

2. Fritz Ullmann und Percy Dootson: Untersuchungen über Farbstoffe der Anthrachinon-acridon-Reihe.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. November 1917.)

F. Ullmann und P. Ochsner¹⁾ haben gezeigt, daß das Anthrachinon-2.1-acridon die Eigenschaft besitzt, Baumwolle nach der Küpenmethode in rotvioletten Tönen anzufärben. Führt man nun in dieses Anthrachinon-acridon in die 4-Stellung des Anthrachinonrestes Substituenten ein, so bewirkt, wie F. Ullmann und G. Billig²⁾ fanden, die Einführung von Chlor nur eine geringe Veränderung der rotvioletten Farbe; das 4-Amino-anthrachinon-2.1-acridon³⁾ dagegen ist blau und das entsprechende *p*-Toluidoderivat blaugrün.

Es war nun interessant festzustellen, ob auch durch Einführung von Substituenten in den Acridonrest eine Verschiebung der Nuance stattfindet.

Zur Herstellung der Anthrachinon-2.1-acridone selbst dienten die entsprechenden Anthrachinon-1-anilin-*o*-carbonsäuren, für deren Gewinnung F. Ullmann und P. Ochsner zwei Methoden angegeben haben. Die erste dieser Methoden besteht darin, 1-Chlor-anthrachinon auf Anthranilsäure einwirken zu lassen, wobei eine Ausbeute von 99 % der Theorie erzielt wird. Nach dem zweiten Verfahren wird 1-Amino-anthrachinon mit *o*-Chlor-benzoesäure kondensiert, wobei sich nur 48 % Anthrachinon-1-anilino-*o*-carbonsäure bilden. In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich dies letztere Verfahren angewandt und so weit ausgearbeitet, daß die Ausbeuten bis 90 % der Theorie erhöht werden konnten, was besonders durch Benutzung des *o*-Chlor-benzoesäure-methylesters⁴⁾ statt der freien Säure erzielt wurde. Die Verbesserung der Ausbeute ist dem Umstand zuzuschreiben, daß sowohl Chlor-benzoesäure-ester, als auch der entstehende Anthrachinon-anilino-carbonsäure-ester in dem zur Durchführung der Kondensation benutzten Lösungsmittel leicht löslich ist, zum Unterschiede von den früher benutzten Salzen (Cu, Na) der *o*-Chlor-benzoesäure, sowie der entstehenden Salze der Anthrachinon-anilino-carbonsäure; zudem umhüllen diese letzteren noch das Ausgangsmaterial und ent-

¹⁾ A. 381, 6 [1911]. ²⁾ A. 381, 20 [1911].

³⁾ Auch von Hesseland erhalten (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 243586).

⁴⁾ Der *o*-Chlor-benzoesäureester wurde für derartige Kondensationen zuerst von M. Hesseland (A. P. 998772, D. R. P. 246327 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) angewandt.

ziehen es auf diese Weise der weiteren Kondensation. Im übrigen läßt sich die Kondensation von *o*-Chlor-benzoesäure mit 1-Amino-anthrachinon auch durchführen, wenn man anstatt Kupfer ausschließlich Soda als salzsäure-bindendes Mittel benutzt, intensiv rührt und kleine Mengen von Kupferacetat als Katalysator¹⁾ hinzufügt.

Vorzügliche Resultate lieferte vor allem der Methylester der 2-Chlor-5-nitro-benzoesäure; während die freie 2-Chlor-5-nitro-benzoesäure bei der Einwirkung auf 1-Amino-anthrachinon unter Abspaltung der Carboxylgruppe *p*-Nitroanilino-anthrachinon liefert, entsteht unter Verwendung des Methylesters, der Ester der Anthrachinonyl-nitro-anthranilsäure (Formel I) in einer Ausbeute von 87 % der Theorie. Die daraus durch Verseifung gewonnene Carbonsäure ließ sich nicht zu dem entsprechenden Anthrachinon-nitro-acridon kondensieren, wohl aber die durch Reduktion daraus entstehende Anthrachinonyl-amino-anthranilsäure (Formel II), welche mit Schwefelsäure erhitzt, in glatter Weise das Anthrachinon-2.1-amino-acridon gab (Formel III).

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch weiter zu der Mitteilung des Hrn. A. Schaarschmidt (B. 50, 1360 [1917]): Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone, IV, zugleich Erwiderung an Hrn. F. Ullmann, Folgendes bemerken:

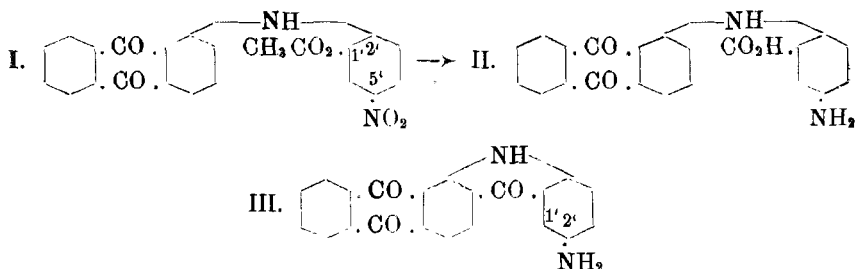
Hr. Schaarschmidt bestätigt meine Angaben (B. 50, 403 [1917]), daß die Kondensation von 2-Brom-anthrachinon-1-nitril mit 1-Amino-anthrachinon nur bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator vor sich geht, während er vorher wiederholt (A. 405, 105 [1914] und B. 50, 165 [1917]) ausdrücklich das Gegenteil hervorgehoben hat. Allerdings sucht er diese Tatsache jetzt dadurch zu entkräften, daß sein Nitril nur 1.5 ‰ Kupfer enthält, und daß, nach von ihm angeführten Literaturangaben, eher eine noch größere Menge Katalysator hätte vorhanden sein müssen.

Hr. Schaarschmidt zitiert für seine Beweisführung katalytische Reaktionen, die mit *o*-Chlor-benzoesäure und 2-Chlor-anthrachinon durchgeführt sind, „unterdrückt“ aber dabei, daß in der Anthrachinonreihe Brom-Derivate viel reaktionsfähiger als Chlor-Derivate sind, wie er es selbst (A. 405, 103 [1914]) angegeben hat.

Zudem war überhaupt diese ganze Erörterung des Hrn. Schaarschmidt über die Menge des Katalysators vollständig überflüssig, denn es war ja schon bekannt, daß zur Kondensation von Derivaten des 2-Brom-anthrachinons, nämlich dem 1.3-Dibrom-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon (F. Ullmann und O. Eiser, B. 49, 2162 [1916]), nur Spuren von Kupferacetat notwendig sind.

Für mich ist die Diskussion hiermit erledigt, und ich schließe mich im übrigen vollständig den Worten an, mit denen Hr. Schaarschmidt seine Mitteilung schließt.

F. Ullmann.



Das Produkt ist, zum Unterschied vom rotviolettten Anthrachinon-2.1-acridon, blauviolett gefärbt und färbt auch in gleichen Tönen Baumwolle an.

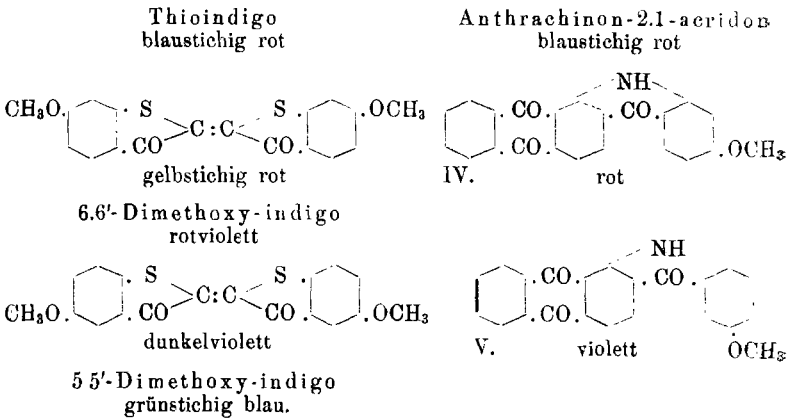
Des weiteren wurde der Einfluß der Methoxygruppe auf die Farbe des Anthrachinon-2.1-acridons untersucht. Zur Herstellung des Anthrachinon-2.1-2'-methoxy-acridons diente der 6-Chlor-3-methoxybenzoesäure-methylester, welcher sich sehr gut mit 1-Amino-anthrachinon umsetzen läßt; das aus der Anthrachinonyl-methoxy-anthranilsäure gewonnene Anthrachinon-2.1-2'-methoxy-acridon (Formel V) ist violett und färbt auch Baumwolle in denselben Tönen an.

Für die Gewinnung des isomeren Anthrachinon-2.1-3'-methoxy-acridons diente die 4-Methoxy-anthranilsäure als Ausgangsmaterial. Diese Säure mußte nach einer ziemlich langwierigen Methode gewonnen werden. Als Ausgangsmaterial benutzten wir das aus *p*-Toluidin erhaltliche *o*-Nitro-*p*-toluidin, das durch Diazotieren und Verkochen in *o*-Nitro-*p*-kresol verwandelt wurde. Dieses ließ sich gut mittels Dimethylsulfats zum Nitro-kresolmethyläther methylieren und daraufhin mit Kaliumpermanganat zur 2-Nitro-4-methoxybenzoesäure oxydieren. Durch Reduktion der Nitrosäure wurde schließlich die 4-Methoxy-2-amino-benzoesäure hergestellt. Diese Säure erwies sich als außerordentlich zersetzlich, da sie unter Abspaltung von Kohlensäure sehr leicht in Anisidin übergeht. Sie ließ sich jedoch, unter Zuhilfenahme von Kupferacetat, mit 1-Chlor-anthrachinon kondensieren, und die so gewonnene isomere Anthrachinonyl-methoxy-anthranilsäure wurde dann über das Säurechlorid in das isomere Anthrachinon-2.1-3'-methoxy-acridon (Formel IV) verwandelt.

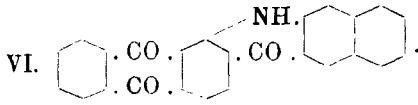
Vergleicht man die beiden isomeren Anthrachinon-methoxy-acridone, so macht sich der Stellungsunterschied der Methoxygruppe in der Weise geltend, daß das 2'-Methoxyderivat violett, während die isomere 3'-Methoxyverbindung rot gefärbt ist und auch Baumwolle in den gleichen Tönen anfärbt. Die in der 3-Stellung (in *p*-Stellung zur .CO-Gruppe des Acridon-Kerns) stehende Methoxygruppe übt also den gleichen Einfluß auf die Nuance der Anthrachinon-2.1-acridone aus

wie das an dieser Stelle stehende Halogen, da nach Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D.R.P. 245875) das Anthrachinon-2.1-3'-chlor-acridon alizarinrote Färbungen liefert.

Ähnliche Verhältnisse sind auch schon von Friedländer¹⁾ in der Indigo- und Thioindigo-Reihe beobachtet worden, woselbst auch durch Einführung von Substituenten in *p*-Stellung zur .CO-Gruppe eine Verschiebung der Nuance nach Rot erfolgt:



In einem weiteren Abschnitt wurde die Wirkung des Ersatzes des Phenylkerns in dem Anthrachinon-2.1-acridon durch den Naphthalinrest untersucht; zu diesem Zweck wurde ein Anthrachinon-2.1-3.2-naphthacridon (Formel VI) hergestellt:



Die zum Aufbau dieser Verbindung nötige Anthrachinon-1.2-naphthylamino-2'-carbonsäure-(3') wurde aus 2-Chlor-3-naphthoesäuremethylester und 1-Amino-anthrachinon gewonnen. Die Überführung dieses Kondensationsproduktes in das entsprechende Anthrachinon-2.1-3.2'-naphthacridon gelang nur durch Erwärmen²⁾ mit Natronlauge und Hydrosulfit, wobei durch Abspaltung von Methylalkohol und gleichzeitiger Reduktion, Kondensation eintrat. Durch Einblasen von Luft wurde aus der Küpe das blauviolette Anthrachinon-2.1-3.2-

¹⁾ A. 388, 28 [1912].

²⁾ Diese hübsche Methode wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aufgefunden und im D. R. P. 246966 zur Gewinnung von Anthrachinon-acridon-Derivaten zuerst angewandt.

naphthacridon gefällt; es färbt Baumwolle in violetten Tönen, während das isomere Anthrachinon-2.1-naphthacridon¹⁾ (Indanthren-rot²⁾, B N extra) rot färbt.

Versuchs-Teil.

Anthrachinon-1-anilino-*o*-carbonsäure-methylester.

Ein Gemisch von 2.25 g 1-Amino-anthrachinon, 1.85 g *o*-Chlorbenzoesäure-methylester (10 % Überschuß), 1.1 g Kaliumacetat und eine Spur Kupferacetat als Katalysator, wurde in 10 g Naphthalin gelöst und mit aufgesetztem Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde intensiv rot, und nach kurzer Zeit konnte man Essigsäure in dem Kühlrohr wahrnehmen. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden wurden noch 0.2 g Kaliumacetat hinzugefügt und weiter erhitzt. Nach Ablauf von 2 Stunden läßt man nun etwas abkühlen und verdünnt mit ca. 30 ccm Benzol und etwas Äther, wobei sich der Anthrachinon-anilino-*o*-carbonsäure-methylester in roten Krystallen abscheidet. Nach vollständigem Abkühlen wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Benzol und schließlich mit Äther nachgewaschen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, abermals abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Das rote Produkt wog nach dem Trocknen 3.1 g und schmolz bei 197°. Für die weitere Verarbeitung ist es genügend rein. Die Mutterlauge wurde mit Wasserdampf abgetrieben und lieferte 0.2 g weniger reines Produkt vom Schmp. 190°. Die Ausbeute betrug 3.3 g = 92 % d. Th. Zur Analyse wurde der Ester aus Benzol, in welchem er gut löslich ist, umkrystallisiert und in Form von roten Nadeln vom Schmp. 205° (korr.) erhalten.

0.1536 g Sbst.: 0.4166 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₂₂H₁₅O₄N (357.1). Ber. C 73.92, H 4.23.

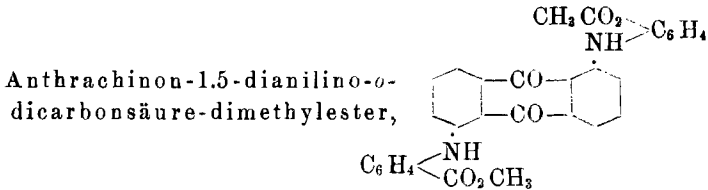
Gef. » 73.97, » 3.53.

In Äther, Aceton, Alkohol und Eisessig ist der Ester sehr schwer mit roter Farbe löslich, in Ligroin fast unlöslich. Benzol löst gut in der Siedehitze; Nitrobenzol löst ziemlich leicht in der Kälte, spielend in der Hitze. Konz. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in braunrot umschlägt; nach Verdünnung mit Wasser fällt Anthrachinon-acridon in violetten Flocken aus. Durch längeres Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und Hydrosulfit auf 40—50° unter Ausschluß von Luft entsteht eine violette Küpe, aus der beim Durchleiten von Luft sich Anthrachinon-2.1-acridon ausscheidet. Beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge färbt sich der Ester violett, und aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird durch

¹⁾ B. 49, 749 [1916].

²⁾ D. R. P. 237236.

Mineralsäuren reine Anthrachinon-1-anilino-*o*-carbonsäure¹⁾ vom Schmp. 282° abgetrennt.



Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es notwendig, bei der Kondensation einen Überschuß von *o*-Chlor-benzoesäure-methylester anzuwenden und mindestens 10 Stunden lang zu erhitzen.

2.4 g 1.5-Diamino-anthrachinon, 5.1 g *o*-Chlor-benzoesäure-methylester (3 Mol.), 20 g wasserfreies Kaliumacetat und 0.1 g Kupferacetat wurden mit 10 g Naphthalin zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf von 10 Stunden wurde die rote, warme Schmelze mit Benzol und Äther verdünnt, wobei sich das Kondensationsprodukt als roter krystallinischer Niederschlag abschied; nach Entfernung der anorganischen Bestandteile wog das Produkt 3.2 g und schmolz bei 255°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man es in der Form von schönen, braunviolett glänzenden Krystallen, die bei 262° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

0.1496 g Subst.: 0.3917 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1259 g Subst.: 6.2 ccm N (20°, 763.5 mm).

C₃₀H₂₂O₆N₂ (506.2). Ber. C 71.12, H 4.38, N 5.53.
Gef. » 71.39, » 4.53, » 5.76.

Der Ester ist in Äther und Ligroin unlöslich; Alkohol und Aceton nehmen ihn sehr wenig auf; Eisessig und Benzol lösen schwer mit roter Farbe; Pyridin nimmt ihn spielend leicht auf; auch in Nitrobenzol ist er sehr leicht löslich mit bordeauxroter Farbe. Bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge entsteht die bei 349° schmelzende Anthrachinon-1.5-dianilino-*o*-dicarbonsäure²⁾, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure das blauviolette Anthrachinon-2.1,6.5-diacridon.

Anthrachinon-1-(5'-nitro-2'-anilino-1'-carbonsäure-methylester). (Formel I.)

Dieser Ester wurde durch Einwirkung von 1-Amino-anthrachinon auf 2-Chlor-5-nitro-benzoesäure-methylester³⁾ dargestellt. Die besten Ausbeuten, 87 % d. Th., lieferte folgende Versuchsanordnung:

¹⁾ A. 381, 4 [1911].

²⁾ A. 381, 10 [1911].

³⁾ Hübner, A. 222, 195.

2.2 g 1-Amino-anthrachinon, 2.5 g Chlor-nitro-benzoesäure-methylester (15 % Überschuß), 1.3 g geschmolzenes Kaliumacetat und eine Spur Kupferacetat wurden mit 10 g Naphthalin unter zeitweisem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde begann das Kondensationsprodukt sich abzuscheiden; nach weiteren 1½ Stunden wurde mit Benzol verdünnt, wobei der gebildete Anthrachinon-nitro-anilino-carbonsäure-methylester sich gut krystallinisch ausschied. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Benzol und mit Äther ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure aufgeköcht, filtriert und mit kochendem Wasser neutral gewaschen. Das so gewonnene hellbraune Produkt wog 3.0 g und schmolz bei 295—299°. Aus der Mutterlauge ließ sich noch 0.5 g Ester vom Schmp. 280° gewinnen, was einer Gesamtausbeute von 3.5 g d. s. 87 % d. Th. entspricht.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Nitrobenzol erhält man den Ester in Form von ziegelroten, kleinen Nadeln, welche bei 310° (korr.) schmelzen.

0.1602 g Sbst.: 0.3869 g CO₂, 0.0556 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₆N₂ (402.13). Ber. C 65.65, H 3.51.

Gef. » 65.87, » 3.88.

Der Ester ist in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Ligroin unlöslich; er wird schwer von Benzol und Toluol, gut von heißem Nitrobenzol aufgenommen. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte mit smaragdgrüner Farbe; beim Erwärmen schlägt diese in braun um.

Zur Verseifung wurden 2.5 g roher Ester mit 75 ccm Alkohol und 10 ccm einer alkoholischen *n*-Natriummethylatlösung versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erwärmt. Das Gemisch färbt sich braun-rot und vom gebildeten Natriumsalz ging nur sehr wenig in Lösung. Nach Ablauf von 6 Stunden wurde das Salz abfiltriert, mit etwas Wasser gewaschen und durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei die Anthrachinon-1-(5'-nitro-2'-anilino-1'-carbonsäure) krystallinisch wurde. Sie schmolz bei 313° und wog 2.25 g, d. s. 93 % d. Th. Zum Umkrystallisieren der Säure eignet sich gut Nitrobenzol, in dem der Körper schwer löslich ist.

0.1523 g Sbst.: 0.3627 g CO₂, 0.0468 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₆N₂ (388.18). Ber. C 64.92, H 3.12.

Gef. » 64.95, » 3.41.

Die Säure bildet beim Krystallisieren aus Nitrobenzol orange Nadeln, die gegen 340° schmelzen. In Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol ist sie in der Siedehitze ganz unlöslich; siedendes Nitrobenzol löst 1 : 150; Pyridin löst gut in der Siedehitze mit oranger Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt die Säure in gelbbraunen Flocken wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich kalt mit smaragdgrüner, warm mit brauner Farbe.

Anthrachinon-1-(5'-amino-2'-anilino-1'-carbonsäure)
(Formel II).

Diese Säure läßt sich glatt durch Reduzieren der entsprechenden Nitroverbindung mittels Schwefelnatriums herstellen. Man arbeitet wie folgt:

1 g Nitrosäure und 2 g käufliches Natriumsulfid werden mit 5 ccm Alkohol übergossen und unter fortwährendem Umschütteln auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Das Gemisch, das anfänglich braun gefärbt ist, nimmt bald eine violette Farbe an. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde fügt man etwas Wasser hinzu und erwärmt noch eine Stunde. Zunächst geht alles in Lösung, später aber fängt das Natriumsalz der Anthrachinonyl-amino-anthranilsäure an, sich auszuschcheiden. Nach 1 Stunde wurde reichlich Wasser hinzugegeben, aufgeköcht und filtriert. Die so erhaltene intensiv violett gefärbte Lösung des Natriumsalzes wurde mit festem Kochsalz gesättigt, wobei das Natriumsalz der Aminosäure in violetten Flocken ausfiel. Es wurde darauf $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Salz krystallinisch wurde. Nach dem Filtrieren und Waschen mit verdünnter Kochsalzlösung wurde der Rückstand in Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Salzsäure gefällt, wobei sich aus der violetten Lösung die Säure alsbald in rotvioletten Krystallen ausschied. Die Ausbeute betrug 0.8 g, d. s. 87 % der Theorie. Der Schmelzpunkt war 290°.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, worin die Säure schwer löslich ist, wurde sie in dunkelvioletten Krystallen erhalten, die bei 300° unter Zersetzung schmolzen.

0.1500 g Sbst: 9.6 ccm N (10°, 765 mm).

$C_{21}H_{14}O_4N_2$ (358.13). Ber. N 7.82. Gef. N 7.53.

Die Säure ist in Äther, Ligroin und Benzol unlöslich, in Alkohol und Aceton außerordentlich schwer mit violetter Farbe löslich; Eisessig löst sehr schwer mit roter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und beim Erwärmen schlägt die Farbe in braun um. Die Säure löst sich leicht in Pyridin mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Flüssigkeit klar. Das Ammoniumsalz der Säure ist blau gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Anthrachinon-2.1-2'-amino-acridon (Formel III).

Die Anthrachinon-amino-anthranilsäure läßt sich gut in obiges Acridon umwandeln, wenn man als wasserentziehendes Mittel, statt der gewöhnlichen Schwefelsäure, schwach rauchende Schwefelsäure benutzt.

Zu 2 g Aminosäure wurden 35 ccm schwach rauchender Schwefelsäure (15 % SO_3) hinzugegeben. Die Aminosäure löst sich in der Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. Man erwärmt 20 Minuten auf

ca. 60°, wobei sich die Lösung erst mißfarbig und dann braunrot färbt. Da das Acridon auf Zusatz von Wasser in flockiger, sehr schwer filtrierbarer Form sich abscheidet, verfährt man zweckmäßig derart, daß man zu der schwefelsauren Lösung Alkohol tropfenweise hinzugibt. Dabei wird die Flüssigkeit erst braun, und dann scheidet sich das Sulfat des Anthrachinon-amino-acridons als violett-roter Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, mit siedendem Alkohol gewaschen, zur Entfernung geringer Mengen von Säure mit Pyridin aufgekocht, mit heißem Wasser verdünnt, filtriert und mit kochendem Wasser gewaschen. Ausbeute 1.6 g, d. s. 84 % d. Th. Der Schmelzpunkt lag gegen 335°. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurde das Acridon in blauviolettten Tafeln erhalten, die sich gegen 340° zersetzen.

0.1340 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1061 g Sbst.: 7.5 ccm N (26°, 767 mm).

C₂₁H₁₂O₃N₂ (340.12). Ber. C 74.09, H 3.55, N 8.24.

Gef. » 73.77, » 3.79, » 8.14.

In Äther, Alkohol, Aceton ist das Anthrachinon-amino-acridon unlöslich. Toluol und Pyridin lösen es in der Siedehitze außerordentlich schwer mit rein blauer Farbe auf. In der Wärme wird es von Nitrobenzol und Anilin gut aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Substanz in violetten Flocken wieder aus. Mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine rot-violette Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen erst braun und dann schwach violett werden.

Anthrachinon-1-(5'-methoxy-2'-anilino-1'-carbonsäure-methylester).

Die Kondensation von 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure-methylester mit 1-Amino-anthrachinon ging auffallenderweise bedeutend langsamer vor sich, als die bisher beschriebenen ähnlichen Umsetzungen. Die besten Resultate lieferte folgendes Verfahren:

4.46 g 1-Amino-anthrachinon, 4.4 g 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure-methylester¹⁾, 1.5 g Kaliumacetat und 0.1 g Kupferacetat wurden mit 20 g Naphthalin zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich blutrot, und Essigsäure entwich durch das Kühlrohr. Nach einer Stunde wurde noch 1 g Kaliumacetat in kleinen Anteilen hinzugefügt, weitere 6—7 Stunden erhitzt, mit Ben-

¹⁾ Peratoner und Condorelli, G. 28, I. 211; Ullmann und Kipper, B. 38, 246 [1905].

zol und Ather verdünnt und nach dem Abkühlen das Kondensationsprodukt auf gewöhnliche Weise aufgearbeitet.

Man erhält den Anthrachinon-methoxy-anthranilsäure-methylester in schönen, roten Krystallen vom Schmp. 210°. Das Rohprodukt wog 3.5 g. Aus der Mutterlauge konnten 1.85 g Amino-anthraquinon regeneriert werden.

0.1810 g Sbst.: 5.9 ccm N (22°, 767.5 mm).

$C_{23}H_{17}O_5N$ (387.15). Ber. N 3.62. Gef. N 3.83.

Der Ester krystallisiert aus Methylalkohol, in dem er schwer löslich ist, in kleinen, glänzenden, rotvioletten Nadeln vom Schmp. 215° (korr.). In Äther ist er sehr schwer, in Benzol ist er leicht mit roter Farbe löslich; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbgrün. Mit Hydrosulfit und Natronlauge gibt er nach längerem Erwärmen auf 40° eine rote Küpe, aus der man durch Durchsaugen von Luft das violette Anthrachinon-2.1-2'-methoxy-acridon gewinnen kann.

Die Anthrachinon-methoxy-anilino-carbonsäure läßt sich glatt durch Verseifung des rohen Anthrachinon-methoxy-anthranilsäure-methylesters mittels Natriummethylats in alkoholischer Lösung gewinnen. Aus 1.2 g des Methylesters wurden 1.1 g Carbonsäure, d. s. 95 % d. Th., in Form von rotvioletten kleinen Krystallen erhalten, die gegen 275° schmolzen.

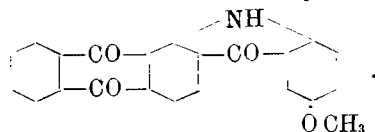
0.1400 g Sbst.: 0.3635 g CO_2 , 0.0533 g H_2O .

$C_{22}H_{15}O_5N$ (373.13). Ber. C 70.75, H 4.05.

Gef. » 70.81, » 4.26.

Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet die Säure verfilzte kleine violette Nadeln, die bei 290° unter Zersetzung schmelzen. In Äther, Aceton und Ligroin ist sie unlöslich. Alkohol löst sehr schwer mit rotvioletter, Eisessig und Benzol nehmen sie außerordentlich schwer mit roter Farbe auf; Schwefelsäure wird grün gefärbt.

Anthrachinon-2.1-2'-methoxy acridon,



Von den vielen Versuchen, vorstehende Säure zum Acridon zu kondensieren, gab der folgende das beste Ergebnis:

1.8 g Anthrachinon-methoxy-anthranilsäure wurden mit 40 ccm wasserfreiem Benzol übergossen; hierauf wurden 1.5 g fein pulverisiertes Phosphor-pentachlorid hinzugefügt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Umschütteln zum Sieden erhitzt. Unter starker Salzsäure-Entwicklung ging das

gebildete Säurechlorid zum Teil in Lösung, und nach $\frac{3}{4}$ Stunden war die Reaktion beendet. Man läßt vollständig abkühlen, filtriert das ausgeschiedene Säurechlorid ab, preßt es kräftig zusammen und wäscht es mit etwas kaltem Ligroin aus. Das so gewonnene braunrote krystallinische Säurechlorid wurde sofort in 10 ccm frisch destilliertes Nitrobenzol eingetragen und unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Umschütteln zum Sieden erhitzt. Die anfänglich rote Lösung wurde nach einigen Minuten violett, und es entwich Salzsäure. Man ließ nun vollständig abkühlen, filtrierte das ausgeschiedene violett gefärbte Acridon ab und wusch es mit kochendem Benzol aus. Das Produkt wurde mit ca. 10 ccm Pyridin aufgeköcht, nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen; nach dem Trocknen erhält man tiefviolette Krystalle. Das Produkt war vollständig rein, schmolz bei 303–304° und wog 1.2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Nitrobenzol blieb der Schmelzpunkt unverändert.

0.1368 g Subst.: 0.3732 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₂₂H₁₃O₄N (355.11). Ber. C 74.34, H 3.69.

Gef. » 74.40, » 3.66.

Das Acridon bildet schöne kleine violette Blättchen vom Schmp. 308° (korr.). Es ist in Äther, Aceton und Ligroin unlöslich; Alkohol, Benzol lösen geringe Mengen mit violetter Farbe auf; in Eisessig ist es sehr schwer, in Nitrobenzol schwer löslich; heißes Pyridin löst gut mit rein violetter Farbe, beim Abkühlen scheidet es sich fast vollständig wieder aus. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braun. Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine violette Küpe, aus der Baumwolle in schwach violetten Tönen angefärbt wird.

Als Ausgangsmaterial für die zum Aufbau von Anthrachinon-2.1-3'-methoxy-acridon benutzte 4-Methoxy-2-amino-benzoesäure diente der schon von Knecht¹⁾ hergestellte 2-Nitro-*p*-kresolmethyläther. Es ist nicht notwendig, für dessen Gewinnung von reinem 2-Nitro-*p*-kresol auszugehen, sondern man verfährt zweckmäßig wie folgt:

50 g *p*-Toluidin werden in 750 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf –5° abgekühlt. Bei dieser Temperatur läßt man dazu ein Gemisch von 46.5 g konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und 170 g konzentrierte Schwefelsäure unter Rühren tropfenweise zufließen, rührt noch weitere 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und gießt dann auf 1 kg Eis, wobei das 2-Nitro-*p*-toluidin-Sulfat sich in gelbstichigen Krystallen abscheidet. Für die Umwandlung in das 2-Nitro-*p*-kresol wurde das Sulfat direkt benutzt. Es wurde in einem Gemisch von 65 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser heiß gelöst und nach dem Abkühlen auf ca. 200 g Eis unter Rühren gegossen, wobei das Sulfat sich in fein verteilter Form wieder abschied; dieses wurde mit einer Lösung von ca. 23 g Nitrit in 80 ccm Wasser

¹⁾ A. 215, 87 [1882].

bei 5—10° diazotiert; die klare, Jodkalium-Stärke-Papier schwach bläuende Diazoniumlösung wurde dann mittels Tropftrichters in eine siedende Lösung von 500 g Schwefelsäure in 1 l Wasser unter Umrühren gegossen. Man sorgt dafür, daß die Temperatur während der Operation zwischen 115 und 120° bleibt, daß der Stickstoff sich regelmäßig entwickelt, und daß die Flüssigkeitsmenge konstant bleibt. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Nitrokresol in gelben Krystallen ab. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und kräftig zusammengepreßt. Durch Verdünnung der Mutterlauge und Ausäthern wurden weitere 10 g gewonnen. Gesamtausgabe: 60 g, d. s. 72 % der Theorie. Zur Methylierung löst man die erhaltenen 60 g 2-Nitro-*p*-kresol in einer 10-prozentigen Lösung von 26 g Ätznatron und methyliert auf bekannte Weise¹⁾ mit 65 g Dimethylsulfat. Der gebildete Methyläther wird mit Wasserdampf abdestilliert (50 g) und direkt oxydiert.

2-Nitro-4-methoxy-benzoesäure. 12 g 2-Nitro-*p*-kresol-methyläther, 27.5 g Kaliumpermanganat und 2 l Wasser wurden in einer Blechkanne unter Rückfluß bis zur Entfärbung der Permanganatlösung zum Sieden erhitzt; es wurden dann noch weitere 5.5 g Permanganat hinzugefügt und das Erhitzen bis zur abermaligen Entfärbung fortgesetzt. Hierauf wurde der Kühler umgestellt, der unveränderte Äther (4.5 g) abdestilliert, die Lösung vom Braunstein getrennt, stark eingeeengt und mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte versetzt; dabei schieden sich 7.8 g (89 % d. Th.) krystallisierter Carbonsäure aus, welche bei 199° schmolzen; nach dem Umlösen aus Wasser erhält man sie in Form von langen Nadeln vom Schmp. 200° (korr.).

0.1512 g Sbst.: 0.2708 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₈H₇O₅N (197.06). Ber. C 48.71, H 3.50.

Gef. » 48.85, » 3.45.

Die Säure ist in Äther und Benzol schwer, in Alkohol und Aceton leicht löslich.

Zur Reduktion wurden in eine heiße Lösung von 35 g Stannochlorid in 35 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) 7 g fein pulverisierte 2-Nitro-4-methoxy-benzoesäure in kleinen Portionen eingetragen und zur völligen Lösung das Gemisch ab und zu erwärmt. Nach beendigter Reduktion wurden noch 20 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugefügt, wobei sich das Zinndoppelsalz der 2-Amino-4-methoxy-benzoesäure in schönen, weißen Krystallen völlig ausschied. Diese wurden abgesaugt, kräftig zusammengepreßt, mit Salzsäure ausgewaschen und mit kalter, 10-prozentiger Sodalösung verührt. Aus der filtrierten alkalischen Flüssigkeit wurde die Aminosäure mit Essigsäure in der Kälte ausgefällt (4.7 g, d. s. 80 % d. Th.).

¹⁾ F. Ullmann und P. Wenner, A. 327, 114 [1903].

Die Verbindung ist völlig rein, sintert bei 166° und schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Aus kochendem Wasser krystallisiert die Säure in weißen Nadeln. Sie ist identisch mit der von P. Friedländer¹⁾ auf andere Weise hergestellten Säure (Zp. 166°).

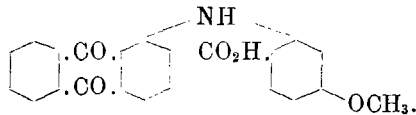
0.1439 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

C₈H₉O₃N (167.08). Ber. C 57.46, H 5.43.

Gef. » 57.69, » 5.37.

Die Säure ist schwer in Äther, leicht in Aceton und Alkohol löslich.

Anthrachinon-1-(4'-methoxy-2'-anilino-1'-carbonsäure),



Zur Herstellung dieser Säure kondensiert man 1-Chlor-anthrachinon mit 4-Methoxy-2-amino-benzoesäure. Während für derartige Kondensationen gewöhnlich sehr wenig Kupferacetat genügte, erwies es sich in diesem Falle zweckmäßig, ca. 5% zu benutzen und einen Überschuß an 1-Chlor-anthrachinon anzuwenden.

6.3 g Methoxy-anthranilsäure, 10.7 g 1-Chlor-anthrachinon, 5.5 g Kaliumcarbonat und 0.35 g Kupferacetat wurden mit 50 ccm Amylalkohol während 15 Stunden unter häufigem Schütteln rückfließend zum Sieden erhitzt. Das anfangs gelbe Gemisch färbte sich erst rot, dann violett. Nach 15 Stunden wurde etwas Pottasche zugesetzt, der Amylalkohol mit Dampf abgeblasen, der violette Rückstand abfiltriert, getrocknet (14.8 g) und zur Entfernung des unveränderten Chlor-anthrachinons mit Toluol ausgekocht. Es hinterblieben 7.7 g tiefviolett gefärbtes Kaliumsalz, das mit Salzsäure aufgekocht wurde, wobei die violette Farbe in hellrot umschlug. Die so entstandene Carbonsäure wog 7.5 g und schmolz bei 264°. Das nach der Wasserdampf-Destillation beim Absaugen des Kaliumsalzes erhaltene violette Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, wobei noch 0.1 g Säure vom Schmp. 260° gewonnen werden konnten. Gesamtausbeute 7.6 g. Aus der Toluollösung wurden 4.7 g 1-Chlor-anthrachinon wieder gewonnen. Die Ausbeute an Carbonsäure betrug also, auf das in Reaktion getretene 1-Chlor-anthrachinon berechnet, 82% der Theorie. Beim Umkrystallisieren dieser Säure aus Eisessig, in dem sie schwer löslich ist, erhält man schöne, violette, glänzende Nadeln vom Schmp. 272° unter Zersetzung.

¹⁾ A. 388, 46 [1912].

0.1208 g Sbst.: 0.3132 g CO₂, 0.0443 g H₂O.

C₂₂H₁₅O₅N (373.13). Ber. C 70.75, H 4.05.

Gef. » 70.71, » 4.10.

Die Säure ist in Äther, Aceton, Ligroin unlöslich, Alkohol und Toluol nimmt sie außerordentlich schwer mit roter Farbe auf. In siedendem Eisessig ist die Säure im Verhältnis 1:100 mit schöner, roter Farbe löslich. Nitrobenzol löst leicht, und Pyridin nimmt sie spielend leicht schon in der Kälte auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grasgrüner Farbe, beim Erwärmen schlägt diese nach braun um.

Anthrachinon-2.1-3'-methoxy-acridon (Formel IV)

wurde aus vorstehender Carbonsäure mittels der Säurechlorid-Methode genau wie die S. 18 beschriebene isomere Verbindung hergestellt. Es schmilzt bei 340°, und nach dem Umlösen aus der 70-fachen Menge Nitrobenzol erhält man schöne, weinrote, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 350° (korr.).

0.1525 g Sbst.: 0.4150 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₂₂H₁₃O₄N (355.11). Ber. C 74.34, H 3.69.

Gef. » 74.22, » 3.55.

Das Acridon ist in den gebräuchlichen niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich. Die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist rot. Konzentrierte Schwefelsäure wird gelbrot gefärbt. Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine rote Küpe, aus der Baumwolle in roten Tönen angefärbt wird.

Anthrachinon-2.1, 3.2-naphthacridon (Formel VI).

Die zum Aufbau dieser Verbindung nötige Anthrachinonyl-2'-amino-3'-naphthoesäure entsteht sowohl aus 1-Chlor-anthrachinon und 2.3-Amino-naphthoesäure, als auch in Form ihres Methylesters aus 1-Amino-anthrachinon und 2.3-Chlor-naphthoesäure-methylester. Das letztere Verfahren liefert die besseren Ausbeuten. Als Ausgangsmaterial diente die von H. Hosaeus¹⁾ zuerst hergestellte, unter Benutzung der von E. Strobbach²⁾ angegebenen Methode gewonnene 2.3-Chlor-naphthoesäure (5 g), die durch Erhitzen mit Methylalkohol (12 ccm) und Schwefelsäure (1 ccm) in den Ester (4.7 g) verwandelt wurde.

Der 2.3-Chlor-naphthoesäure-methylester krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, bei 58° schmelzenden Nadeln.

0.1432 g Sbst.: 0.3437 g CO₂, 0.0549 g H₂O.

C₁₂H₉O₂Cl (220.53). Ber. C 65.30, H 4.11.

Gef. » 65.46, » 4.29.

¹⁾ B. 26, 663 [1893].

²⁾ B. 34, 4159 [1901].

Er ist in Ligroin außerordentlich schwer löslich, wird von Äther, Benzol und Methylalkohol leicht aufgenommen.

Zur Umwandlung in den

Anthrachinon-(2'-naphthylamino-3'-carbonsäure-
methylester)

wurden 2.2 g 1-Amino-anthrachinon, 2.6 g Chlor-naphthoesäure-methylester (20 % Überschuß), 1.2 g wasserfreies Kaliumacetat 0.1 g Kupferacetat und 10 g Naphthalin während 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde bald blutrot, es entwich Essigsäure, und nach beendigter Umsetzung wurde die warme Schmelze mit etwas Benzol verdünnt, das in violetten Krystallen ausgeschiedene Kondensationsprodukt abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, abfiltriert und neutral gewaschen (2.2 g vom Schmp. 268°), Das Rohprodukt wurde aus Benzol umkrystallisiert. Aus der naphthalin haltigen Mutterlauge wurden 0.8 g unverändertes 1-Amino-anthrachinon regeneriert.

0.1473 g Sbst.: 0.4046 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

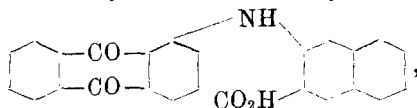
C₂₆H₁₇O₄N (407.14). Ber. C 76.63, H 4.21.

Gef. » 76.66, » 4.35.

Der Ester bildet kleine, violette Nadeln vom Schmp. 277°, er ist in Äther, Aceton, Alkohol unlöslich, wird sehr schwer von Eisessig und Benzol, schwer von Toluol mit violetter Farbe aufgenommen. Siedendes Nitrobenzol und Pyridin lösen reichliche Mengen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe, die beim Erwärmen in violett umschlägt.

Die durch Verseifen des rohen Esters mit alkoholischer Natronlauge gewonnene

Anthrachinonyl-2-amino-3-naphthoesäure,



wird zweckmäßig durch Lösen in verd. Ammoniak und Wiederausfallen mit Säure von Spuren beigemengten Amino-anthrachinon gereinigt. Die so gewonnene Säure schmilzt bei 320° und nach dem Umlösen aus Nitrobenzol bei 322°.

I. 0.1542 g Sbst.: 5.2 ccm N (22°, 764 mm). — II. 0.1428 g Sbst.: 4.5 ccm N (22.5°, 778 mm).

C₂₆H₁₅O₄N (393.13). Ber. N 3.56. Gef. I. N 3.96, II. 3.71.

Sie bildet kleine, violette Tafeln, die in den gewöhnlichen niedrig siedenden Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Pyridin löst spielend

leicht; das blaue Ammoniumsalz ist in Wasser schwer löslich; konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, verdünnt man mit Wasser, so bleibt die Flüssigkeit klar.

Anthrachinon-2.1,3.2-naphthacridon (Formel VI).

1 g fein pulverisierter Anthrachinonyl-2-amino-3-naphthoesäuremethylester, 3 g Natriumhydrosulfit, 3 cem Natronlauge (33-prozentig) und 50 cem Wasser wurden unter Luftabschluß und häufigem Schütteln auf 40—50° erwärmt. Das Gemisch färbte sich bald grün, der Ester ging in Lösung. Nach Ablauf von 12 Stunden wurde die klare, intensiv grüne Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und Luft hindurch geleitet, wobei sich das violette Anthrachinon-naphthacridon völlig ausschied. Es wog 0.9 g und schmolz bei 330—335°. Es wurde erst mit Toluol ausgekocht, dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert und hierbei in kleinen, verfilzten, dunkelvioletten Nadelchen erhalten, die gegen 360° schmolzen.

0.1301 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0423 g H₂O.

C₂₅H₁₃O₃N (375.11). Ber. C 79.98, H 3.49.

Gef. » 79.79, « 3.64.

Das Anthrachinon-2.1,3.2-naphthacridon ist in den gebräuchlichen niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich; Eisessig sowie Toluol lösen nur Spuren mit violetter Farbe; Nitrobenzol und Pyridin lösen außerordentlich schwer mit blavioletter Farbe. Das Acridon gibt eine grüne Küpe, aus der Baumwolle in dunkelgrünen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen blaviolett werden.

3. Carl Bülow und Richard Huß: Zur Kenntnis diaryl-substituierter Hydrazidin-carbonsäureester und ihrer Spaltstücke. Abbau des acetessigsäuren Äthyls bis zu Derivaten der Ameisensäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1917.)

Vor kurzem haben Bülow und Huß¹⁾ gezeigt, wie man in glatt verlaufenden Reaktionen, vom Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{chlorid}²⁾ ausgehend, zu substituierten Hydrazidin-carbonsäureestern der allgemeinen Formel [R.NH.N]:C*(COOC₂H₅). {NH.R'} gelangen kann. Durch die neue Synthese ist diese schon

¹⁾ C. Bülow und R. Huß, B. 50, 1478—1497 [1917].

²⁾ C. Bülow und P. Neber, B. 45, 3732 [1912]; 46, 2032 [1913] usw.