoanthrachinon wurden mit 4.2 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) *o*-Chlorbenzaldehyd und 1.59 g ($\frac{3}{200}$ Mol.) wasserfreier Soda, 13 g frisch destilliertem Nitrobenzol und etwa 0.3 g Naturkupfer im Rundkolben mit Steigrohr unter häufigem Umschütteln oder besser unter Röhren auf 210—220° (Badtemperatur) erhitzt. Sobald die einsetzende Wasserabspaltung nur noch gering geworden ist, wozu etwa $\frac{1}{2}$ Stunde Einwirkungsdauer benötigt wird, saugt man die heiße Lösung vom entstandenen Kochsalz und dem Kupfer ab und läßt die neue Verbindung sich ausscheiden. Man erhält so rote Krystalle, welche sich aus Naphtha oder Nitrobenzol, am besten aus Chloroform und Äther unlösen lassen und in reiner Form bei 254° schmelzen. Aus einem Ansatz von 6.69 g 1-Aminoanthrachinon konnten etwa 5.5 g des neuen Aldehydes erhalten werden. Der reine Aldehyd löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein grüner Farbe, die beim Erhitzen nach gelb umschlägt. Bei der Reduktion des Aldehydes mit Hydrosulfit und Alkali erhält man eine rotviolette Küpe, welche Baumwolle schwach blauviolett anfärbt.

0.1560 g Sbst.: 0.4441 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 0.4588 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 4 ccm N (14.5°, 744 mm).

C₂₁H₁₃O₃N (327.11). Ber. C 77.04, H 4.00, N 4.28.
Gef. • 77.64, 77.05, » 4.10, 4.37, » 4.57.

Durch Erhitzen von 3 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) *o*-Aminobenzaldehyd mit 6 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) 1-Chloranthrachinon und 1.3 g ($\frac{1}{80}$ Mol.) wasserfreier Soda in 20 g Nitrobenzol als Lösungsmittel bei Gegenwart von etwas Kupferpulver kann man durch kurzes Erhitzen auf 220° (Badtemperatur) den gleichen Körper erhalten. Die Schmelze wird genau, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält so die Verbindung in überaus reiner Form.

[1-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (III.)

4.46 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) 1-Aminoanthrachinon, 1.40 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) *o*-Chlorbenzaldehyd, 0.7 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) wasserfreies Kaliumcarbonat, 13 g Nitrobenzol und 0.7 g Kupferpulver wurden drei Stunden im Kölbchen mit Steigrohr auf 210° (Badtemperatur) erhitzt. Die Mischung färbt sich allmählich violett und wird heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet

sich der neu gebildete Acridon-Abkömmling aus, welcher sich aus Chlorbenzol, in dem er mit violetter Farbe schwer löslich ist, umlösen läßt. Man erhält die Verbindung so in schwarzvioletten Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Es wurden im Durchschnitt bei obigem Ansatz 2 g Rohprodukt erhalten. Die Küpe ist dunkelgrün und färbt violett auf.

0.1252 g Sbst.: 0.3664 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 0.3742 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1598 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 746 mm).



Ber. C	79.22,	H	3.42,	N	5.28.
Gef.	» 79.82, 79.75, 78.72,	»	3.86, 3.67, 3.59,	»	5.08.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man 0.5 g Aldehyd (I.) mit 0.4 g 1-Aminoanthrachinon, 4 ccm Nitrobenzol und einigen Krystallen Quecksilbersulfat am Steigrohr eine halbe Stunde kocht. Beim Erkalten krystallisiert das Acridon (III.) aus, in manchen Fällen durch etwas Farbstoff verunreinigt, von dem man durch Umlösen aus Chlorbenzol trennen kann.

Erhitzt man die neue Verbindung trocken über freier Flamme so hoch, bis ein rotes Sublimat auftritt, dann bleibt eine stahlblaue glänzende Masse zurück. Das Sublimat besteht aus freiem 1-Aminoanthrachinon, das restlos aus der zurückbleibenden Masse durch heißen Alkohol entfernt werden kann und durch Schmelzpunkt und Mischprobe als solches erkannt wurde. Der Rückstand ist ein blau-grüner Farbstoff, der sich aus Chinolin umlösen läßt und in allen Reaktionen mit dem später zu besprechenden Farbstoff des Patentes übereinstimmt. Auch die Analysenwerte liegen denen des Patentfarbstoffes nahe.

4.468 mg Sbst.: 13.095 mg CO₂, 1.29 mg H₂O. — 4.998 mg Sbst.: 0.196 ccm N (19°, 740 mm).

Gef. C 79.93, H 3.23, N 4.46.

Spaltung des [1-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridons].

1 g der neuen Verbindung wurde mit 32 ccm Eisessig und 8 ccm Salzsäure 1.19 am Rückflußkühler 3 Stunden zum Kochen erhitzt. Die anfänglich violette Farbe schlug nach braun um. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach dem Erkalten abfiltriert und bestand aus Anthrachinon-2.1-acridon. Zum Nachweis wurden seine Eigenschaften mit dem nach Ullmann¹⁾ hergestellten Acridon ver-

¹⁾ A. 381, 1 ff. [1911].

gleichen. Beide lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit der gleichen braunroten Farbe, die Lösung gibt mit Wasser verdünnt einen violetten Niederschlag. Die Küpe ist blauviolett, damit gefärbte Baumwolle geht beim Verhängen über orangerot in ein blaustichiges Rot über. Aus beiden ist endlich das von Ullmann beschriebene Bromid hergestellt worden. Die verschiedenen Proben zeigten gleiche Eigenschaften und schmolzen bei 335° bzw. 339°.

In der Eisessiglösung befand sich 1-Aminoanthrachinon, welches abgetrennt und durch Schmelzpunkt und Mischprobe nachgewiesen wurde.

[2-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (IV.).

1.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) [Anthrachinonyl-imino]-benzaldehyd (I.) wurden mit 1.1 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) 2-Aminoanthrachinon und 12 ccm Nitrobenzol und einem Krystall Quecksilbersulfat am Steigrohr 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Masse abfiltriert, getrocknet und mit Wasser ausgekocht. Ausbeute 1.7 g. Der Körper lässt sich aus Nitrobenzol umlösen und gibt mit Schwefelsäure eine rotviolette Färbung.

0.1434 g Sbst.: 0.4203 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.2061 g Sbst.: 0.5994 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1608 g Sbst.: 8 ccm N (11°, 743 mm).

C₃₅H₁₈O₄N₂ (530.16). Ber. C 79.22, H 3.42, N 5.28.
Gef. » 79.94, 79.32, » 3.86, 3.97, « 5.28.

[Phenyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (V.).

3.2 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) [Anthrachinonyl-imino]-benzaldehyd (I.) wurden mit 0.93 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) frisch destilliertem Anilin, 8 ccm Nitrobenzol und einem Krystall Quecksilbersulfat 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Masse färbt sich violett. Nach dem Erkalten wurde das Ausgeschiedene abfiltriert, getrocknet und mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis kein Quecksilber mehr nachweisbar war. Der Körper lässt sich aus Nitrobenzol umlösen und bildet schöne kupferglänzende Krystalle. Ausbeute 2.5 g. Die Küpe ist rotviolett und färbt Baumwolle blau an.

38.45 mg Sbst.: 113.2 mg CO₂, 13.2 mg H₂O. — 39.87 mg Sbst.: 117.6 mg CO₂, 14.1 mg H₂O.

C₂₇H₁₆O₄N₂ (400.15). Ber. C 80.97, H 4.03.
Gef. » 80.29, 80.44, » 3.84, 3.96.

Den gleichen Körper erhält man, wenn man 3.25 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Anthrachinon-2.1-acridon mit 3.03 g ($\frac{1.5}{100}$ Mol.) Phosphorpentachlorid und 10 ccm Nitrobenzol auf 150° (Temperatur in der Flüssigkeit gemessen) erhitzt und eine Stunde unter sehr häufigem Umrühren bei dieser Temperatur beläßt. Sodann läßt man erkalten, filtriert die ausgeschiedene Chlorverbindung ab und wäscht mit Nitrobenzol nach, welches man schließlich mit Äther verdrängt. Das trockne Produkt

übergießt man mit Anilin, wobei unter starker Erwärmung und Farbumschlag von braun nach blau der Acridon-Abkömmling entsteht. Die Übereinstimmung mit dem auf dem ersten Wege erhaltenen Körper ergibt sich aus Krystallform, Küpe, Löslichkeit, wie auch der Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure.

Erhitzt man 5.94 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) *o*-Aminobenzylanilin mit 1.26 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) 1-Chloranthrachinon und 1.56 g ($\frac{3}{200}$ Mol.) und etwas Kupferpulver in 15 g Nitrobenzol gelöst, so erhält man eine rotviolette Lösung, welche bei längerem Kochen nach blauviolett umschlägt. Man filtriert heiß vom Ungleisten ab und erhält aus der erkaltenden Mutterlauge 1 g des Acridon-Abkömmlings.

Wird 1 g der Verbindung gleichviel welcher Darstellung mit 24 ccm Eisessig und 6 ccm Salzsäure 1.19 3 Stunden gekocht, so erhält man wiederum Acridon, das in allen Reaktionen mit dem von Ullmann beschriebenen Acridon ebenfalls übereinstimmt.

Farbstoff nach Patent 280711.

10 g 1-Aminoanthrachinon, 8 g *o*-Chlorbenzaldehyd, 20 g Naphthalin, 10 g geschmolzenes Kaliumacetat und 0.4 g Kupferchlorür wurden im Metallbad etwa 8 Stunden auf 225—230° (Badtemperatur) erhitzt. Die warme Schmelze wurde mit Naphtha verdünnt und der entstandene Niederschlag nach dem Filtrieren nacheinander mit heißem Anilin und stark verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein blaues Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löst, eine violettrot gefärbte Küpe gibt, die Baumwolle blaugrün anfärbt. Beim Betupfen mit Säure schlägt die Farbe nach blau um. Aus dem Ansatz wurden etwa 3.5 g Farbstoff erhalten, der zweimal aus siedendem Chinolin, in dem er auch in der Hitze schwer löslich ist, umgelöst wurde.

0.1278 g Sbst.: 0.3776 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 0.3898 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 7.815 mg Sbst.: 23.110 mg CO₂, 2.235 mg H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 6.40 ccm (17°, 740 mm). — 50.41 mg Sbst.: 2.2 ccm N (17°, 721 mm).

Analyse aus einem anderen Ansatz:

0.1215 g Sbst.: 0.5670 g CO₂, 0.0421 g H₂O. — 4.564 mg Sbst.: 13.28 mg CO₂, 1.43 mg H₂O.

C₄₉H₃₂O₄N₂ (618.20) = 2 Mol. 1-Aminoanthrachinon + 2 Mol. *o*-Chlorbenzaldehyd — (2HCl + 2H₂O).

Ber. C 81.53, H 3.59, N 4.53.

Gef. > 80.58, 81.02, 80.65, > 3.82, 3.75, 3.2, > 4.31, 4.75.

Anderer Ansatz:

C 80.07, 79.35, H 3.88, 3.51.