

604. Ed. Laubé und C. König:
Über Dianthrachinonyl-phenylendiamin.

[4. Mitteilung.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1908.)

In einer früheren Publikation¹⁾ teilte der eine von uns mit, daß sich die *p*-Dihalogenbenzole mit 2 Molekülen Amidoanthrachinon unter Bildung von Dianthrachinonyl-*p*-phenylendiamin kondensieren, wenn man energischere Reaktionsbedingungen anwendet. Wir dehnten nun die begonnenen Versuche noch auf einige Derivate aus. Ebenso interessierte uns die isomere *o*-Reihe, da zu erwarten war, daß die Färbungen noch tiefere Nuancen ergeben würden. Ferner unterzogen wir die verschiedenen Methoden, nach welchen diese Verbindungen noch erhältlich sind, einer kritischen Untersuchung.

1-*p*-Nitroanilido-2-oxy-anthrachinon.

20 g 1-Chlor-2-oxyanthrachinon, 20 g *p*-Nitranilin, 5 g Kaliumcarbonat und 3 g Kupferacetat wurden mit 300 ccm Nitrobenzol 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Nitrobenzol wurde hierauf mit Dampf abgeblasen und der Kolbenrückstand zuerst einige Male mit Alkohol ausgekocht und dann mit heißer, verdünnter Salzsäure digeriert und filtriert. Nach dem Trocknen wurde aus Pyridin umkristallisiert. Man erhält so ein dunkelbraunes Pulver vom Schmp. 342° (korr.).

0.2001 g Subst.: 0.4906 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₅N₂. Ber. C 66.67, H 3.33.

Gef. » 66.87, » 3.28.

Sehr schwer löslich in Chloroform, Eisessig. Leicht in heißem Pyridin, Nitrobenzol, Anilin mit dunkelroter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure dunkelgrün, mit einem Tropfen Bichromat wird die Lösung rot. Wird die Lösung in Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, so fällt der Körper unverändert in braunroten Flocken aus. Mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, erhält man eine braungelbe Lösung.

1-*p*-Amidoanilido-2-oxy-anthrachinon.

8 g Nitroanilido-2-oxyanthrachinon, 40 g Natriumsulfid und 200 g Wasser wurden 6 Stunden zum Sieden erhitzt und gleichzeitig mit einer Turbine tüchtig umgerührt. Die Lösung färbt sich zuerst braunrot und wird dann nach und nach violett. Nach dem Erkalten wird mit Natriumbicarbonat gefällt, filtriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und mit verdünnter Salzsäure das Natriumsalz zerlegt. Aus

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3562 [1907].

Eisessig umkrystallisiert, erhält man das Reduktionsprodukt als schwarzes Pulver von hohem Schmelzpunkt.

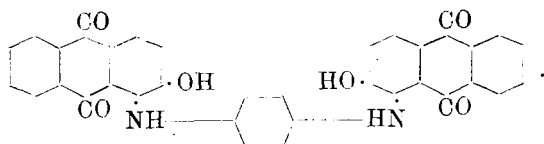
0.1675 g Sbst.: 0.4442 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₃N₂. Ber. C 72.64, H 4.24.

Gef. » 72.33, » 3.82.

Unlöslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol mit braunroter Farbe.

2.2'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl-*p*-phenylendiamin,



3 g 1-*p*-Amidoanilido-2-oxy-anthrachinon, 4 g Chloroxyanthrachinon und 150 ccm Nitrobenzol wurden mit etwas Kupferpulver 30 Stunden zum Sieden erhitzt. Wurde heiß filtriert und auf die Hälfte konzentriert, so schied sich beim Erkalten das Kondensationsprodukt als schwarzbraunes Pulver ab, das, abfiltriert und mit heißem Alkohol ausgewaschen, nach dem Trocknen folgende Analysenzahlen ergab:

0.1752 g Sbst.: 0.4767 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₃₄H₂₀O₆N₂. Ber. C 73.91, H 3.65.

Gef. » 74.21, » 3.95.

Der Schmelzpunkt liegt über 360°. Wenig löslich in Nitrobenzol, Dimethylanilin und Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure braun. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine kaffeebraune Küpe, die Baumwolle in den gleichen Tönen anfärbt; nach dem Seifen erhält man ein Gelb. Die Färbungen widerstehen nicht wie die anderen der kochenden Seifenlösung.

Kondensation von Halogen-anthrachinon mit *p*-Nitro-acetanilin.

I. Goldberg¹⁾ machte neuerdings die Beobachtung, daß Nitro-acetanilid mit Brombenzol unter Bildung von substituierten Diphenylaminderivaten reagiert. Ich wandte diese Methode auf das 1-Chlor-oxyanthrachinon an, da zu erwarten war, daß hierdurch die Bildung von sekundären Reaktionsprodukten mit den Ketongruppen verhindert wird, und man sofort zu reinem Kondensationsprodukt gelangen kann, was bei Nitranilin nicht der Fall ist. Unsere Erwartungen

¹⁾ I. Goldberg, diese Berichte **40**, 4542 [1907].

wurden jedoch getäuscht, da wir auch in diesem Fall ein Gemisch verschiedener Körper erhielten.

1-*p*-Bromanilido-2-methyl-anthrachinon.

10 g 2-Methyl-1-amino-anthrachinon, 10 g *p*-Dibrombenzol, 3 g Kupferacetat und 3 g Kaliumcarbonat werden mit 150 ccm Nitrobenzol 27 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierauf wird heiß filtriert und das Nitrobenzol mit Dampf abgetrieben. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahiert, bis derselbe fast farblos abläuft. Man erhält so 7 g fast reines Dimethylanthrachinonyl-*p*-phenyldiamin. Aus dem Alkohol scheiden sich beim Stehen schöne, scharlachrote Nadelchen aus. Zur Analyse wurden dieselben noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 190° korr.

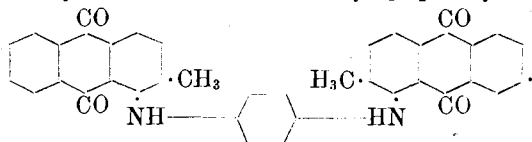
0.1764 g Stbst.: 0.4150 g CO₂, 0.0615 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₂NBr. Ber. C 64.12, H 3.81.

Gef. » 64.16, » 3.91.

Diese 1-*p*-Bromanilido-2-methylanthrachinon unterscheidet sich von den früher beschriebenen analogen Derivaten durch seine große Krystallisationsfähigkeit. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Toluol mit carminroter Farbe. Sehr leicht löslich in Chloroform, Pyridin und Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl-*p*-phenyldiamin.



Der Rückstand der Alkoholextraktion des Kondensationsprodukts wurde aus Toluol umkrystallisiert, worin es schwer löslich ist. Schwarzes Pulver von hohem Schmelzpunkt mit violetterm Strich auf Porzellan.

0.1820 g Stbst.: 0.5232 g CO₂, 0.0653 g H₂O.

C₃₆H₂₄O₄N₂. Ber. C 78.83, H 4.38.

Gef. » 78.40, » 4.02.

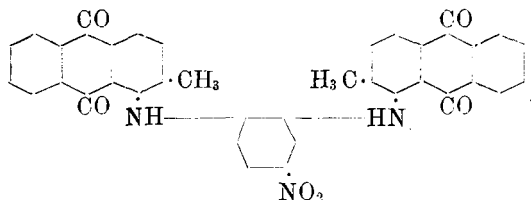
Wie es sich später herausstellte, können beide Verbindungen am besten durch Extraktion mit Eisessig getrennt werden. Unlöslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Toluol mit carminroter Farbe. Sehr leicht löslich in Chloroform mit violetter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure rotbraun. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine rotviolette Küpe, welche Baumwolle in den gleichen Tönen anfärbt. Beim Waschen und Seifen erhält man ein schönes Lila.

1-*p*-Nitro-*o*-chloranilido-2-methyl-anthrachinon.

10 g 1-Amido-2-methylantrachinon, 10 g 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol, 4 g Natriumacetat und 1 g Kupferacetat wurden mit 250 ccm Nitrobenzol 24 Stunden zum Sieden erhitzt, dann filtriert und das Nitrobenzol mit Dampf abgeblasen. Der Rückstand wurde hierauf mehrmals mit Eisessig ausgekocht, worin das Kondensationsprodukt sehr schwer löslich ist. Aus Pyridin-Alkohol erhält man schöne, kupferglänzende Blättchen vom Schmp. 272–273° korr. Dieselben sind leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit braungelber Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure bräunlichgelb. Ausbeute 73 %.

0.1300 g Sbst.: 0.3085 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1857 g Sbst.: 0.4365 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₂₁H₁₃O₄N₂Cl. Ber. C 64.29, H 3.34.
Gef. » 64.72, 64.11, » 4.25, 3.39.

2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl-*p*-nitro-*o*-phenylen-diamin.

2 g 1-*p*-Nitro-*o*-chlor-anilido-2-methylantrachinon, 2 g Methylamidoanthrachinon; 10 g Naphthalin, 0.5 g Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver wurden 16 Stunden im geschlossenen Rohr auf 250° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde zuerst mit Alkohol, dann mit Pyridin ausgekocht, hierauf zur Entfernung des Kupfers mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad digeriert, dann filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 120° ergab das Produkt folgende Analysenzahlen:

0.1909 g Sbst.: 0.5088 g CO₂, 0.0683 g H₂O.
C₃₆H₂₃O₆N₃. Ber. C 72.85, H 3.91.
Gef. » 72.69, » 4.00.

Das Kondensationsprodukt hat einen sehr hohen Schmelzpunkt. Fast unlöslich in allen organischen Solvenzien. In konzentrierter Schwefelsäure braun. Liefert mit alkalischem Hydrosulfit eine braune Küpe, die Baumwolle in seifen- und alkaliechten, braunen Tönen anfärbt. Unterzieht man das Kondensationsprodukt einer Kali-Natron-Schmelze, so erhält man einen weiteren Farbstoff, der Baumwolle in den gleichen, schön gelbbraunen bis braunen Tönen anfärbt, der aber viel farbkraftiger ist als der erste.

1-*o*-Acetylamino-naphthylaminoanthrachinon
(1-Anthrachinonyl-acetyl-*o*-naphthylendiamin).

Aus 8 g 1-Amidoanthrachinon, 11 g 2-Chlor-1-acetylnaphthylamin, 3 g Kaliumcarbonat, 3 g Kupferacetat und 150 ccm Nitrobenzol werden 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren wird das Nitrobenzol mit Dampf abgetrieben und der Rückstand 2—3 Mal mit Eisessig ausgekocht. Für die Analyse wurde das Produkt in Pyridin gelöst und mit Alkohol gefällt. Braunes Pulver von hohem Schmelzpunkt. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Amylalkohol, sehr schwer löslich in Eisessig, leicht in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin mit brauner Farbe. Ausbeute 5 g.

0.1792 g Sbst.: 0.50904 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

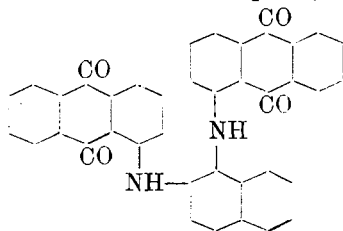
C₂₆H₁₈O₃N₂. Ber. C 77.61, H 4.49.

Gef. » 77.52, » 4.52.

1-Anthrachinonyl-*o*-naphthylendiamin.

2.5 g 1-Anthrachinonyl-acetyl-*o*-naphthylendiamin wurden im geschlossenen Rohr mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde hierauf filtriert, gewaschen und bei 120° getrocknet. Schwarzes Pulver, welches zur folgenden Kondensation ohne weiteres verwendet wurde.

1.1'-Dianthrachinonyl-*o*-naphthylendiamin,



5 g 1-Anthrachinonyl-*o*-naphthylendiamin, 5 g 1-Chloranthrachinon, 250 ccm Nitrobenzol und etwas Kupferpulver wurden 30 Stunden zum Sieden erhitzt, filtriert und mit siedendem Nitrobenzol das Filter nachgewaschen. Das Nitrobenzol wurde hierauf mit Dampf abgeblasen und der Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht, um das unveränderte Chloranthrachinon zu entfernen, hierauf filtriert und bei 120° getrocknet. Zur Analyse aus Pyridin umkrystallisiert.

0.1818 g Sbst.: 0.5355 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₃₈H₂₂O₄N₂. Ber. C 80.00, H 3.86.

Gef. » 80.33, » 4.33.

Braunschwarzes Pulver. Schmelzpunkt bei 350°. Löslich in Nitrobenzol, schwer in Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure braun.

Mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine kaffeebraune Küpe, die die Baumwolle gelbbraun färbt.

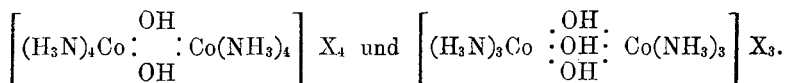
Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die besten Resultate erzielbar sind, wenn man die Kondensation in zwei getrennten Operationen vornimmt, d. h. zuerst die Halogenanilidoanthrachinone darstellt und diese mit einem zweiten Molekül Amidoanthrachinon reagieren läßt.

Genf, Universitätslaboratorium.

605. A. Werner: Über mehrkernige Metallammoniake.
8. Mitteilung: Über die Umwandlung von Hexammin-trioldikobaltisalzen in Octammin-diol-dikobaltisalze.

(Eingegangen am 28. Oktober 1908.)

In der fünften Mitteilung¹⁾ habe ich die Octammindioldikobaltisalze und in der siebenten²⁾ die Hexammintrioldikobaltisalze beschrieben, die folgenden Konstitutionsformeln entsprechen:



Diese Konstitutionsformeln sind ganz unabhängig von einander aus den Eigenschaften der betreffenden Verbindungen, deren Darstellungsmethoden ganz verschiedene Ausgangsprodukte verwenden, abgeleitet worden. Es mußte deshalb, unter Berücksichtigung der Neuartigkeit der für diese OIverbindungen abgeleiteten Konstitutionsformeln, von hohem theoretischen Interesse sein, die beiden Verbindungsreihen genetisch mit einander zu verbinden, weil daraus ein neuer Beweis für die entwickelten Konstitutionsvorstellungen zu erwarten war. Der einzuschlagende Weg erschien auf Grund der aufgestellten Konstitutionsformeln als vorgezeichnet. Wenn es nämlich gelang, in den Hexammintriolsalzen eine OIbrücke aufzuspalten und in die so gebildeten Hexammindioldikobaltisalze zwei Moleküle Ammoniak einzuführen, so mußte man zu den Octammindioldikobaltisalzen gelangen. Dies ist in der Tat möglich gewesen, und dadurch haben unsere Koordinationsformeln der mehrkernigen Metallammoniake eine neue, recht interessante, experimentelle Grundlage gewonnen.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4434 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 4834 [1907].