

287. Alfred Schaarschmidt:

Zur Kenntnis der Anthrachinon-1-diazoniumhalogenide.

[Technisch-chemisches Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1916.)

Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe sind mit Rücksicht auf die geringe Basizität der Amino-anthrachinone und die dadurch bedingte leichte Dissoziationsfähigkeit ihrer Salze meist in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und als Zwischenprodukte in Form ihrer sauren Sulfate abgeschieden worden. Anthrachinon-1-diazoniumchlorid ist zuerst von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. bei der Darstellung von 1-Chlor-anthrachinon als Zwischenprodukt dargestellt, aber nicht in trocknem Zustande isoliert worden¹⁾. Ferner ist u. a. von Wedekind & Co.²⁾ vor kurzem ein Verfahren zur Diazotierung von Amino-anthrachinonen mit molekularen Mengen von Salzsäure und Natriumnitrit beschrieben worden.

Bei der Darstellung von reinem Anthrachinon-1-diazoniumchlorid wurde nun die Beobachtung gemacht, daß sich die wäßrige Lösung dieses Körpers, verglichen mit den Lösungen anderer Diazoniumverbindungen, durch eine außerordentliche Beständigkeit auszeichnet. Man kann sie aufkochen, ohne daß wesentliche Mengen zur Oxyverbindung verseift werden.

Zur Darstellung des 1-Diazoniumchlorids kann man beispielsweise wie folgt verfahren: 1-Amino-anthrachinon wird in üblicher Weise durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen dieser Lösung in Wasser in feinverteilte Form gebracht. Die säurefreie gewaschene Paste wird dann mit soviel rauchender Salzsäure angerührt, bis das rote Amino-anthrachinon in das grauweiße Hydrochlorid übergegangen ist. Darauf diazotiert man mit der nötigen Menge Natriumnitrit bei einer Temperatur von 30—40°, wobei man die Natriumnitritlösung unter der Flüssigkeit einfließen läßt. Das entstandene Diazoniumchlorid wird über Glaswolle abgesaugt, sobald beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein rotes Amino-anthrachinon mehr ausfällt. Das rohe Diazoniumchlorid wird nun in die etwa 15-fache Menge ca. 85—90° heißen Wassers eingetragen, die Lösung filtriert und langsam mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, bis Abscheidung von Diazoniumchlorid stattfindet. Man stellt in Eis und erhält das Chlorid in prachtvoll glänzenden, schwach bräunlichgelb gefärbten Plättchen, die abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen werden. Man kann auch die heiße Lösung des Diazonium-

¹⁾ D. R.-P. 131538.²⁾ P. A. W. 39840, R. Wedekind & Co.

chlorids erst rasch abkühlen und solange noch keine Abscheidung stattfindet, nötigenfalls nach nochmaliger Filtration geringer Mengen ausgeschiedener Zersetzungprodukte, mit Kochsalzlösung versetzen. Das Anthrachinon-1-diazoniumchlorid bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, die jedoch nach Zufügung von wenig Kochsalzlösung sofort Krystalle ausscheiden. Die erhaltenen Krystalle lassen sich im Exsiccator tagelang unverändert aufbewahren. Erst nach wochenlangem Stehen tritt eine allmähliche Zersetzung ein, wobei die Krystalle ihren Glanz verlieren und in eine schwammige Masse übergehen, die noch näher untersucht werden soll.

0.1489 g Sbst.: 0.0753 g Ag Cl.

$C_{14}H_7O_2N_2Cl$ (270.5). Ber. Cl 13.13. Gef. Cl 12.51.

Das Anthrachinon-1-diazoniumbromid erhält man durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorides mit Bromkalilösung. Es ist schwerer löslich als das Chlorid und krystallisiert aus der wäßrigen Lösung in prachtvollen goldgelben Krystallen aus.

0.0814 g Sbst.: 5.8 ccm N (21.5°, 765 mm).

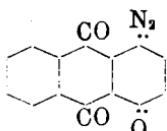
$C_{14}H_7O_2N_2Br$ (315). Ber. N 8.91. Gef. N 8.31.

Das Anthrachinon-1-diazoniumbromid zeichnet sich durch eine große Beständigkeit aus und kann wochenlang im Exsiccator unzersetzt aufbewahrt werden.

Die beim Anthrachinon-1-diazoniumchlorid beobachtete große Beständigkeit ist noch gesteigert beim 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid. Die Darstellung dieser Diazoniumverbindung geht auffallend leicht vonstatten, wenn man zur Suspension des 4-Chlor-1-amino-anthrachinon-Hydrochlorids in Salzsäure 1 Molekül Natriumnitrit, in Wasser gelöst, hinzufügt. Das Hydrochlorid geht dabei als Diazoniumsalz in Lösung und kann aus der Lösung durch Aussalzen nicht abgeschieden werden, da es in Wasser leicht löslich ist. Es wurde daher zur Darstellung des festen Körpers folgender Weg eingeschlagen:

1 Tl. 1-Amino-4-chlor-anthrachinon wurde in Eisessig suspendiert und durch Zugabe von 1 Tl. Salzsäure unter Aufkochen in das Hydrochlorid übergeführt. Darauf wurde mit 1 Tl. Amylnitrit versetzt, wobei das Amino-anthrachinon-Hydrochlorid in Lösung geht. Die Diazoniumsalzlösung wurde jetzt filtriert und das Filtrat langsam mit Äther versetzt. Das 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid scheidet sich dabei in schönen Krystallchen aus. Es wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Im Exsiccator und vor Licht geschützt hält es sich monatelang unzersetzt. Es kann, da es in Wasser schon in der Kälte leicht löslich ist, jeweils vor der Verwendung durch Filtration leicht von kleinen Mengen von Zersetzungprodukten getrennt werden.

Das 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid wird, wie hier anschließend mitgeteilt werden soll, beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung, der man zum Abstumpfen der Salzsäure Natriumacetat zugesetzt hat, bereits bei etwa 40–50° in einen chlorfreien, in prachtvollen bräunlichroten Nadeln aus der Lösung auskristallisierenden Körper übergeführt. Es dürfte sich um das Diazid des 1,4-Anthrachinons der Formel:



handeln. Unsere Analysenwerte ergaben einen Gehalt von I.: 10.77 % N und II.: 10.06 % N, während das Chinondiazid einen Stickstoffgehalt von 11.23 % besitzt. Da die Analyse mit einem einige Tage alten Präparat ausgeführt wurde, so ist es nicht unmöglich, daß der zu geringe Stickstoffwert auf eine Zersetzung des Präparates zurückgeführt werden muß. Wir beabsichtigen, das Produkt noch näher zu untersuchen.

Das 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid liefert beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Bromkaliumlösung das 4-Chlor-anthrachinon-diazoniumbromid. Es ist schwerer löslich als das Chlorid und krystallisiert in prachtvollen Nadeln von goldgelber Farbe.

0.1562 g Sbst.: 10.25 ccm N (21.5°, 762 mm).

$C_{14}H_6O_2N_2ClBr$ (349). Ber. N 8.04. Gef. N 8.24.

Das 2-Brom-1-amino-anthrachinon liefert beim Diazotieren nach der bereits oben angewandten Hantzsch-Jochemschen Methode¹⁾ in Eisessig mit Amylnitrit keine Diazoverbindung, sondern einen gelben, in Wasser unlöslichen Körper, der offenbar die Nitrosoverbindung des 2-Brom-1-amino-anthrachinons vorstellt. Die Bildung dieses Körpers dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Hydrochlorid des 2-Brom-1-amino-anthrachinons in Eisessig sehr leicht dissoziert.

Leicht gelingt dagegen die Überführung des 1,4-Diamino-anthrachinons in das Anthrachinon-1,4-bis-diazoniumchlorid nach Hantzsch-Jochem in Eisessig mittels Amylnitrits. Das gebildete Bis-diazoniumchlorid scheidet sich aus der Eisessiglösung krystallinisch aus und wurde mit Äther gewaschen und getrocknet. Es krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln von hellbräunlichroter Farbe. In Wasser ist es in der Wärme sehr leicht löslich. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in Wasser von ca. 80° unter Zusatz von etwas Kochsalzlösung, kühlt dann rasch ab und filtriert, solange

¹⁾ B. 84, 3337 [1901].

keine Abscheidung erfolgt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Bis-diazoniumchlorid beim Stehen in schönen Nadeln aus.

0.2020 g Sbst.: 28.4 ccm N (18.5°, 773.5 mm).

$C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$ (333). Ber. N 16.86. Gef. N 16.80.

Nach den in Obigem bei der Darstellung der Anthrachinon-1-diazoniumsalze angegebenen Methoden werden auch die Anthrachinon-2-diazoniumsalze leicht erhalten. Sie sind unbeständiger und werden beim Kochen der wäßrigen Lösungen leichter zu Oxy-anthrachinonen versezt als die entsprechenden 1-Verbindungen. Das Anthrachinon-2-diazoniumchlorid ist von Kaufler¹⁾ nach der Hantzsch-Jochemschen Methode bereits früher dargestellt worden.

Die beiden Verbindungsreihen, die Anthrachinon-1- und -2-diazoniumsalze, unterscheiden sich charakteristisch durch ihr Verhalten bei der Sandmeyerschen Reaktion. Die 1-Derivate geben in der Regel ohne Schwierigkeiten und in guter Ausbeute alle typischen Umsetzungen nach Sandmeyer, während bei den 2-Isomeren diese Reaktion nur schwierig und mit sehr geringer Ausbeute durchführbar ist.

Hrn. Max Thiele spreche ich für seine eifrige Mithilfe meinen besten Dank aus.

288. O. Kym und S. Jurkowsky: Zur Kenntnis einiger α -Styryl-benzimidazole und deren Azofarbstoff-Derivate.

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

In einer Reihe von Untersuchungen hat der eine von uns²⁾ den Einfluß der verschiedenen Stellung der Aminogruppen in den Azofarbstoff-Derivaten der α -Phenylamino-benzoxazole, -benzthiazole und -benzimidazole auf die Intensität der Farbe und auf die Affinität dieser Farbstoffe zur Baumwollfaser zu ermitteln versucht.

Dabei hatte sich ergeben, daß eine im α -Phenylkern in der *para*-Stellung befindliche Aminogruppe den entsprechenden Azofarbstoff-Derivaten eine etwas — allerdings nicht erheblich — stärkere Farbkraft verleiht, als wenn sich diese Gruppe im eigentlichen Benzimidazolkern in *para*-Stellung befindet. Es zeigte sich dies übereinstimmend bei den Derivaten des α -Phenyl-benzoxazols, -benzthiazols und -benzimidazols.

¹⁾ B. 37, 62 [1904].

²⁾ O. Kym, B. 32, 1427, 2178 [1899]; 33, 2847, 3532 [1900].