

Reduktion des Farbstoffs durch alkoholisches Schwefelammonium.

Einige Gramm des Isochinolinrots wurden mit alkoholischem Schwefelammonium 7 Stdn. im Einschlußrohr auf 200° erhitzt. Es resultierten Krystallgebilde, die durch Absaugen von der Mutterlauge (Benzylmercaptan) getrennt werden konnten. Sie lösten sich in heißem Alkohol und krystallisierten in goldgelben Blättchen (Schmp. 231°). Ausbeute etwa 12 %. Das Produkt war schwer löslich in verdünnten Säuren und ergab bei einem Oxydationsversuch fast unlösliche, braune chromhaltige Massen, die durch starke Natronlauge kaum Zersetzung erlitten. Ein Oxydationsprodukt konnte nicht isoliert werden.

459. A. Schaarschmidt und A. Stahlschmidt:
Über 1-Amino-2-methyl-anthrachinon- α -chinoline.

(Eingegangen am 22. November 1912.)

Gliedert man an das Anthrachinon einen Chinolinring an, so entstehen Anthrachinon-chinoline, die schwach gelb gefärbt sind, sich also in der Farbe vom Anthrachinon nur wenig unterscheiden.

Es schien nun interessant, zu untersuchen, welchen Einfluß der Chinolinring in den bereits intensiv rotgefärbten α -Amino-anthrachinonen ausüben würde. Für die Darstellung von Amino-anthrachinon-chinolinen kamen zwei Möglichkeiten in Betracht. Einmal konnte man nach einer Angabe des D. R.-P. 189234 an α -Diamino-anthrachinone, z. B. 1.5-Diamino-anthrachinon, durch Behandeln mit einem Molekül Glycerin nur eine Aminogruppe in die Chinolinbildung einbeziehen, andererseits konnte man Amino-anthrachinon-chinoline erhalten durch Reduktion der Nitro-anthrachinon-chinoline des D. R.-P. 218476. Da aber in dem zuerst genannten Verfahren die Bildung von Dichinolinen nicht ausgeschlossen ist, und ferner über die Stellung der Nitrogruppen in dem zweiten Verfahren keine Klarheit herrscht, so haben wir uns entschlossen, solche α -Diamino-anthrachinone zu verwenden, bei denen eine der beiden Aminogruppen für die Chinolinbildung nicht in Betracht kommt, und fernerhin die Stellung der NH_2 -Gruppen bekannt ist. Solche Verbindungen liegen vor in den Diamino-2-methyl-anthrachinonen, die aus den Dinitro-2-methyl-anthrachinonen auf bequeme Weise dargestellt werden können. Nitriert man 2-Methyl-anthrachinon, so entsteht bekanntlich zuerst 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon, während bei der Dinitrierung

ein Gemisch von 2 Isomeren resultiert. Dieses Gemisch besteht, wie wir fanden, in der Hauptsache aus einem schwer löslichen Hauptprodukt (ca. 65%) vom Schmp. 252° und einem bedeutend leichter löslichen Nebenprodukt (ca. 30%) vom Schmp. 190°. Zieht man die Dinitrierungsprodukte des Anthrachinons zum Vergleich heran, so findet man, daß das 1.5-Derivat in vorwiegender Menge entsteht, schwerer löslich ist und einen höheren Schmelzpunkt (über 330°) besitzt als das isomere 1.8-Derivat (Schmp. 312°). Aus diesem Grunde bezeichnen wir die Verbindung vom Schmp. 252° als 1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon und das Nebenprodukt vom Schmp. 190° als 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon. Das aus den entsprechenden Diaminokörpern durch Behandlung mit 1 Molekül Glycerin dargestellte 1-Amino-2-methyl-anthrachinon-5-chinolin (bezw. -8-chinolin) ist dunkelrotbraun gefärbt.

Das 5-Chinolin bildet mit konzentrierten Mineralsäuren schwach gelb gefärbte Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser infolge Dissoziation intensiv blaue Farbe annehmen, während das 8-Chinolin unter denselben Bedingungen beim Verdünnen eine violettbraune Lösung liefert. Die NH₂-Gruppe scheint in der blauen bzw. violettbraunen Lösung an der Salzbildung nicht mehr beteiligt zu sein.

Der Chinolinring hat also bei der freien Base nur geringe Farbvertiefung zur Folge, während diese bei den Salzen in wäßriger Lösung beträchtlich ist.

Beim Diazotieren der 1-Amino-2-methyl-anthrachinon-chinoline in verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure und nachherigen Behandeln der Diazoverbindungen mit Alkohol entstehen unter Ersatz der Aminogruppen gegen Wasserstoff die entsprechenden 2-Methyl-5- bzw. -8-chinoline. Es sind dies schwach grünlichgelb gefärbte Körper, die später beschrieben werden sollen.

Bei der Behandlung der Diamino-2-methyl-anthrachinone mit Glycerin entsteht immer neben dem in Toluol löslichen 1-Amino-2-methyl-5-(bzw. 8-)chinolin in fast gleicher Menge ein in Toluol schwer lösliches Nebenprodukt, welches möglicherweise Oxy-chinolin darstellt und noch näher untersucht werden soll.

Es wurde versucht, aus 1-Acetylamino-2-methyl-anthrachinon durch Nitrieren, Verseifen und Reduktion das 1.4-Diamino-2-methyl-anthrachinon darzustellen. Dabei resultierte ein intensiv dunkelblau gefärbtes Produkt, dessen Analysenwerte jedoch auf einen Körper deuten, der nur ein Stickstoffatom enthält und vermutlich 1-Amino-2-methyl-4-oxy-anthrachinon darstellt.

Experimenteller Teil.

Dinitrierung von 2-Methyl-anthrachinon.

222 g 2-Methyl-anthrachinon werden in 3 kg Schwefelsäure von 66° B \acute{e} . gelöst und in die Lösung unter Rühren bei 20—30° eine Mischung von 200 g Salpetersäure (von 1.4 spez. Gew.) und 500 g Schwefelsäure-Monohydrat langsam eingetragen. Darauf wird noch eine halbe Stunde bei der gleichen Temperatur gerührt, innerhalb einer Stunde auf 60—70° erhitzt und über Nacht erkalten gelassen. Die zu einem dicken Brei erstarrte Masse wird in Wasser eingetragen, filtriert, neutral gewaschen und getrocknet. Es werden 305 g Dinitroprodukt erhalten.

Trennung von 1.5- und 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon.

135 g des rohen Nitroproduktes wurden erst mit 1½ l und ein zweites Mal mit 1 l Eisessig ausgekocht. Ungelöst blieben 72 g eines hellgelben Produktes, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 251—252° schmolz und das 1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon vorstellt.

Aus den beiden Filtraten fiel beim Erkalten eine geringe Menge dunkler gefärbter Krystalle aus, die keinen konstanten Schmelzpunkt (zwischen 200—225° liegend) zeigten und abfiltriert wurden. Nachdem die vereinigten Filtrate etwa auf die Hälfte eingengt waren, fiel nach ca. 12-stündigem Stehen eine Krystallmasse von ebenfalls hellgelber Farbe aus in einer Ausbeute von 30 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolz die Substanz bei 189—190° nach vorherigem Sintern bei 185° und besteht aus 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon. Für die Analyse wurde mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Die Analysen ergaben:

Für 1.5-Dinitro-Derivat: 0.1834 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{15}H_8O_6N_2$ (314.08). Ber. N 8.92. Gef. N 9.06.

Für 1.8-Dinitro-Derivat: 0.1722 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 749 mm).

Gef. N 9.19.

Reduktion der Dinitro-2-methyl-anthrachinone.

A. Die oben erhaltenen 72 g 1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon wurden nach dem Lösen in Schwefelsäure mit Wasser wieder ausgefällt, nach Waschen mit Wasser in ca. 2 l Wasser suspendiert und nach Zusatz von etwas Natronlauge mit 420 g Schwefelnatrium eine Viertelstunde lang gekocht. Nach Verdünnen mit 2 l heißen Wassers wurde filtriert, neutral gewaschen und getrocknet; die Ausbeute an 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon ist quantitativ. Es krystallisiert aus Eisessig in roten, nadeligen Plättchen vom Schmp. 201—202°.

B. 25 g 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon werden wie das 1.5-Derivat in Paste verwandelt und in 1 l Wasser mit 140 g Schwefel-

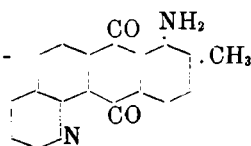
natrium 20 Minuten gelinde gekocht, filtriert und gewaschen. Das erhaltene 1,8-Diamino-2-methyl-anthrachinon besitzt braunrote Farbe und schmilzt nach mehrmaligem Krystallisieren aus Toluol bei 206—208°. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie. Es liefert beim Krystallisieren aus Toluol feine Nadeln von braunroter Farbe und ist in den gebräuchlicheren Lösungsmitteln leichter löslich als die 1,5-Verbindung.

Für die Analyse wurde mehrmals aus Toluol umkrystallisiert.

Für 1,5-Diamino-Derivat: 0.1539 g Sbst.: 14.5 ccm N (25.5°, 763 mm).
 $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252.11). Ber. N 11.11. Gef. N 10.92.

Für 1,8-Diamino-Derivat: 0.1672 g Sbst.: 16 ccm N (23°, 761 mm).
 Gef. N 10.86.

Darstellung von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon-5-chinolin,



55 g 1,5-Diamino-2-methyl-anthrachinon werden in 400 g Schwefelsäure von 78 % gelöst und mit 30 g Glycerin und 86 g einer aus 280 g Nitrobenzol und 1440 g Oleum von 25 % erhaltenen Nitrobenzolsulfonsäure-Lösung innerhalb einer Stunde auf 130—150° erhitzt. Die Lösung wird dabei rotbraun; sie wird sodann in ca. 2 l Wasser gegossen, aufgeköcht und filtriert. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge eines schwarzen, unlöslichen Pulvers. Das dunkelblaue Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt, wobei ein braunroter Niederschlag ausfiel. Letzterer wurde abfiltriert, neutral gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 61 g. Davon wurden 30 g nach einander mit 500 und 200 ccm Toluol ausgeköcht. Die beiden Filtrate lieferten nach dem Erkalten zusammen 9½ g 1-Amino-2-methyl-anthrachinon-5-chinolin in feinen Krystallnadeln von dunkelrotbrauner Farbe. Dies Produkt schmilzt bei 206—207°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in blau umschlägt. In Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren löst er sich ebenfalls mit blauer Farbe. In verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einem Molekül Natriumnitrit versetzt, erhält man eine schwach bräunlich gefärbte Diazolösung, die bei gelindem Erwärmen mit Alkohol unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff das entsprechende 2-Methyl-anthrachinon-5-chinolin liefert, das aus der Lösung durch Ammoniak als schwach grünlichgelb gefärbtes Produkt ausgefällt wird. Löst man das 1-Amino-2-methyl-anthrachinon-5-chinolin in Eisessig und fügt eine Lösung von einem Molekül Brom in Eisessig zu, so entsteht ein Niederschlag des in Eis-

essig schwer löslichen Bromierungsproduktes bezw. dessen Bromhydrates. Das letztere kann nach Behandlung mit verdünntem Ammoniak durch Krystallisation aus Toluol gereinigt werden und bildet dann ein bräunlichrotes Pulver.

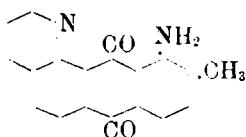
Das in Toluol unlösliche Nebenprodukt von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon-5-chinolin wurde mit Alkohol gewaschen und gab 16 g eines braunroten Pulvers, dessen Identität noch festgestellt werden soll.

Für die Analyse wurde mehrmals aus Toluol umkrystallisiert.

0.1707 g Sbst.: 14.4 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{18}H_{19}O_2N_2$ (288.11). Ber. N 9.73. Gef. N 9.59.

Darstellung von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon-8-chinolin,



3 g 1.8-Diamino-2-methyl-anthrachinon wurden in 60 g Schwefelsäure von 78% gelöst mit 3 g Glycerin und 3 g der im vorigen Abschnitt erwähnten Nitrobenzol-sulfonsäure-Lösung versetzt, innerhalb einer halben Stunde auf 140° erhitzt und bei dieser Temperatur $\frac{3}{4}$ Stunde erhalten. Dann wurde in Wasser gegossen, aufgekocht und filtriert. Auf dem Filter blieb eine geringe Menge eines schwarzen, unlöslichen Pulvers. Das Filtrat ist rotbraun gefärbt und gab beim Versetzen mit Natronlauge einen dunkelrotbraunen Niederschlag. Das Produkt wurde aus Toluol krystallisiert und schmilzt bei 100° nach vorherigem Sintern bei 97°. Es löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit violetter Farbe und ist in den gebräuchlicheren Lösungsmitteln leichter löslich als die entsprechende 5-Verbindung. Für die Analyse wurde mehrmals aus Toluol umkrystallisiert.

0.1697 g Sbst.: 14.2 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ (288.11). Ber. N 9.73. Gef. N 9.53.

Bonn, Chemisches Universitätslaboratorium.