

Bis-semicarbazon des Pimelinaldehydes: Der ölförmige Pimelinaldehyd wird in heißem Wasser gelöst und filtriert. Zu der klaren farblosen Lösung gibt man eine stark überschüssige Lösung gleicher Teile Semicarbazid-Chlorhydrat und essigsäures Natrium. Je nach der Konzentration erfolgt entweder eine sofortige krystallinische Fällung, oder diese erscheint erst nach dem Reiben der Gefäßwände mit dem Glasstab. Absaugen und Waschen mit Wasser und Alkohol. Rein weißes Krystallpulver, das auch in der Hitze in den organischen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser, wobei aber offenbar geringe Veränderungen stattfinden, denn die zuerst ausgeschiedenen Anteile sind schwach graugelb gefärbt, die späteren rein weiß.

Analyse eines Rohproduktes, Schmp. 237° unt. Zers.:

$C_9H_{18}O_2N_6$. Ber. C 44.6, H 7.4, N 34.7.

Gef. » 43.2, » 6.5, » 35.2.

Analyse eines weißen umkrystallisierten Produktes, Schmp. 244° unt. Zers.:

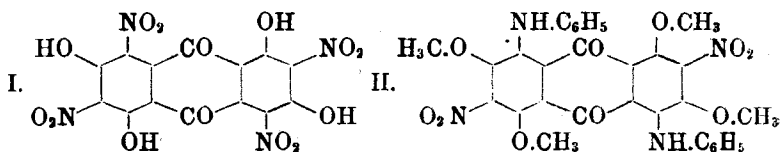
Gef. C 44.3, H 7.3, N 31.7.

288. Gustav Heller und Paul Lindner: Über Tetranitro-anthrachryson.

[Aus d. Laborat. für Angew. Chemie u. Pharmazie d. Univers. Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juli 1922.)

Im Anschluß an die Versuche von G. Heller und S. Skraup¹⁾ über Derivate des Anthrachrysons haben wir das im D. R. P. 73605 beschriebene Tetranitro-anthrachryson (I.) etwas näher untersucht, da die Verbindung als vollständig substituiertes Anthrachinon einiges Interesse verdient.



Entsprechend der Patentschrift gelingt die Darstellung durch Zugabe eines Gemisches von Salpetersäure und konz. Schwefelsäure zu der Lösung des Anthrachrysons in letzterer Substanz; bemerkenswerterweise erfolgt der Eintritt von 4 Nitrogruppen unter den gewählten Bedingungen stets gleichzeitig, so daß bei Zugabe von weniger Salpetersäure ein Teil des Anthrachrysons unverändert bleibt.

Die Tetranitroverbindung ist in Wasser leicht löslich und wird durch Kochen mit Alkali auch bei längerer Einwirkung nicht ange-

¹⁾ B. 46, 2704 [1913].

griffen, leicht dagegen beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak; dabei treten aber komplizierte Umsetzungen ein, da nach den Analysen kein einheitliches einfaches Derivat entstanden sein kann. Auch die Reduktion¹⁾ verlief nicht glatt und einheitlich, und es zeigte sich, daß bei vollständiger Überführung der Nitro- in Aminogruppen gleichzeitig ein Ersatz einer Aminogruppe gegen Wasserstoff beginnt²⁾, der nicht vermieden werden konnte. Da die Substanzen aber nicht krystallisieren, so kann es sich auch um kompliziertere Reaktionen zwischen mehreren Molekülen handeln.

Tetranitro-anthrachryson reagiert leicht in soda-alkalischer Lösung mit aromatischen Basen unter Bildung von dunkeln Farbstoffen, doch ließen sich keine einheitlichen Substanzen isolieren. Da die Hydroxylgruppen sich an der Umsetzung beteiligen konnten, wurde vermutet, daß sich bei einem vollständig methylierten Anthrachryson bessere Ergebnisse erzielen lassen würden. Es wurde deshalb Anthrachryson in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat erschöpfend alkyliert und der Tetramethyläther mit Nitriersäure in die Tetranitroverbindung übergeführt. Die Verbindung wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen und gibt beim Erhitzen mit Anilin und wäßriger Soda ein einheitliches Reaktionsprodukt, in dem zwei Nitrogruppen gegen Anilin-Reste ausgetauscht sind. Nach allen Analogien kann es sich dabei nur um die α -Stellen handeln, so daß der entstehenden Substanz die Formel II zukommt. Die Nitrogruppen reagieren beim Austausch so leicht, wie das Halogen im Pikrylchlorid und ähnlichen Substanzen.

Beschreibung der Versuche.

Tetranitro-anthrachryson.

25 g Anthrachryson wurden in 300 g konz. Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit einer Nitriersäure aus 100 g konz. Schwefelsäure und 60 g Salpetersäure (1.26) unter Kühlung langsam versetzt. Die Masse wird breiförmig, und die Reaktion ist nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen auf 60° vollendet. Man gießt nach mehreren Stunden auf 700 g Eis, saugt die orangefarbene Substanz ab, löst in wenig Wasser und bringt durch starke Salzsäure wieder zur Abscheidung. Ausbeute 36 g = 86% d. Th. Durch Lösen in Essigester und Zusatz von Petroläther erhält man die Verbindung in Blättchen, welche bei 120° getrocknet wurden.

¹⁾ Sie ist auch Gegenstand des D. R. P. 72552.

²⁾ Diese Reaktion ist in der Anthrachinon-Reihe schon bekannt, vergl. D. R. P. 183332 (Frdl. 8, 271).

0.2020 g Subst.: 0.2752 g CO₂, 0.0202 g H₂O. — 0.1536 g Subst.: 16.7 ccm N (24.5°, 763 mm). — 0.1596 g Subst.: 17.5 ccm N (23.5°, 758 mm).

C₁₄H₄O₁₄N₄. Ber. C 37.17, H 0.89, N 12.40.

Gef. » 37.16, » 1.12, » 12.52, 12.59.

Die Substanz färbt sich von 200° ab braun und verpufft gegen 285°. Sie ist in Wasser, Essigsäure und Alkohol gelb und leicht, sonst meist schwer löslich, in Soda mit rubinroter Farbe unter Kohlensäure-Entwicklung. Überschüssiges Alkali fällt ein ziegelrotes Salz, welches durch längeres Kochen, auch in Alkohol nicht verändert wird, überschüssiges Ammoniak fällt ebenfalls schwer lösliches Salz. Wolle wird in essigsaurem Bade lebhaft orange, chromegebeizte Wolle in neutralem Bade kräftig rotbraun angefärbt. Ungebeizte Baumwolle wird nicht verändert, chromegebeizte lebhaft braun gefärbt, schwächer einige seltene Erden.

Kocht man eine wäßrige Lösung von Tetranitro-anthrachryson am Rückflußkühler unter zeitweiliger Zugabe von etwas Ammoniak, so beginnt die Flüssigkeit sich langsam zu färben und ist nach 12 Stdn. dunkelviolett. Beim Abkühlen scheidet sich ein körniges Produkt ab, welches sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Beim Ansäuern entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, der sich an der Luft bald schmutzig violett färbt. Die Analysen deuten auf komplizierte Gemische hin.

Wird Tetranitro-anthrachryson in verdünnter soda-alkalischer Lösung längere Zeit mit Anilin oder *p*-Toluidin auf dem Wasserbade erhitzt, so färbt sich die Lösung bald dunkel, und ihre Farbe geht in ein tiefes Violett über. Die Reaktionsprodukte ließen sich aber nicht krystallinisch erhalten. Sie färben Wolle in schwärzlichen Tönen.

Reduktion mit Zinnchlorür (Triamino-anthrachryson?).

Da Vorversuche ergeben hatten, daß mit der Reduktion gleichzeitig eine Eliminierung von NH₂ beginnt, wurde die Reduktion dementsprechend geleitet. 4 g Tetranitro-anthrachryson wurden in der 20-fachen Menge Wasser und 27 g Zinnchlorür in 60 g konz. Salzsäure gelöst, beide Flüssigkeiten auf 70° gebracht und nun erstere allmählich in das Reduktionsmittel eingetragen. Die Farbe schlägt sofort nach dunkelviolett hin um, und das Reduktionsprodukt scheidet sich aus; nach einigem Stehen wurden nochmals 10 g Zinnchlorür in 20 g Salzsäure zugegeben und 1/2 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Der abgesogene und mit 12-proz. Salzsäure und Wasser nachgewaschene Niederschlag enthielt noch Zinn und wurde mit einer Lösung von 2 g kalz. Soda und 5 ccm 8-proz. Natronlauge 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, mehrmals durch dichte Filter gesaugt und das Filtrat heiß angesäuert. Der ausgewaschene, dunkelrotbraune Niederschlag wurde nochmals dem gleichen Reinigungsverfahren unterworfen und schließlich bis zum Ver-

schwinden der Chlor-Reaktion ausgewaschen. Er war dann aschefrei. Die getrocknete Substanz war schwarz mit einem Stich ins violette. Sie wird von Lösungsmitteln kaum aufgenommen; Eisessig, Alkohol, Anilin färben sich schwach violett an, doch ließ sich die Verbindung nicht umkrystallisieren. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper dunkelgrün, in Ammoniak und Alkali blaviolett. Bis 295° verändert sich die Substanz nicht und zersetzt sich erst viel höher ohne Schmelzen. Die analysierte Verbindung war bei 140—150° getrocknet.

0.2070 g Sbst.: 0.4035 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 0.3911 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 21.7 ccm N (20°, 750 mm). — 0.2461 g Sbst.: 27.8 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₄H₁₁O₆N₃. Ber. C 53.0, H 3.47, N 13.25.

Gef. » 53.16, 52.85, » 3.80, 3.51, » 13.08, 13.0.

Ob das Produkt einheitlich ist, konnte nicht entschieden werden.

Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

Zu einer Lösung von 4 g Tetranitro-anthrachryson in 100 ccm Wasser wurden 75 g 33-proz. Natronlauge gegeben, worauf das rote Natriumsalz ausfiel. Unter gutem Umschütteln trug man 25 g Natriumhydrosulfit ein, worauf die Farbe über braun nach blaviolett überging. Nach ½-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden weiter 40 g 33-proz. Natronlauge und 12 g Natriumhydrosulfit zugesetzt, worauf schließlich keine Änderung mehr erfolgte. Die vorübergehend klare Flüssigkeit schied beim Erkalten einen dunklen, krystallinischen Niederschlag ab, welcher dunkelviolette, kantharidenglänzende Nadeln (2.5 g) bildete. Die Substanz ließ sich nicht natriumfrei erhalten, war in Wasser schwer löslich, wurde von Alkali violett bis blau aufgenommen, von konz. Schwefelsäure grün, in der Durchsicht rot. Sie ist nach der Analyse ein Natriumsalz eines Triamino-anthrachrysons, aber nicht identisch mit der vorhergehenden Verbindung.

0.2174 g Sbst.: 0.3293 g CO₂, 0.0357 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 0.3003 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.1628 g Sbst.: 13.3 ccm N (22°, 742 mm). — 0.2586 g Sbst.: 0.1845 g Na₂SO₄. — 0.2210 g Sbst.: 0.1530 g Na₂SO₄.

C₁₄H₇O₆N₃Na₄. Ber. C 41.48, H 1.74, N 10.38, Na 22.7.

Gef. » 41.31, 41.20, » 1.84, 2.04, » 10.62, » 23.10, 22.42.

Bei der Reduktion mit Schwefelnatrium und Alkali wurde eine schwefelfreie Substanz in Form eines amorphen schwarzen Natriumsalzes erhalten, das sich in konz. Schwefelsäure braun löste.

Anthrachryson-tetramethyläther.

11 g Anthrachryson wurden mit 100 g Wasser und 50 g 20-proz. Natronlauge in Lösung gebracht und kalt mit 22 g Dimethylsulfat bis zur Beendigung der Reaktion geschüttelt, dann auf 70—80° erwärmt

und mit 100 ccm Wasser verdünnt; der abgesaugte Niederschlag wurde nochmals mit stark verdünnter Natronlauge erwärmt und aus der 50-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 80% d. Th.

0.1894 g Sbst.: 0.4563 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₆. Ber. C 65.84, H 4.91.
Gef. » 65.71, 65.61, » 4.88, 5.13.

Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert in feinen, gelben, an den Enden zugespitzten Nadeln, welche bei 238° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimieren. Konz. Schwefelsäure löst violettrot. Alkalische Flüssigkeiten färben rotbraun, ohne zu lösen. Durch längeres Kochen mit konz. alkoholischer Kalilauge gehen nur Spuren mit roter Farbe in Lösung.

Tetranitro-anthrachryson-tetramethyläther.

Zu einer Lösung von 20 g Tetramethyläther in 240 g konz. Schwefelsäure läßt man allmählich unter Eiskühlung ein Gemisch von 60 g Salpetersäure (1.26) und 120 g konz. Schwefelsäure zutropfen. Nach 2 Stdn. wurde der entstandene Brei $\frac{1}{4}$ Stde. auf 50° erwärmt und nach dem Abkühlen in 2 l Wasser eingetragen. Die Substanz krystallisiert aus der 80-fachen Menge Eisessig in feinen, gelben Nadeln, welche sich von 220° an bräunen und bei 258° unter lebhafter Gasentwicklung und Schwarzfärbung schmelzen. Ausbeute 18 g. Sie löst sich schwer in heißem Alkohol, etwas leichter in Toluol und Essigester.

0.1647 g Sbst.: 0.2573 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1676 g Sbst.: 15.7 ccm N (19°, 765 mm).

C₁₈H₁₂O₁₄N₄. Ber. C 42.52, H 2.38, N 11.03.
Gef. » 42.61, » 2.51, » 11.02.

Konz. Schwefelsäure löst schwer orangefarben. Chromgebeizte Wolle wird kräftig rotbraun gefärbt, und zwar dunkler als von Tetranitro-anthrachryson unter gleichen Bedingungen. Diese Tatsache hat uns veranlaßt, eine Anzahl Substanzen mit *o*-Nitro-alkyloxygruppen bezüglich ihres Färbevermögens gegenüber den gleichen nicht alkylierten Substanzen näher zu untersuchen, wobei aber eine Farbvertiefung bei ersteren Verbindungen nicht konstatiert werden konnte. Schließlich ergab sich, daß beim Erhitzen des Tetranitro-anthrachryson-tetraalkyläthers mit Wasser sich geringe Mengen eines violetten Farbstoffs bilden, welche die Farbvertiefung verursachen.

Dianilino-dinitro-tetramethoxy-anthrachinon (II.).

Werden 2 g Tetranitro-anthrachinon-tetramethyläther mit 30 ccm Wasser, 4 g Anilin und 0.5 g kalz. Soda im Wasserbade mit Steigrohr erhitzt und häufig umgeschüttelt, so beginnt alsbald die Umsetzung, die Reaktion ist nach 6—8 Stdn. vollendet. Durch Zusatz von konz. Salzsäure und Verrühren wird das Produkt krystallinisch und gut filtrierbar. Man löst in heißem Eisessig, gibt einige ccm konz. Salzsäure zu, filtriert und fällt mit 100 g Wasser aus. Die Verbindung wird dann mit heißem Toluol ausgezogen und scheidet sich nach dem Filtrieren in feinen dunkelblauen Nadeln ab. Ausbeute 0.4 g der 2-mal aus Toluol krystallisierten Substanz.

0.1346 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 746 mm).

C₂₀H₂₄O₁₀N₄. Ber. C 60.0, H 4.0, N 9.33.

Gef. „ 59.77, „ 4.23, „ 9.15.

Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 300° allmählich, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform und Alkohol. Verd. Natronlauge wird dunkelviolet gefärbt, Ammoniak dunkelblau, konz. Schwefelsäure dunkelgrün. Auf Wolle zieht die Substanz mit schwarzblauer Farbe.

289. Gustav Heller, Hilde Lauth und Arnold Buchwaldt: Notiz über Cinnamoyl-ameisensäuren.

[Aus d. Laborat. für Angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juli 1922.)

Wie uns Hr. R. Cinsa freundlichst mitteilt, ist es ihm gelungen, die *m*- und *p*-Nitrocinnamoyl-ameisensäure zu erhalten¹⁾, was uns²⁾ entgangen war. Die Kondensation gelang in alkalischer Lösung, während wir sie nur im sauren Medium versucht hatten. Damit bleibt aber der Unterschied in der Kondensationsfähigkeit der 3 Nitroaldehyde für diesen Fall bestehen. Erwähnt sei noch, daß auch Benzaldehyd sich mit Brenztraubensäure mittelst Salzsäure kondensiert³⁾, wobei eine sirupartige Säure entsteht, anscheinend ein Gemisch der Stereoisomeren infolge Wegfalles des orientierenden Einflusses der Nitrogruppe.

¹⁾ C. 1919, III 756. Sie sind nach dem italienischen Original (G. 49, I 168) als Nitrobenzal-brenztraubensäuren bezeichnet.

²⁾ B. 55, 483 [1922]. ³⁾ Claisen und Claparède, B. 14, 2472 [1881].