

entsteht das auch in heißem Alkali unveränderliche Phenyl-amido
 azoxim,
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}=\text{N} \\ | \quad \diagup \text{O} \\ \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
. Letzteres krystallisiert aus heißem Benzol
 in farblosen Nadeln, die bei 164° ohne Zersetzung schmelzen.

0.0939 g Subst.: 22.7 ccm N (20.8°, 721.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3$. Ber. N 26.09. Gef. N 26.12.

Diese Verbindung entsteht auch aus dem benzoilyierten Oxyguanidin beim Kochen mit Säuren. Das Azoxim ist bedeutend löslicher und beständiger als die Ausgangssubstanz. Von Äther wird es leicht aufgenommen, ebenso von den anderen Lösungsmitteln, außer Gasolin, in der Wärme; aus heißem Wasser kommt es in feinen Nadeln. Es löst sich ohne Veränderung in konzentrierter Schwefelsäure und läßt sich sublimieren. Im Gegensatz zum Dibenzoyloxyguanidin gibt es mit Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung ein Silbersalz, das sich bei 210° unter Bräunung zersetzt. Mit Permanganat in Sodalösung kann die Verbindung eine Stunde lang ohne Veränderung gekocht werden.

232. Roland Scholl: Konstitution und Synthese des Flavanthrens.

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Einer der merkwürdigsten Farbstoffe, die je aus der Werkstatt des Chemikers hervorgegangen sind, ist das von R. Bohn in der Badischen Anilin- und Sodafabrik gleich dem Indanthren beim Verschmelzen von β -Amidoanthrachinon mit Kali entdeckte Flavanthren. Ein gelber Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe, gibt es bei alkalischer Reduktion, z. B. mit alkalischem Hydrosulfit, wie Indanthren eine dunkelblaue Küpe, die große Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser besitzt. Die Faser wird mit tiefblauer Farbe angefärbt, die an der Luft in wenigen Minuten in das schöne widerstandsfähige Gelb des Flavanthrens übergeht.

Die nähere Untersuchung des Farbstoffs und seiner Derivate hat ergeben, daß wir es hier mit Verbindungen zu tun haben, die bei geringfügigen Veränderungen in ihrer Zusammensetzung sehr weitgehende Wandlungen ihrer schönen, vielfach mit leuchtender Fluores-

cenzen einhergehenden Farbentöne erleiden, Eigenschaften, bedingt durch eine eigenartige, bisher ohne Analogie dastehende Verknüpfung und kompakte Gruppierung von Anthrachinonkomplexen.

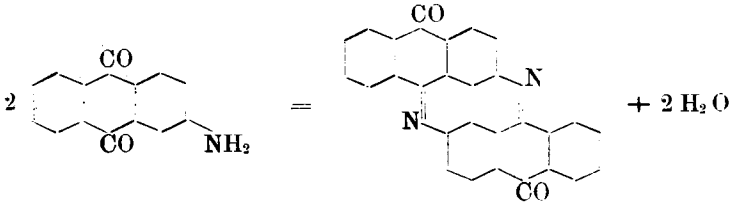
Das Verhalten des Flavanthrens auf der Faser ist ähnlich wie das des Indanthrens, bedingt durch die Wechselwirkung zweier entgegengerichteter Reaktionen. Nach Mitteilung eines Fabrikanten an Hrn. R. Bohn wurde ein mit Flavanthren gefärbter Luftballon unter der intensiven Sonnenbestrahlung in einigen tausend Metern Höhe — offenbar durch die Reduktionswirkung der Baumwollfaser — grün (Bildung von Dihydroflavanthren), nach dem Landen und Aufbewahren im Dunkeln durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs wieder gelb. Das veränderliche Verhalten des Farbstoffs auf der Faser ist daher eine Folge der verschiedenen Beeinflussung dieser beiden Vorgänge durch Temperatur und Licht. Unter gewöhnlichen Umständen wird die Reduktionswirkung seitens der Faser durch die Luftoxydation praktisch so gut wie vollkommen ausgeglichen, so daß der Farbstoff eine außerordentliche Beständigkeit erhält, die mit dem Alter der Tärnungen wachsen muß, da das Reduktionsmittel, die Faser, in ihrer Wirkung beständig zurückgeht, das Oxydationsmittel, der Luftsauerstoff, dagegen erhalten bleibt.

Flavanthren hat, wie die Analysen von wiederholt gereinigtem Materiale und die Molekulargewichtsbestimmung der sauerstofffreien Muttersubstanz des Farbstoffs, des verhältnismäßig leicht löslichen, später, zu beschreibenden Desoxyflavanthrens, ergeben haben, die Formel $C_{28}H_{12}O_2N_2$. Seine Entstehung aus β -Amidoanthrachinon erfolgt also nach der Gleichung

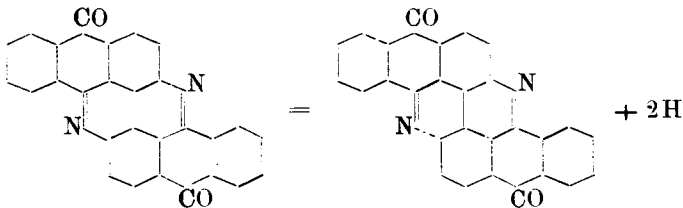


Da das Wasser nicht wohl anders als durch Einwirkung der Amido- auf die Carbonylgruppen des Amidoanthrachinons entstanden sein kann, muß der nach der Gleichung austretende Wasserstoff dem Kern entstammen. Aus der Bildung von Indanthren in der Kalischmelze des β -Amidoanthrachinons bei 200—300° geht hervor, daß der hierbei austretende Kernwasserstoff der Ortho- α -Stellung zur Amidogruppe entnommen wird. Dasselbe wird für die Bildung des Flavanthrens bei 350° anzunehmen sein. Während aber bei der Indanthrenbildung die oxydierende Wirkung auch auf die Amidogruppen hinüber greift, was zur Entstehung des Dihydroazinkernes führt, ist dies bei der Flavanthrenschmelze nicht der Fall, offenbar weil bei der herrschenden höheren Temperatur diese Oxydation hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit hinter der zwischen Carbonyl- und Amidogruppen sich abspielenden Reaktion weit zurücktritt. Hier werden demgemäß die zwei Anthrachinonreste zuerst zwischen Stickstoff- und Carbonyl-

kohlenstoff-Atomen ein- oder beiderseitig mit einander verknüpft, z. B. wie folgt:

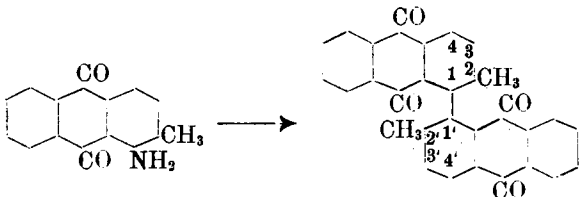


unter Bildung eines Zwischengliedes, aus dem dann die Abspaltung der ortho- α -ständigen Wasserstoffe unter Herstellung der entsprechenden Kohlenstoffbindung erfolgt. Diese zweite zur Bildung des Farbstoffs führende Phase wird durch die Formelgleichung

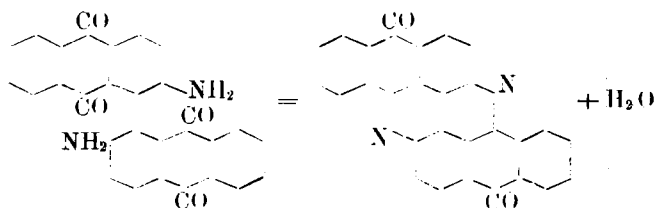


zum Ausdruck gebracht. Der abgespaltene Wasserstoff wird aber nicht entbunden, sondern wirkt im Entstehungszustande reduzierend auf den gebildeten Farbstoff ein, der dementsprechend als Dihydroverbindung in der Schmelze enthalten ist.

Die hier entwickelte Hypothese über die Entstehungsweise und die Konstitution des Flavanthrens erschien so einleuchtend, daß ich mich alsbald auf den Weg machte, die abgeleitete Formel an Hand der Synthese zu prüfen und sicherzustellen, ein Versuch, der von dem erwarteten Erfolge begleitet war. Diese Synthese habe ich mit Unterstützung meiner Privatassistenten Karl Holdermann und Johannes Mansfeld auf folgendem Wege ausgeführt, ausgehend von 2-Methyl-1-amido-anthrachinon. Diese Verbindung wurde nach bekannten Methoden unter Elimination der Amidogruppe in 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl, den ersten Vertreter der bis dahin unbekannteren Dianthrachinonyle verwandelt:



das Dimethyldianthrachinonyl durch Oxydation in die entsprechende Dianthrachinonyldicarbonsäure, diese in das Säurechlorid, das Chlorid in das Säureamid übergeführt. Bei dem Versuche, aus dem Säureamid mittels Brom und Kalilauge das Diaminodianthrachinonyl zu gewinnen, erhielten wir statt dessen einen Farbstoff, der die Bestandteile zweier Molekeln Wasser weniger enthielt als das Diamin und aus diesem nur nach der Gleichung:



entstanden sein konnte. Dieser Farbstoff erwies sich als identisch mit Flavanthren.

Experimentelles.

(Die Analyse des Flavanthrens und die Darstellung des Dimethyldianthrachinonyls wurden mit Karl Holdermann, die Umwandlung des Dimethyldianthrachinonyls in Flavanthren mit Johannes Mansfeld ausgeführt.)

1. Darstellung und Analyse des Flavanthrens.

Flavanthren entsteht, wie aus der in der Fußnote¹⁾ zusammengestellten Patentliteratur zu ersehen ist, aus β -Amidoanthrachinon beim Einrühren in geschmolzenes Kali von 350°, beim Backen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid oder Erhitzen mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol, ferner — neben Indanthren bezw. Anthrachinonazin — bei der Oxydation von β -Amidoanthrachinon mit Chromsäure und andern sauren Oxydationsmitteln, z. B. Braunstein und Schwefelsäure, Bleisuperoxyd und Essigsäure oder mit Sal-

¹⁾ D. R.-P. P. der Badischen Anilin- und Sodafabrik: 133686, Darstellung aus β -Amidoanthrachinon in der Kalischmelze; 136015, mit Aluminiumchlorid; 138119, mit Antimonpentachlorid; 139633, mit Chromsäure (neben Indanthren); 141355, mit andern sauren Oxydationsmitteln (neben Indanthren); 139634, Darstellung der Hydroverbindung mittels alkalischen Hydrosulfits; 139835, 140573, 142963, Farbe- und Druckverfahren für Flavanthren bezw. das Farbstoffgemisch des D. R.-P. 139633; D. R.-P. 172733 der Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, Darstellung von Dihalogenflavanthren aus 1.3-Dihalogen-2-amidoanthrachinon mit Metallsalzen in Gegenwart von Alkalien.

oder mit Salpetersäure. Es wird am besten nach dem gleich den andern Verfahren von R. Bohn aufgefundenen Antimonpentachlorid-Verfahren gewonnen, indem man 10 g β -Amidoanthrachinon langsam in eine bei 60—80° hergestellte Lösung von 35 g wasserfreiem Antimonpentachlorid in 100 g Nitrobenzol einträgt und dann ohne Rückflußkühler eine Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der gelbbraunen Lösung scheidet sich das Flavanthren chemisch rein in braungelben Nadeln ab, die auf dem Filter gesammelt und mit Nitrobenzol und Äther gewaschen werden.

Das auf diesem Wege dargestellte Produkt wurde uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Von Spuren von Antimonverbindungen konnte es durch halbstündiges Auskochen mit zehnprozentiger Salzsäure leicht befreit werden.

Flavanthren ist, wie schon seine Entstehung in der Kalischmelze bei 350° erkennen läßt, gegen Hitze außerordentlich beständig und sehr schwer löslich auch in hochsiedenden organischen Mitteln. 1 kg Chinolin löst bei 1- bis 2-stündigem Kochen etwa 2 g des Farbstoffs und scheidet beim Erkalten etwa $\frac{2}{3}$ davon in glänzenden, braungelben Nadeln wieder aus. Bedeutend weniger löslich ist es in siedendem Nitrobenzol, noch weniger in Cumol. Die Lösung in diesem ist gelb und zeigt grüne Fluorescenz.

Es besitzt noch die Eigenschaften einer sehr schwachen Base und löst sich als solche, freilich in sehr geringer Menge, in heißer, konzentrierter Salzsäure, bedeutend leichter, vielleicht unter Bildung eines entsprechenden Additionsproduktes, in Acetylchlorid bei Gegenwart von siedendem Chinolin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur mit tief orangegelber Farbe, die nach Zusatz von Borsäure beim Erwärmen in grün umschlägt; in rauchender Schwefelsäure von 30—40 % Anhydridgehalt mit rotvioletter Farbe, die beim Erhitzen blau wird.

Für die Analyse wurde der Farbstoff zwei Mal aus siedendem Chinolin umkrystallisiert.

0.1308 g Sbst.: 0.3935 g CO₂, 0.0373 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.2243 g Sbst.: 13.3 ccm N (14°, 752 mm). — 0.2112 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 751 mm).

C₂₂H₁₂O₂N₂. Ber. C 82.35, H 2.94, N 6.86.
Gef. » 82.05, 82.13, » 3.17, 3.09, » 6.90, 7.00.

Außer den hier angeführten Analysen wurden noch 9 Verbrennungen ausgeführt¹⁾. Das Mittel aller gefundenen Werte betrug für C 82.00, für H 3.27 %.

¹⁾ Unter Mitwirkung von Hrn. Dr. Adalbert Engler.

2. Synthese des Flavanthrens.



Das 2-Methyl-1-amidoanthrachinon wurde uns z. T. von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt, z. T. haben wir es uns aus der Nitroverbindung hergestellt, unter Verwendung von Schwefelnatrium als Reduktionsmittel an Stelle des von Römer und Link¹⁾ empfohlenen alkalischen Zinnoxidulhydrats. 1 T. Methyl-nitroanthrachinon wurden mit 3 1/2 T. krystallisiertem Schwefelnatrium und 20 T. Wasser 1 Stunde zum Sieden erhitzt, die Amidoverbindung aus Eisessig umkrystallisiert.

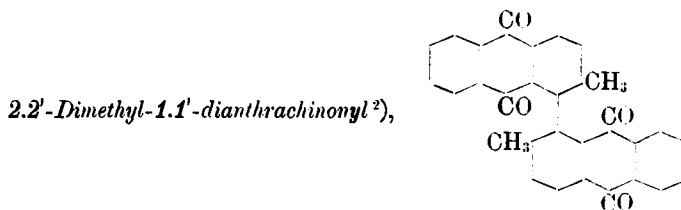
2-Methyl-1-jod-anthrachinon.

100 g 2-Methyl-1-amidoanthrachinon wurden in 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ohne zu kühlen durch Eintragen von 30 g (Theorie 29.1 g) festem Natriumnitrit im Laufe von 2 Stunden an der Turbine diazotiert. Man läßt die Diazolösung unter Kühlung in 3—4 l Wasser einfließen, filtriert nach einstündigem Turbinieren von wenigen g unlöslicher Verunreinigung ab, versetzt das Filtrat mit 100 g Jodkalium in wenig Wasser, läßt 3 Stunden stehen und erhitzt dann 1/2 Stunde zum Sieden. Nach Hinzufügen einiger ccm Bisulfitleuge wird filtriert und das rohe Jodid nach dem Trocknen zwei Mal aus 5—6 T. Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 100 g.

0.1827 g Sbst.: 0.1222 g AgJ.

$C_{15}H_9O_2J$. Ber. J 36.62. Gef. J 36.15.

Die Verbindung bildet braune Krystallblättchen vom Schmp. 169—169.5°.



a) Aus dem Jodid mit Kupferpulver³⁾.

10 g 2-Methyl-1-jodanthrachinon werden mit 8 g Kupferpulver gemischt (*Naturkupfer C α von B. Ullmann, Fürth) in einem Reagens-

¹⁾ Diese Berichte **16**, 698 [1883].

²⁾ Die Verfahren unter a) und b) sind von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Patenten angemeldet worden, deren eines, D. R.-P. 180157, vor kurzem erteilt worden ist.

³⁾ Nach der Methode von Fr. Ullmann, Ann. d. Chem. **332**, 38 [1904].

rohre im Metallbad auf 210° (Temperatur außen) erhitzt, wobei die Innentemperatur bis auf 290° ansteigt; die Temperatur des Bades dann auf 270° gesteigert und 10 Minuten auf dieser Höhe gehalten. Nach dem Erkalten wird die Schmelze herausgenommen, gepulvert, zur Entfernung leicht löslicher, dunkel gefärbter Verunreinigungen mit 10 g Benzol über Nacht stehen gelassen¹⁾ mit wenig Benzol nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Das gebildete Dimethyldianthrachinonyl wird dann durch viertelstündiges Turbinieren mit einer Lösung von 10 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit und 10 g Natron in 200 g Wasser bei 60—70°²⁾ in Lösung gebracht und durch Filtrieren von Kupferjodür und überschüssigen Kupfer getrennt. Der Vorgang wird nötigenfalls mit einer kleineren Menge alkalischen Hydrosulfits wiederholt und aus den vereinigten roten Filtraten das Dimethyldianthrachinonyl durch Lufteinleiten ausgefällt. Auch kann man das Kupfer durch ein- bis zweistündiges Digerieren mit verdünnter Salpetersäure bei 50—60° entfernen. Das ausgewaschene und getrocknete Produkt wird durch Umkrystallisieren aus 70—80 Teilen siedenden Xylols von beigemengtem Methylanthrachinon befreit. Die Verbindung krystallisiert sehr langsam aus der, nötigenfalls zuvor etwas eingeeengten, Lösung. Die Ausbeute an ganz reiner Substanz, deren Schmelzpunkt bei 366—367° (korr.) liegt, beträgt etwa 50 % der Theorie. Für die Analyse wurde bei 210° getrocknet.

0.1655 g Sbst.: 0.4939 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₃₀H₁₈O₄. Ber. C 81.45, H 4.07.

Gef. » 81.39, » 4.29.

Die Verbindung krystallisiert in braungelben Prismen von gelbem Strich, ist leicht löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol, schwer in siedendem Xylol, leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

b) Aus dem Diazoniumsulfat mit Kupferpulver und Essigsäureanhydrid³⁾.

(Bearbeitet von Max A. Kunz.)

10 Teile 2-Methyl-1-amidoanthrachinon in 125 Teilen konzentrierter Schwefelsäure werden wie oben mit 3 Teilen festem Natriumnitrit diazotiert, die Lösung auf 250 Teile Eis gegossen, vom abgeschiedenen

¹⁾ Das Benzol hinterläßt beim Verdampfen 1—2 g feste Substanz, die zum Teil aus Dimethyldianthrachinonyl besteht, und deren Aufarbeitung sich bei Operationen in größerem Maßstabe wohl lohnen dürfte.

²⁾ Höher soll die Temperatur nicht steigen zur Vermeidung der Überreduktion bis zum Anthranolderivat, das sich nur schwer in das Anthrachinonderivat zurückverwandeln läßt.

³⁾ Methode von Knövenagel, diese Berichte **28**, 2049 [1895].

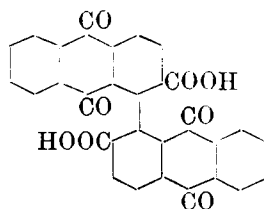
Diazoniumsulfat nach 3 Stunden abfiltriert und dieses mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. 10 Teile davon werden dann mit 60 Teilen Essigsäureanhydrid übergossen und 2 Teile Kupferpulver hinzugefügt. Unter Stickstoffentwicklung und schwacher Selbsterwärmung bildet sich eine violette Lösung, die nach einigen Stunden einen gelblich weißen Niederschlag abscheidet. Man zersetzt dann das Essigsäureanhydrid mit warmem Wasser und reinigt das Dimethyldianthrachinonyl durch Auskochen mit Alkohol vom mitgebildeten 2-Methylanthrachinon. Das Produkt ist wegen der tieferen Reaktionstemperatur von hellerer Farbe als bei Verwendung des Jodids.

0.1306 g Sbst.: 0.3904 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₃₀H₁₈O₄. Ber. C 81.45, H 4.07.

Gef. » 81.53, » 4.51.

1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure,



Die Oxydation des Dimethyldianthrachinonyls wurde, nachdem Versuche mit Schwefelsäure und Chromsäure nach dem von Börnstein¹⁾ beim β -Methylanthrachinon angewandten Verfahren fehlgeschlagen hatten, mit Chromsäure in Eisessig ausgeführt²⁾. 50 g 2.2'-Dimethyl-1.1'dianthrachinonyl werden in 750 g Eisessig aufgeschlämmt und nach Zusatz von 35 g Chromsäure 1—2 Stunden zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit rein grün gefärbt ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird filtriert, das Produkt mit Wasser ausgewaschen und so oft bis fast zum Verschwinden des Ammoniakgeruches mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, bis das Filtrat beim Ansäuern keinen Niederschlag mehr gibt. Die Ausbeute an Dicarbonsäure beträgt höchstens 10 % der Theorie, auf die angewandte Menge Dimethyldianthrachinonyl berechnet, und kann bei der Leichtigkeit, mit der die Säure selbst zu leicht löslichen Produkten weiter oxydiert wird, nicht weiter in die Höhe getrieben werden. Ob die Substanz in krystallinischer oder (aus Schwefelsäure) gefällter Form angewandt wird, spielt dabei keine Rolle. Der größte Teil der Dimethylverbindung wird aber zurückgewonnen und kann immer wieder zur Oxydation mit

¹⁾ Diese Berichte **16**, 2609 [1883].

²⁾ Noch bessere Resultate erhält man vielleicht nach der Methode von Elbs, Journ. f. prakt. Chem. [2], **41**, 8, 126.

neuen Mengen Chromsäure verwendet werden, so daß schließlich von dem angewandten Dimethyl-dianthrachinonyl bis zu 40 % an Dicarbonsäure erhalten werden.

Die Dicarbonsäure ist unlöslich in Benzol und Ligroin, ziemlich leicht löslich in Alkohol und bildet, aus Eisessig krystallisiert, derbe gelbbraune Krystalle, die bei 330° zu sintern beginnen und bei 334—337° unter Zersetzung schmelzen.

0.1586 g Sbst.: 0.4137 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₃₀H₁₁O₃. Ber. C 71.71, H 2.80.

Gef. » 71.14, » 3.38.

1.1'-Dianthrachinol-2.2'-dicarbonsäureamid.

Die Darstellung aus der Säure wurde im wesentlichen nach dem von Graebe und Blumenfeld¹⁾ beim Anthrachinon-1-carbonsäureamid benutzten Verfahren ausgeführt. 5 g Dianthrachinonyl-dicarbonsäure wurden mit 10 g Phosphorpentachlorid gut zerrieben in 60 ccm Benzol suspendiert und 1 Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei unter Entwicklung von Chlorwasserstoff völlige Lösung eintrat. Einleiten von Ammoniak in diese Lösung führt nach Ausweis der Analysen zur Bildung eines Gemisches von Dicarbonsäureamid mit dem entsprechenden Imid. Zur Darstellung des reinen Säureamids mußte wäßriges oder alkoholisches Ammoniak verwendet werden. Die Benzollösung wurde dementsprechend mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen, das Produkt mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält das Dicarbonsäureamid so in blaßgelben Krystallen. Für die Analyse wurden sie bei 110° getrocknet. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur werden sie, anscheinend unter Bildung des Imids, langsam zersetzt..

0.1970 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 752 mm).

C₃₀H₁₆O₆N₂. Ber. N 5.60. Gef. N 5.77.

Umwandlung des 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäureamids in Flavanthren.

Diese Umwandlung vollzieht sich über das von uns nicht isolierte 2.2'-Diamido-1.1'-dianthrachinonyl hinweg mit einer Ausbeute von etwa 30% an Farbstoff, wenn man 2 g Dicarbonsäureamid in einer Lösung von 3.2 g Ätzkali und 2 g Brom in 125 g Wasser suspendiert und eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Das braune, mit Wasser ausgewaschene Reaktionsprodukt zeigte die Zusammensetzung und die

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1116 [1897].

typischen Eigenschaften des Flavanthrens. Es gab mit alkalischem Hydrosulfit eine dunkelblaue Küpe, aus der Baumwolle mit blauer Farbe angefärbt wurde, die an der Luft in Flavanthrengelb übergang. Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus siedendem Chinolin umkrystallisiert, und die erhaltenen braungelben Krystallblättchen bei 230° getrocknet.

0.0953 g Sbst.: 0.2876 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.1668 g Sbst.: 8.7 cem N (18° 768 mm).

C₂₈H₁₂O₂N₂. Ber. C 82.35, H 2.94, N 6.86.

Gef. » 82.30, » 3.51, » 6.06.

Bei einer Versuchsreihe, für die rohes Dimethyldianthrachinonyl als Ausgangsmaterial benutzt worden war, erhielten wir neben Flavanthren ein in siedendem Eisessig schwer lösliches Amin, das, mit Kali verschmolzen, Indanthren gab und sich als β -Amido-anthrachinon erwies (gef. N 6.07). Es entstammte offenbar dem im rohen Ausgangsmaterial enthaltenen β -Methylanthrachinon. Dieses wird somit in der angewandten Reaktionsfolge wie zu erwarten in β -Amidoanthrachinon verwandelt.

A n h a n g.

(Bearbeitet mit Carl Stoll.)

Bei der Einwirkung von Metallsalzen auf 1.3-Dibrom-2-amido-anthrachinon entsteht nach dem D. R.-P. 158474 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld Dibromindanthren. Wird die Operation bei Gegenwart stark basischer Mittel, z. B. Ätzalkali oder Natriumamid, ausgeführt, so erhält man daneben, nach dem D. R.-P. 172733 der gleichen Firma, einen wahrscheinlich der Flavanthrenreihe angehörenden Farbstoff, also wohl Dibromflavanthren. Wir hielten es nicht für ausgeschlossen, daß man die letztgenannte Reaktion durch Verwendung von acetyliertem Dibromamidoanthrachinon und dadurch bedingte Verhinderung der Wasserabspaltung in einer Zwischenphase festhalten könnte, wenn man als Kondensationsmittel Kupferpulver benutzte. Durch dieses dachten wir nur die reaktionsfähigeren α -Bromatome herausnehmen und so zwei Moleküle zu einem acetylierten 3.3'-Dibrom-2.2'-diamido-1.1'-dianthrachinonyl verknüpfen zu können. Der Versuch hat aber nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Als einziges Einwirkungsprodukt von Kupfer auf das bei der Acetylierung entstehende Diacetyldibromamidoanthrachinon erhielten wir Diacetyl-amido-anthrachinon. Die Bromatome werden also bei dieser Reaktion durch Wasserstoff ersetzt, wie ja auch bei der Einwirkung von Kupfer auf 2-Methyl-1-jodanthrachinon als Nebenprodukt stets Methylanthrachinon entsteht (vergl. oben).

Das

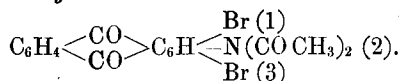
1,3-Dibrom-2-amido-anthrachinon.

über dessen Darstellung sich in der Literatur keine Angaben finden, gewinnt man am einfachsten nach folgendem Verfahren.

20 g β -Amidoanthrachinon — benutzt wurde ein aus konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser gefälltes Produkt — werden mit 600 g Wasser und 60 g Brom 9 Stdn. geschüttelt oder gut turbinert, das Reaktionsprodukt mit Bisulfitlösung und Wasser ausgewaschen und bei 150° getrocknet. Ausbeute an dem nahezu reinen Rohprodukt 32.5 g. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet die Verbindung gelbbraune, prismatische Krystalle von gelbem Striche, die bei 239° schmelzen.

0.1040 g Sbst.: 0.1032 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2NBr_2$. Ber. Br 41.99. Gef. Br 42.16.

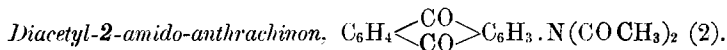
Diacetyl-1,3-dibrom-2-amido-anthrachinon.

Die Acetylierung führte hier, was auch sonst häufig bei orthodihalogenierten aromatischen Aminen der Fall¹⁾, sofort zu einem Diacetylderivate. 1 Teil Dibrom- β -amidoanthrachinon wird mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid wenigstens 12 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die acetylierte Verbindung scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in gelbgrünen Krystallen aus — Ausbeute gleich dem Gewicht des Ausgangsmaterials —, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein sind und dann den Schmp. 202° zeigen.

0.1325 g Sbst.: 0.1077 g AgBr.

$C_{18}H_{11}O_4NBr_2$. Ber. Br 34.41 Gef. Br 34.59.

Das einzige Produkt, welches bei der Einwirkung von Kupfer auf das Dibromdiacetylamidoanthrachinon bei verschiedenen Temperaturen isoliert werden konnte, war das bisher unbekannte



Es wurde z. B. folgendermaßen verfahren. 2 g Dibromdiacetylamidoanthrachinon wurden mit 2 g Kupferpulver im Ölbad zuerst auf 180° erhitzt, wo sichtbare Reaktion unter Aufwirbeln eines gelben Sublimats eintrat, die Temperatur dann langsam gesteigert und 2 Stdn. auf 190—200° gehalten. Nach dem Erkalten wurde die zusammengebackene Masse aus dem Reagensrohre herausgenommen, gepulvert und

¹⁾ Vergl. Scholl und Berblinger, diese Berichte **37**, 4181 [1904].

mit siedendem Toluol extrahiert, und aus dem eingeeengten Toluolextrakte das Reaktionsprodukt durch Ligroin als brauner Niederschlag ausgefällt. Durch Umkrystallisieren zuerst aus 25-prozentiger Essigsäure, dann noch einige Male aus Eisessig, wurde es in Form gelber, einheitlicher Kryställchen vom Schmp. 258° erhalten. Für die Analyse wurden die Krystalle, die sich als bromfrei erwiesen, bei 120° getrocknet.

0.1674 g Sbst.: 0.4321 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1589 g Sbst.: 7.0 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₈H₁₃O₄N. Ber. C 70.36, H 4.25, N 4.56.

Gef. » 70.39, » 4.27, » 4.93.

Bei der Einwirkung siedenden Essigsäureanhydrids auf β -Amidoanthrachinon entsteht, wie schon Perger¹⁾ zeigte, das Monoacetylderivat, welches bei 257°, also 1° tiefer schmilzt als der Diacetylkörper. Dieser läßt sich aber, wie wir festgestellt haben, gleichfalls direkt aus β -Amidoanthrachinon gewinnen, wenn man es mit 20 Teilen Essigsäureanhydrid 8 Stdn. auf 180° erhitzt, wobei freilich ein Teil der Substanz verkohlt. Es zeigte, nach dem Ausfällen aus dem Filtrate des Rohrinhalts durch Wasser, wie oben gereinigt, den Schmp. 258°, gab auch auf die Diacetylverbindung stimmende Analysenwerte.

0.1472 g Sbst.: 0.3811 g CO₂, 0.0590 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₄N. Ber. C 70.36, H 4.25.

Gef. » 70.61, » 4.45.

233. Franz Kunckell: Über das 1-Chloracetyl-2.4-dichlorbenzol.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 3. April 1907.)

Mehrere Mitteilungen sind von mir an dieser Stelle über aromatische Halogenketone schon gemacht worden. In jüngster Zeit untersuche ich die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Dichlorbenzole. Während es mir leicht gelang, den Chloracetylrest in *m*-Dichlorbenzol einzuführen, habe ich diese Reaktion mit *p*-Dichlorbenzol nicht erreichen können. Mehrere Male habe ich *p*-Dichlorbenzol und Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid zusammengebracht, aber stets ohne den gewünschten Erfolg. Es half hier weder das Sonnenlicht, noch ein Überschuß von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid und ebenso wenig

¹⁾ Diese Berichte 12, 1569 [1879].