

Für die Auffassung der Vitalfärbung und damit der Färbung überhaupt als Adsorptionserscheinung wurde ein chemischer Beweis an übersichtlichem Material erbracht.

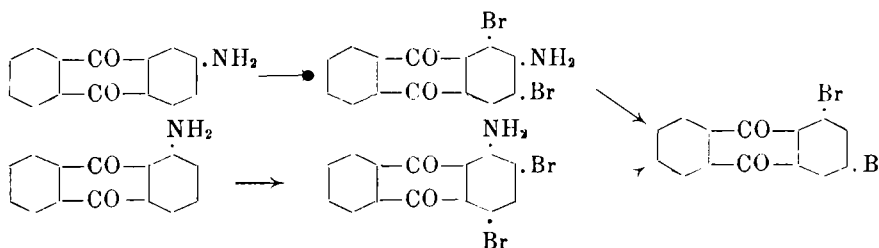
Der nach den bisherigen Arbeiten zur Färbung erforderliche Kolloidzustand erwies sich schon von feinsten Beeinflussungen der chemischen Konstitution abhängig.

## 228. Fritz Ullmann und Oskar Eiser: Über 1.3-Dibrom-anthrachinon.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juli 1916.)

Für die Herstellung des 1.3-Dibrom-anthrachinons kann sowohl 1- als auch 2-Amino-anthrachinon als Ausgangsmaterial dienen. Beide Produkte liefern bei der energischen Bromierung Dibromderivate, aus denen bei der Entamidierung das gleiche Dibrom-anthrachinon entsteht. Nach beiden Verfahren betragen die Rohausbeuten 95–96 % der Theorie, jedoch ist das aus dem 2-Amino-anthrachinon gewonnene Rohprodukt etwas reiner.



In dem 1.3-Dibrom-anthrachinon ist besonders das 1-ständige Bromatom sehr beweglich. Durch Behandeln mit Anilin bildet sich das rote 3-Brom-1-anilino-anthrachinon. Läßt man *p*-Toluolsulfamid in amylalkoholischer Lösung auf das Dibrom-anthrachinon einwirken, so entsteht das 3-Brom-1-*p*-toluolsulfamino-anthrachinon, das durch Verseifen mittels konzentrierter Schwefelsäure das rote 3-Brom-1-amino-anthrachinon liefert.

Auch Anthranilsäure reagiert nur mit dem 1-ständigen Bromatom unter Bildung von 3-Brom-1-anthrachinonyl-anthranilsäure (I.), die leicht in das entsprechende Acridon (II.) umgewandelt werden kann. Dies ist um so auffallender, da Ullmann und Sané<sup>1)</sup> ge-

<sup>1)</sup> A. 380, 336 [1911].

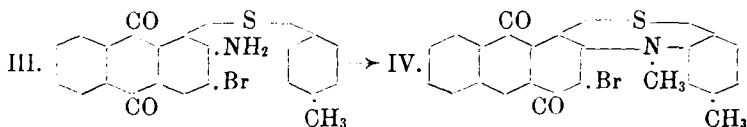
zeigt haben, daß auch 2-Brom-anthrachinon mit Anthranilsäure leicht in Reaktion gebracht werden kann.



Das Acridon färbt bedeutend bläustichiger als das von Ullmann und Ochsner<sup>1)</sup> hergestellte Anthrachinon-acridon und zieht auch schwieriger. Bei der Bromierung des Brom-anthrachinon-acridons wird nur ein Brom, selbst mit überschüssigem Brom, aufgenommen; dieser Farbstoff färbt rotstichiger als das Ausgangsmaterial und besitzt auch etwas größere Affinität zur Faser. Erhitzt man das 1.3-Dibrom-anthrachinon mit Naturkupfer C in Nitrobenzollösung, so entsteht in guter Ausbeute das 3.3'-Dibrom-1.1'-dianthrachinonyl.

Während bei den oben beschriebenen Umsetzungen immer nur das in 1-Stellung befindliche Brom reagiert, gelingt es beim Arbeiten bei höherer Temperatur, auch das schwerer bewegliche zweite Brom in Reaktion zu bringen. So bildet sich z. B. bei der Umsetzung mit Kalium-phenolat in siedendem Phenol das 1.3-Diphenoxy-anthrachinon. Auch mit 1-Amino-anthrachinon lassen sich zwei Anthrachinon-Reste in das Molekül einführen, unter Bildung von  $\alpha, \alpha'$ -Dianthrachinonyl-1.3-diaminoanthrachinon, das auf Baumwolle nach der Küpenmethode gefärbt, ein trübes Rot liefert.

In einem andern Teil der Arbeit wurden Umsetzungen mit dem 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und Mercaptanen ausgeführt. Unter Verwendung von *p*-Tolylmercaptan bildet sich das 3-Brom-2-amino-1-anthrachinonyl-*p*-thiokresol (III.), das orangerot ist. Läßt man darauf Formaldehyd und konzentrierte Schwefelsäure einwirken, so ent-

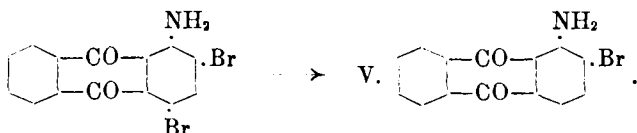


steht wahrscheinlich eine Verbindung von der Formel IV. Kondensiert man aber das Dibrom-amino-anthrachinon mit Anthrachinon-1-mercaptan, so bildet sich direkt das 3-Brom-1.2.1'.2'-dianthrachinonyl-thiazin<sup>2)</sup>, wie dies von Irma und Fritz Ullmann nachgewiesen wurde. Der gleiche Farbstoff entsteht auch, wenn man an Stelle des Anthrachinon-mercaptans das entsprechende Dianthrachinonyl-disulfid oder Anthrachinonrhodanid bei Gegenwart von Pottasche in Reaktion bringt.

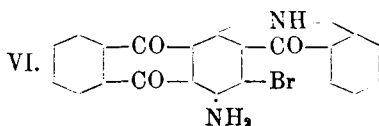
<sup>1)</sup> A. 381, 1 [1911].

<sup>2)</sup> B. 45, 832 [1912].

Des weiteren wurde das 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon untersucht. In dieser Verbindung ist das 4-ständige Bromatom besonders reaktionsfähig. Beim Erhitzen mit Anilin in schwefelsaurer Lösung findet Reduktion statt, unter Bildung von 2-Brom-1-amino-anthrachinon (V.), wobei wahrscheinlich das Anilin bromiert wird:

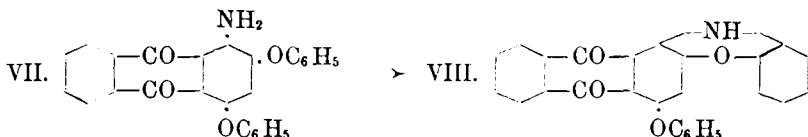


Durch Behandeln des 2.4-Dibrom-amino-anthrachinons mit Toluolsulfamid und darauffolgende Verseifung entstand das schön violette 1.4-Diamino-2-brom-anthrachinon. Durch Kondensation mit Anthranilsäure entstand die im D. R.-P. 256626 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning erwähnte 4-Amino-3-brom-1-anthrachinonyl-anthranilsäure, welche am besten gemäß den Angaben dieses D. R.-P.



mit Chlorsulfonsäure in das blaue 4-Amino-3-brom-1.2-anthrachinon-acridon (VI.) umgewandelt wird, das Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe blau<sup>1)</sup> färbt.

Bei der Einwirkung von Kaliumphenolat entstand als Hauptprodukt das Amino-2.4-diphenoxy-anthrachinon (VII.); in geringeren



Mengen bildete sich eine blaue Substanz, die durch Oxydation der vorstehenden Verbindung entstanden war und die als 4-Phenoxy-2.1-anthrachinon-phenoxazin (VIII.) anzusprechen ist.

## Experimenteller Teil.

### 1.3-Dibrom-anthrachinon.

7.7 g rohes 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon<sup>2)</sup> wurden in einem Kolben in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch Erhitzen auf

<sup>1)</sup> Die Muttersubstanz, das blaue 4-Amino-anthrachinonacridon, wurde schon früher von F. Ullmann und G. Billig (A. 381, 24 [1911]) beschrieben.

<sup>2)</sup> B. 46, 1808 [1913].

dem Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten wurden allmählich 3 g fein pulverisiertes Natriumnitrit bei ca. 20° unter Schütteln hinzugefügt, hierauf unter Schütteln 20 g Eis eingetragen und die Temperatur solange auf 20—30° gehalten, bis eine Probe beim Verdünnen mit Eis kein unverändertes Amin, sondern hellgelbe Flocken der Diazoverbindung abschied. Durch weiteren Zusatz von Eis wurde das Diazosulfat ausgefällt, die Masse in einer geräumigen Porzellanschale unter Rühren mit 50 ccm Alkohol versetzt, ca. 5 g Kupferoxydul-Paste in mehreren Portionen hinzugeben und nach beendigter Stickstoffentwicklung noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und mit heißem Wasser neutral gewaschen. Ausbeute 7.1 g = 97 % der Theorie. Schmp. 193°. Bei Verarbeitung von 46.2 g Amin wurden 43 g Dibromanthrachinon erhalten, d. s. 98.1 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde die Substanz in Eisessig gelöst und unter Zusatz von etwas Chromsäure rückfließend erhitzt, wobei sich nach dem Erkalten das Dibromanthrachinon in schönen, gelben Nadeln ausschied. 20 g Rohprodukt, gelöst in 600 ccm Essig, ergaben 16.45 g vom Schmp. 204°. Auch sehr unreine, niedrig schmelzende Mutterlaugenprodukte konnten auf diese Weise vorzüglich gereinigt werden. Zur Analyse wurde das gereinigte Produkt nochmals aus Eisessig umkrystallisiert.

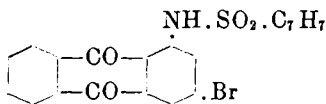
0.1807 g Sbst.: 0.3034 g CO<sub>2</sub>, 0.0279 g H<sub>2</sub>O. — 0.1758 g Sbst.: 0.1804 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (366). Ber. C 45.90, H 1.63, Br 43.71.

Gef. » 45.79, » 1.72, » 43.67.

Es bildet helle, glänzende, kanariengelbe Nadeln. Schmp. 210° (korr.) In Ligroin, Alkohol, Aceton, Äther löst es sich auch in der Siedehitze sehr schwer, leichter dagegen in Benzol und Essigsäure. Pyridin und Nitrobenzol nahmen reichliche Mengen bei gewöhnlicher Temperatur auf. Konzentrierte Schwefelsäure wird gelb gefärbt.

3-Brom-1-*p*-toluolsulfamino-  
anthrachinon,



entsteht aus 1,3-Dibromanthrachinon und *p*-Toluolsulfamid.

In einem Rundkolben wurden 2 g Dibromanthrachinon, 1.41 g *p*-Toluolsulfamid, 0.67 g wasserfreies Kaliumacetat und etwas Kupferacetat mit 20 ccm Amylalkohol unter öfterem Umschütteln rückfließend erwärmt. Die Ölbad-Temperatur wurde zwischen 150—160° gehalten. Die Masse färbte sich braunrot und nach kurzer Zeit schied sich das Reaktionsprodukt teilweise in gelb-

grünen Nadeln aus. Nach Ablauf von 3 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen, nach dem Erkalten mit Alkohol verdünnt, abgesaugt und der mit Alkohol gewaschene Rückstand mit Wasser ausgekocht. Das bei  $224^{\circ}$  schmelzende, sehr reine Rohprodukt wurde für die Analyse aus siedendem Benzol umgelöst und in Form schwach grünstichig gelber, bei  $227^{\circ}$  schmelzender Nadeln erhalten.

0.1567 g Sbst.: 4.4 ccm N ( $17.5^{\circ}$ , 750 mm). — 0.211 g Sbst.: 0.0882 g AgBr. — 0.1846 g Sbst.: 0.0946 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NSBr (456). Ber. N 3.07, S 7.01, Br 17.54.

Gef. » 3.25, » 7.04, » 17.79.

Die Substanz ist in der Siedehitze sehr wenig löslich in heißem Äther, Alkohol und Aceton, gut löslich in Benzol und Eisessig.

### 3-Brom-1-amino-anthrachinon.

Übergießt man 4.2 g Brom-toluolsulfamino-anthrachinon mit 42 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die orangegelbe Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelb, und beim Eingießen in Wasser scheidet sich das 3-Brom-1-amino-anthrachinon in braunroten Flocken ab. Die Ausbeute betrug 2.75 g = 98.9 % der Theorie. Schmp.  $241^{\circ}$ . Durch Umkrystallisieren aus der achtzigfachen Menge siedenden Toluols wurden rote, glänzende, bei  $243^{\circ}$  schmelzende Nadeln erhalten.

0.1432 g Sbst.: 0.2926 g CO<sub>2</sub>, 0.0382 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NBr (302). Ber. C 55.63, H 2.65.

Gef. » 55.73, » 2.98.

Das Produkt ist sehr wenig löslich in der Siedehitze in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Toluol und Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin.

3.02 g 3-Brom-1-amino-anthrachinon wurden fein gepulvert, mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Das Amin löste sich erst auf und alsbald schied sich in der Siedehitze das Acetylderivat in dunkelgelben, glitzernden Krystallen aus. (3.1 g = 90.1 % der Theorie. Schmp.  $210^{\circ}$ .) Durch Umlösen aus der dreißigfachen Menge Essigsäure, unter Zusatz von etwas Tierkohle, wurde ein völlig reines, bei  $214^{\circ}$  (korr.) schmelzendes Produkt erhalten.

0.1114 g Sbst.: 0.2284 g CO<sub>2</sub>, 0.0304 g H<sub>2</sub>O. — 0.206 g Sbst.: 0.1111 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr (344). Ber. C 55.81, H 2.91, Br 23.25.

Gef. » 55.92, » 3.05, » 22.95.

Es bildet gelbe, glänzende Nadeln, die sehr wenig von Äther, Alkohol und Aceton, besser von Toluol und Essigsäure mit gelber Farbe beim Erwärmen gelöst werden.

Für die Herstellung des 1-Anilino-3-brom-anthrachinons muß reines Dibromanthrachinon benutzt werden.

2 g 1.3-Dibromanthrachinon wurden in 10 ccm frisch destilliertem Anilin gelöst, mit 0.58 g wasserfreiem Kaliumacetat und einigen Körnchen Kupferacetat eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 40 ccm Alkohol hinzugefügt, das ausgeschiedene Brom-anilino-anthrachinon mit verdünnter Salzsäure und endlich mit Wasser ausgekocht. (1.25 g vom Schmp. 170°.) Aus der alkoholischen Mutterlauge wurden durch verdünnte Salzsäure noch 0.8 g vom Schmp. 167° abgeschieden. Gesamtausbeute 99.51 % der Theorie. Das Produkt wurde zur Analyse aus der zwanzigfachen Menge Essigsäure zweimal umkrystallisiert.

0.0907 g Sbst.: 2.8 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1990 g Sbst.: 0.0998 g AgBr.

$C_{20}H_{12}O_2NBr$  (378). Ber. N 3.7, Br 21.16.

Gef. » 3.67, » 21.34.

Die Substanz bildet rote, bei 175° (korr.) schmelzende Nadeln, schwer löslich in Ligroin und Äther, gut in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, mit roter Farbe. Die grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett.

### 3-Brom-1-anthrachinonyl-anthranilsäure (Formel I)

bildet sich aus dem 1.3-Dibromanthrachinon und Anthranilsäure in amyalkoholischer Lösung.

3.66 g 1.3-Dibromanthrachinon wurden mit 2.05 g Anthranilsäure fein zerrieben, 2 g Kaliumacetat, 0.05 g Naturkupfer C, 0.05 g Kupferacetat, 21 ccm Amylalkohol hinzugefügt und das Gemisch rückfließend im Ölbad unter öfterem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Ölbad-Temperatur 155°. Die Masse wurde alsbald violett und nach ungefähr 10—20 Minuten begann sich das violette Kondensationsprodukt auszuschcheiden. Nach 3-stündigem Erwärmen wurde nach Zusatz von Salzsäure der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Der violette Rückstand wog 4 g = 94.8 % der Theorie. Schmp. 255°. Er wurde mit Benzol ausgekocht, wobei 0.4 g unverändertes Dibromanthrachinon in Lösung gingen und der Schmelzpunkt auf 265° stieg. Für die Analyse wurde die Säure behufs Reinigung aus der hundertfachen Menge Eisessig mehrere Male umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 271° (korr.) stieg und konstant blieb.

0.172 g Sbst.: 5.1 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{21}H_{13}O_4NBr$  (422). Ber. N 3.32. Gef. N 3.48.

Die Säure bildet, aus Essigsäure krystallisiert, ziegelrote, verfilzte, glänzende Nadeln, die in Ligroin und Äther fast unlöslich sind,

sehr schwer in der Siedehitze von Alkohol, Aceton und Benzol, schwer von Essigsäure, sehr leicht von Nitrobenzol gelöst werden. Pyridin löst die Säure mit intensiv orangeroter Farbe; die Alkalisalze sind blaviolett und schwer löslich. Die grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäurelösung wird beim Erwärmen braunrot.

### 3-Brom-anthrachinon-2.1-acridon (Formel II).

Das 3-Bromanthrachinon-2.1-acridon läßt sich gut aus der 3-Bromanthrachinonyl-anthranilsäure herstellen, indem man die Säure mittels Phosphorpentachlorids in das Säurechlorid überführt und dieses in Nitrobenzollösung auf höhere Temperatur erhitzt.

4.22 g feinpulverisierte Brom-anthrachinonyl-anthranilsäure und 2.62 g Phosphorpentachlorid wurden mit 25 ccm wasserfreiem Toluol unter fortwährendem Schütteln zum Sieden erhitzt; dabei entwickelt sich heftig Salzsäure und die pulverisierte Säure färbte sich bordeauxrot und ging in das krystallinische Säurechlorid über. Die Reaktion war nach 30 Minuten zu Ende, die Masse erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der rasch abgesaugt, tüchtig gepreßt, mit Ligroin gut ausgewaschen und in einem trocknen, mit Kühlrohr versehenen Kolben mit 15 ccm wasserfreiem Nitrobenzol übergossen wurde. Beim Erhitzen entwickelte sich abermals Salzsäure, das Säurechlorid ging mit roter Farbe in Lösung, und bei der fortschreitenden Acridonbildung wurde die Flüssigkeit rein rotviolett. Nachdem die Salzsäureentwicklung beendet war, erstarrte beim Erkalten die Masse zu einem violettgefärbten Krystallbrei, der abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 3.35 g = 82.9 % d. Th., Schmp. 298°. 1 g wurde für die Analyse aus 30 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei 0.85 g Substanz erhalten wurde, welche bei 303° schmolzen.

0.1971 g Sbst.: 0.4497 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr (404). Ber. C 62.38, H 2.47.

Gef. » 62.23, » 2.59.

Das Acridon bildet schöne, glänzende, rotviolette Krystalle, die in Ligroin, Äther, Alkohol und Aceton fast unlöslich sind und spurenweise von Toluol und Essigsäure mit schwach rotvioletter Farbe aufgenommen werden. In Pyridin ist es in der Hitze gut und in Nitrobenzol leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich orangegelb. Wasser scheidet das Acridon wieder in Form blavioletter Flocken aus. Mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine tiefviolett gefärbte Küpe. Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen erst rot, dann violett werden.

Durch Behandeln vorstehenden Farbstoffes mit Brom entsteht ein Dibrom-anthrachinon-acridon.

4 g Brom-anthrachinon-acridon wurden in einem mit eingeschliffenem Kugelkühler versehenen Rundkölbchen mit 20 ccm Nitrobenzol übergossen; dazu wurden 2 g Brom hinzugefügt, wobei die Masse unter Erwärmen rötlichbraun wurde. Beim Erhitzen zum Sieden entwich Bromwasserstoff, es trat Lösung ein und nach 40 Minuten war die Umsetzung beendet. Beim Erkalten schied sich das Bromierungsprodukt in violettroten Nadeln ab. 4.55 g = 94.21 % d. Th. Schmp. 298°. Das Produkt war völlig rein.

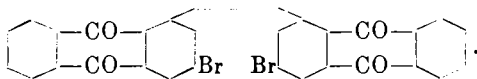
0.2312 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 770 mm). — 0.1558 g Sbst.: 0.1211 g AgBr.

$C_{21}H_9O_3Br_2N$  (483). Ber. N 2.89, Br 33.13.

Gef. » 2.75, » 33.07.

Der Farbstoff ist etwas leichter löslich in Pyridin und Nitrobenzol als das Ausgangsmaterial. Die Färbung auf Baumwolle ist gleichfalls rotstichiger. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich violette Flocken ab.

3.3'-Dibrom-1.1'-dianthrachinonyl,



Die Substanz entsteht aus 1.3-Dibromanthrachinon durch Behandeln mit Naturkupfer C in Nitrobenzollösung.

3.66 g Dibromanthrachinon wurden in 8 ccm wasserfreiem Nitrobenzol gelöst, 1.26 g Naturkupfer C hinzugefügt und mit aufgesetztem Kühlrohr im Ölbad zum Sieden erwärmt. Das gebildete Kondensationsprodukt schied sich bald in gelben Krystallen aus und in 4 Stunden war die Umsetzung beendet. Die Masse wurde mit Alkohol verdünnt, das Dibromdianthrachinonyl mit heißem Alkohol gewaschen und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es hinterblieben 1.85 g, d. s. 64.7 % d. Th., Schmp. 395°. Durch Umlösen aus der 10-fachen Menge Nitrobenzol erhält man sehr schöne gelbe, bei 397° schmelzende Nadeln.

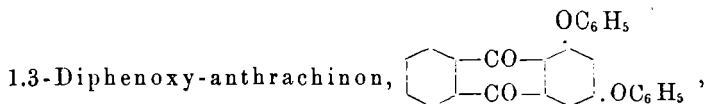
0.1288 g Sbst.: 0.2775 g  $CO_2$ , 0.0254 g  $H_2O$ . — 0.1708 g Sbst.: 0.112 g AgBr.

$C_{28}H_{12}O_4Br_2$  (572). Ber. C 58.74, H 2.09, Br 27.97.

Gef. » 58.76, » 2.20, » 27.90.

Sie sind in Äther, Alkohol und Essigsäure fast unlöslich, werden in der Hitze sehr wenig von Toluol und Pyridin, leicht von Nitrobenzol aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird citronengelb gefärbt.





entsteht aus 1.3-Dibromanthrachinon und Kaliumphenolat in Phenol-lösung, unter Zusatz von Kupfer als Katalysator<sup>1)</sup>. In 20 g Phenol wurden 3 g Kaliumcarbonat heiß gelöst, 3.7 g Dibromanthrachinon sowie Spuren von Naturkupfer C hinzugefügt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die dunkel gefärbte Schmelze wurde mit Alkohol verdünnt, in verdünnte Lauge eingegossen, aufgekocht und das abge-schiedene braungelbe Diphenoxyanthrachinon filtriert und neutral ge-waschen. Es erwies sich als frei von Halogen und wog 3.8 g, das sind 96.94 % der Theorie. Schmp. 150—159°. Zur Reinigung wurde es aus Eisessig unter Zusatz von etwas Chromsäure umgelöst und schöne gelbe, bei 167° schmelzende Nadeln erhalten.

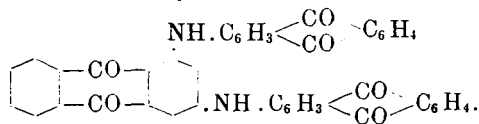
0.1022 g Sbst.: 0.2977 g CO<sub>2</sub>, 0.038 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (392). Ber. C 79.59, H 4.08.

Gef. » 79.44, » 4.16.

Es ist auch heiß in Ligroin und Äther sehr wenig löslich, wird schwer von Alkohol, gut von Benzol und Essigsäure aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird orangerot gefärbt.

$\alpha, \alpha'$ -Dianthrachinonyl-1.3-diamino-anthrachinon,



Diese Substanz wird zweckmäßig aus 1.3-Dibromanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon in Naphthalinlösung dargestellt<sup>2)</sup>.

In einem mit breitem kurzem Kühlrohr versehenen Rundkolben wurden 3.66 g Dibromanthrachinon, 5.57 g 1-Aminoanthrachinon, 2.5 g Kaliumacetat, Spuren von Kupferacetat mit 25 g Naphthalin 3—4 Stunden im Ölbad auf 220—230° erhitzt. Die Masse wurde noch heiß mit Benzol verdünnt, abgesaugt und mit Benzol ausgekocht. Der Rückstand wurde zur Entfernung der anorganischen Salze mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und neutral gewaschen. Es hinter-blieben 4.05 g, das sind 62.3 % der Theorie. Die Substanz schmilzt nicht bis 400°. Zur Reinigung wird sie aus der 120-fachen Menge

<sup>1)</sup> Vergl. F. Ullmann und P. Spónagel, A. 350, 83 [1906], sowie Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D.R.-P. 167461.

<sup>2)</sup> Vergl. a. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D.R.-P. 162824.

siedenden Nitrobenzols einigemal umgelöst und hierbei in Form ziegelroter Krystallblättchen erhalten.

0.1211 g Sbst.: 0.3452 g CO<sub>2</sub>, 0.0371 g H<sub>2</sub>O. — 0.1923 g Sbst.: 6.8 ccm N<sup>o</sup> (18°, 770 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (650). Ber. C 77.54, H 3.38, N 4.3.

Gef. » 77.74, » 3.42, » 4.2.

Die Krystalle sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Pyridin und Nitrobenzol lösen sie in der Siedehitze sehr schwer. Die grünblaue konzentrierte Schwefelsäurelösung wird beim Erwärmen schmutzigbraun.

### 3-Brom-2-amino-1-anthrachinonyl-*p*-thiokresol (Formel III).

Dieser Körper wurde aus 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und *p*-Thiokresol in amylalkoholischer Lösung hergestellt.

7.32 g Dibromaminoanthrachinon, 2.76 g *p*-Thiokresol und 2.1 g Pottasche wurden mit 60 ccm Amylalkohol im Ölbad rückfließend auf 150° während 6 Stunden erwärmt. Unter starkem Aufschäumen färbte sich die Lösung dunkel und alsbald schied sich das Kondensationsprodukt gemischt mit Kaliumbromid aus. Die Masse wurde nach dem Verdünnen mit Alkohol filtriert, mit Alkohol gewaschen und mit Wasser ausgekocht. Das dunkelorange Produkt wog 8.2 g, das sind 96.7 % der Theorie. Schmp. 185—186°. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Eisessig umkrystallisiert und rote dichroitische, bei 188° (korr.) schmelzende Krystalle erhalten.

0.1484 g Sbst.: 0.3245 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>SNBr (424). Ber. C 59.44, H 3.30.

Gef. » 59.64, » 3.40.

Die Substanz ist sehr schwer in heißem Alkohol, gut in Benzol, Eisessig und Aceton mit roter Farbe löslich. Die rotbraune Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird bei schwachem Erwärmen grün. Bei der Oxydation mit sublimiertem Eisenchlorid in Nitrobenzollösung färbt sich die Masse blau.

### *N*-Methyl-3-brom-1.2-anthrachinonyl-1.2.4'-methyl- phenothiazin (Formel IV).

Dieser Körper wurde aus dem 3-Brom-2-amino-1-*p*-thiokresyl-anthrachinon<sup>1)</sup> mit Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

<sup>1)</sup> Im D. R.-P. 184391 beschreiben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. eine ähnliche Kondensation; durch Einwirkung von Aldehyden auf *o*-Amino-aryldio-anthrachinone entstehen Produkte, die als Anthrachinon-*N*-methyl-hydrophenazine angesehen werden.

1.5 g Brom-amino-thiokresyl-anthrachinon wurden in 25 ccm Eisessig warm gelöst; dazu wurden 1.5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 1.5 ccm 40 % Formaldehyd hinzugefügt. Die Lösung färbte sich rot, dann rotviolett und nach ganz kurzem Kochen begannen gelbbraune Blättchen sich auszuscheiden. Die violette Farbe schlug allmählich in braun um, und nach 35 Minuten wurde die Reaktion unterbrochen, die Krystalle nach dem Erkalten filtriert, mit heißer Essigsäure und Alkohol gewaschen; 0.48 g Ausbeute, 31.17 % der Theorie. Schmp. 322°. Die aus der Mutterlauge mit Wasser abgeschiedene gelbe harzige Substanz wurde nicht weiter untersucht. Durch Umlösen aus der 20-fachen Menge Nitrobenzol wurden 0.4 g grünstichgelbe, glänzende Nadelchen erhalten, die bei 327° schmolzen.

0.1767 g Sbst.: 0.3916 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O. — 0.1624 g Sbst.: 0.3617 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O. — 0.1332 g Sbst.: 3.75 ccm N (20°, 770 mm). — 0.197 g Sbst.: 0.835 g AgBr.

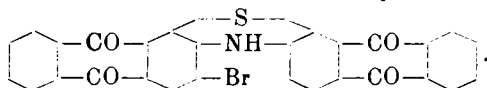
C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>SNBr (436).

Ber. C 60.55, H 3.21, N 3.21, Br 18.35.

Gef. » 60.44, 60.74, » 3.01, 3.11, » 3.32, » 18.04.

In Ligroin, Äther, Alkohol, Aceton, Essigsäure ist die Substanz selbst in der Siedehitze unlöslich; heißes Toluol nimmt sie schwer auf, besser heißes Pyridin und sehr leicht kochendes Nitrobenzol mit gelbgrüner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe. Die Küpe ist rotviolett gefärbt, Baumwolle zieht mit der gleichen Farbe auf, die beim Verhängen in gelb umschlägt.

### 3-Brom-1.2-1.2-dianthrachinonyl-thiazin,



Die Herstellung dieser Verbindung aus 2.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und Anthrachinon-1-mercaptan ist von Irma und F. Ullmann<sup>1)</sup> beschrieben worden. Es hat sich gezeigt, daß der gleiche Körper in etwas höherer Ausbeute erhalten werden kann, wenn man zur Kondensation Dianthrachinonyl-1.1-disulfid oder Anthrachinon-1-rhodanid benutzt.

a. Aus 1.1-Dianthrachinonyldisulfid. Das hierfür notwendige, von Gattermann<sup>2)</sup> schon beschriebene Disulfid wurde durch Oxydation von rohem Anthrachinon-1-mercaptan mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung hergestellt. Es schmolz bei 359°.

<sup>1)</sup> B. 45, 832 [1912], vergl. auch das inzwischen erschienene D.R.-P. 248169 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

<sup>2)</sup> A. 893, 138 [1912].

3.8 g Dibrom-amino-anthrachinon, 2.4 g Dianthrachinonyldisulfid wurden in 40 ccm siedendem Nitrobenzol gelöst, 0.76 g wasserfreie Pottasche eingetragen und zum Sieden erhitzt. Die Reaktion geht viel träger vor sich als beim Anwenden von Anthrachinon-1-mercaptan und die Ausscheidung des Kondensationsproduktes fängt erst nach ca. einstündigem Erhitzen an. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wird unter beständigem Schütteln 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Aufarbeiten geschah nach der beim Mercaptan angegebenen Methode. Die Ausbeute betrug 2.8 g, das sind 52% der Theorie.

I. 0.2038 g Sbst.: 0.4664 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O. — 0.3485 g Sbst.: 0.1482 g BaSO<sub>4</sub>. — II. 0.1556 g Sbst.: 0.3603 g CO<sub>2</sub>, 0.0416 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NSBr (538). Ber. C 62.45, H 2.23, S 5.95.  
Gef. » 62.41, 63.15, » 2.21, 2.99, » 5.84.

b. Aus Anthrachinon-1-rhodanid. Die Umsetzung mit Dibrom-amino-anthrachinon erfolgte am besten bei Verwendung von überschüssiger Pottasche.

Aus 1.46 g Anthrachinonrhodanid (dargestellt nach Gattermann<sup>1)</sup>), 1.9 g Dibrom-amino-anthrachinon, 20 ccm Nitrobenzol und 3.45 g Pottasche wurden 1.5 g, das sind 55.71% der Theorie, Farbstoff erhalten (Analyse II).

Das 1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon wurde zuerst durch Einwirkung von Bromdämpfen auf 1-Aminoanthrachinon erhalten (D. R.-P. 115048). Die Umsetzung nach der beim 2-Aminoanthrachinon angewandten Methode lieferte kein einheitliches Produkt. Es wurde deshalb die Bromierung in Nitrobenzol vorgenommen.

In einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 44.6 g 1-Aminoanthrachinon in 75 ccm Nitrobenzol gelöst und bei 150—160° mittels eines Tropftrichters eine Mischung von 75 g Brom und 25 ccm Nitrobenzol langsam unter öfterem Umschütteln hinzugefügt. Die Masse wurde 3 Stunden zur Beendigung der Reaktion auf 160° gehalten, nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das ausgeschiedene rotbraune, schön krystallinische Dibrom-aminoanthrachinon schmolz bei 222° und wog 61 g (80% der Theorie). Aus der Mutterlauge hinterblieben nach der Wasserdampf-Destillation noch 12 g vom Schmp. 199°. Die Gesamtausbeute betrug 96%. Es wurde durch Umlösen aus der 30-fachen Menge Toluol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Man erhält ein Produkt, welches bei 226° schmilzt und feurigrote, verfilzte Nadeln bildet.

<sup>1)</sup> A. 393, 137 [1912].

0.1171 g Sbst.: 0.1158 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2NBr_2$ . Ber. Br 41.99. Gef. Br 42.08.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, schwer in heißem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin.

Erhitzt man 1.9 g Dibrom-amino-anthrachinon mit 40 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.85 und 3 g Anilin in einer Schale auf 160—190°, so färbt sich die Lösung schmutzig grün. Nach 45 Minuten wurde mit Wasser gefällt und neutral gewaschen. Es hinterblieben 1.32 g rötlichbraunes 2-Brom-1-amino-anthrachinon<sup>1)</sup> vom Schmp. 180°, das sind 86.6 % der Theorie. Durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle wurden orangerote, bei 182° schmelzende Nadeln erhalten, die sich als identisch erwiesen mit dem im D. R.-P. 160169 beschriebenen *o*-Brom- $\alpha$ -amino-anthrachinon (Mischschmelzpunkt). Für die Herstellung dieser Substanz kommt natürlich nur die Bromierung des  $\alpha$ -Amino-anthrachinons bei Gegenwart von Essigsäure nach den Angaben des D. R.-P. 160169 in Frage.

0.1995 g Sbst.: 0.1255 g AgBr.

$C_{14}H_8O_2NBr$  (302). Ber. Br 26.49. Gef. Br 26.77.

Das Brom-amino-anthrachinon ist sehr wenig in Ligroin und Äther löslich, wird schwer von Aceton und Benzol, gut von Toluol und Eisessig in der Siedehitze gelöst.

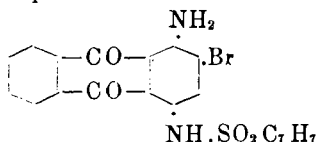
### 1.3-Dibrom-anthrachinon.

Bei der Überführung des 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinons in 1.3-Dibrom-anthrachinon nach der bei dem 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon angegebenen Methode wurde in einer Ausbeute von 98.1 % ein bei 196° schmelzendes Rohprodukt erhalten, das nach der Reinigung bei 210° schmolz.

0.1173 g Sbst.: 0.1203 g AgBr.

$C_{14}H_6O_2Br_2$  (366). Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.64.

### 1-Amino-2-brom-4-*p*-toluolsulfamino-anthrachinon,



wurde durch Erhitzen von 3.81 g 1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon, 2.57 g *p*-Toluolsulfamid, 1.23 g geschmolzenem Kaliumacetat, etwas

<sup>1)</sup> Im D. R.-P. 261270 beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik die Herstellung von 2-Brom-1-amino-anthrachinon durch Umsetzen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon.

Kupferacetat und 36 ccm Amylalkohol, genau wie das Isomere, hergestellt. Die Ausbeute betrug 4.5 g, das sind 95.5 % der Theorie. Nach dem Umlösen aus Toluol bildet es rötlichbraune glänzende Krystallblätter.

0.1132 g Subst.: 5.7 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{21}H_{15}O_4N_2SBr$  (471). Ber. N 5.94. Gef. N 5.88.

In Ligroin, Äther, Alkohol, Aceton ist es fast unlöslich, Benzol, Toluol, Eisessig lösen es in der Siedehitze ziemlich gut, Nitrobenzol und Pyridin lösen es schon in der Kälte gut, spielend beim Erwärmen. In dem 10-fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe auf und beim Erwärmen schlägt die Farbe in schmutzigg-violett um. Wasser scheidet aus der Lösung violette Flocken von 1.4-Diamino-2-brom-anthrachinon aus. Die Ausbeute betrug 99.2 % der Theorie. Der Schmelzpunkt lag bei 232° und nach dem Umlösen aus der 80-fachen Menge Toluol stieg er auf 234°. Die Krystalle sind blauviolett gefärbt und glänzen metallisch.

0.1581 g Subst.: 11.8 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{14}H_9O_2N_2Br$  (317). Ber. N 8.83. Gef. N 8.74.

Die Substanz ist fast unlöslich in heißem Ligroin, sehr schwer löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Toluol und Essigsäure. Kaltes Pyridin nimmt reichliche Mengen mit violetter Farbe auf.

#### 4-Amino-3-brom-1-anthrachinonyl-anthranilsäure.

Für die Herstellung wurden 3.81 g 1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon, 2.05 g Anthranilsäure, 1.96 g Kaliumacetat, etwas Naturkupfer C und Kupferacetat in 20 ccm Amylalkohol im Ölbad rückfließend auf 150–160° erhitzt. Nach 15 Minuten erstarrte das vorher noch leicht bewegliche Reaktionsgemisch zu einem blauvioletten Krystallbrei. Nach 8 Stunden war die Umsetzung beendet. Die Masse wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, wobei das blaurote Kaliumsalz in die blauviolette Säure überging. (4.35 g, das sind 99.5 % der Theorie). Schmp. 265°. Für die Analyse wurde ein Teil aus der 200-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert und blaue verfilzte, bei 276° schmelzende Nadeln erhalten.

0.1529 g Subst.: 8.1 ccm N (15°, 769 mm).

$C_{21}H_{13}O_4N_2Br$  (437). Ber. N 6.40. Gef. N 6.35.

Die Säure ist unlöslich in Ligroin und Äther, wird sehr wenig von Alkohol und Aceton aufgenommen und ist in siedendem Toluol, Xylol und Essigsäure sehr schwer mit rotvioletter Farbe löslich.

Pyridin löst bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit kornblumenblauer Farbe und heißes Nitrobenzol mit blavioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe, die beim Erwärmen in rotbraun umschlägt.

4-Amino-3-brom-1.2.1'.2'-anthrachinon-acridon  
(Formel VI).

2.19 g Brom-amino-anthrachinonyl-anthranilsäure wurden mit 30 g Chlorsulforsäure übergossen, wobei sich die Säure vollständig mit rotbrauner Farbe löste. Nach einem Tage wurde die Lösung in eine Porzellanschale gegossen und an feuchter Luft während 8—10 Tagen stehen gelassen, wobei sich das Sulfat des Acridons in braunvioletten Krystallen ausschied. Diese wurden durch ein gehärtetes Filter filtriert, mit Alkohol gewaschen und wiederholt, bis zur neutralen Reaktion, mit Alkohol ausgekocht. Für die Analyse wurden sie aus der 60—70-fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1752 g Subst.: 0.3876 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O. — 0.1589 g Subst.: 8.9 ccm N (21°, 769 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br (419). Ber. C 60.14, H 2.62, N 6.68.

Gef. » 60.34, » 2.83, » 6.58.

Das Brom-amino-anthrachinon-acridon bildet aus Nitrobenzol umkrystallisiert kleine, glänzende, dunkelblaue, über 400° schmelzende Nadelchen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist rein blau. Die Küpe ist violettbraun, Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen blau werden.

1-Amino-2.4-diphenoxy-anthrachinon (Formel VII).

In 50 g geschmolzenes Phenol wurden 11.8 g wasserfreies Kaliumacetat, 5 g Kaliumhydroxyd eingetragen, bis zur Entfernung des Reaktionswassers erhitzt und dann 0.2 g Kupferacetat hinzugefügt. In die heiße Schmelze wurden hierauf 15.2 g 1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon allmählich zugegeben, wobei sich Bromkalium abschied. Zur Beendigung der Reaktion wurde die rotbraune Schmelze 4—6 Stdn. im Ölbad auf 180—190° erhitzt, dann heiß mit Alkohol verdünnt und so lange mit heißem Alkohol gewaschen, bis dieser fast farblos ablief. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt, aufgekocht und das ausgeschiedene Amino-diphenoxy-anthrachinon nach dem Filtrieren mit ganz verdünnter Natronlauge ausgekocht. Es hinterblieben 13.1 g hellbraun gefärbtes, bei 172° schmelzendes Roh-

produkt. Zur Reinigung wurde es in Benzol gelöst, wobei geringe Mengen des dunkel gefärbten Nebenproduktes zurückblieben, hierauf wurden durch Kochen mit Tierkohle Spuren von Farbstoff weggenommen und die Substanz beim Erkalten in gelben glänzenden Nadeln vom Schmp.  $184^{\circ}$  erhalten.

0.1248 g Sbst.: 0.352 g  $\text{CO}_2$ , 0.0494 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$  (407). Ber. C 76.66, H 4.18.

Gef. » 76.92, » 4.42.

Das Produkt ist sehr schwer löslich in siedendem Äther und Alkohol; es wird gut von heißem Aceton und sehr gut von kochendem Toluol mit rotbrauner Farbe aufgenommen.

Das in Alkohol unlösliche 4-Phenoxy-2.1-anthrachinon-2'.1'-phenoxazin (Formel VIII) wog nach dem Auskochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure 2 g und wurde aus der 70-fachen Menge siedenden Nitrobenzols umkrystallisiert und hierbei schöne glänzende, dunkelblaue Krystalle erhalten, die bei  $428^{\circ}$  schmolzen.

0.1907 g Sbst.: 0.535 g  $\text{CO}_2$ , 0.0624 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.231 g Sbst.: 6.6 ccm N ( $16^{\circ}$ , 772 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$  (405). Ber. C 77.03, H 3.70, N 3.45.

Gef. » 76.52, » 3.66, » 3.42.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, wird sehr schwer von siedendem Pyridin und gut von kochendem Nitrobenzol mit blauer Farbe aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird olivgrün gefärbt. Bei Zusatz von Wasser schieden sich blaue Flocken ab. Es gelang nicht, durch Natronlauge und Hydro-sulfit die Substanz zu verküpen.

## 229. A. Hantzsch: Über die Chromoisomerie der Acridoniumsalze.

(Eingegangen am 15. August 1916.)

In meiner Arbeit über »Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen und deren Deutung als Valenzisomerie«<sup>1)</sup> habe ich diese Isomerie einwandfrei an den Pyridonium- und Methylpyridoniumhaloiden nachgewiesen, gleichzeitig aber auch die Existenz farbverschiedener Chinolin-, Isochinolin-, Acridin-, Kotarnin- und Neokotarnin-

<sup>1)</sup> B. 44, 1783 [1911].