

mit der Zahl der koordinierten NO_2 -Gruppen ansteigt. Das elektroneutrale Trinitro-triammin-kobalt fügt sich in keine der beiden Gruppen, sondern nimmt eine Sonderstellung ein. Seine Konstante erscheint wie ein Mischwert aus den Zahlen, die sich rechnerisch ergeben, wenn man die Verbindung einmal als zur Kationen-, das andere Mal als zur Anionen-Reihe gehörend betrachten würde.

Zusammenfassung:

1. Sämtliche Verbindungen der Nitrito-ammin-komplexsalze werden in wäßriger Lösung unter der Wirkung des Lichts hydrolytisch zersetzt. Der Vorgang ist eine Reaktion erster Ordnung. 2. Das Maximum der Lichtwirkung liegt in allen Fällen im Ultraviolett bei $366 \mu\mu$. 3. Erhöhung der Anionenzahl (NO_2 -Gruppen) im Kern verringert die photochemische Stabilität. Das Trinitro-triammin-kobalt nimmt als elektroneutraler Kern eine Mittelstellung ein. 4. Bei stereoisomeren Salzen erweist sich die *trans*-Verbindung als die photochemisch beständigere. 5. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in saurer Lösung, in weitem Maß unabhängig von der H-Konzentration, auf das Anderthalbfache des Wertes für neutrale Lösungen.

Dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der unsere Untersuchung durch Geldmittel unterstützte, sprechen wir auch an dieser Stelle unsern Dank aus.

145. Kurt Brass und Otto Ziegler: Zur Kenntnis der Mono-azide des Anthrachinons.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie, Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 9. März 1925.)

Theoretischer Teil.

Die Anthrachinon-azide¹⁾ hat A. Schaarschmidt als erster hergestellt durch Einwirkung von Natriumazid auf Diazoniumsalze des Anthrachinons. Ohne Mitteilung von Versuchen wird in dieser Arbeit erwähnt, daß es auch gelungen sei, Azido-anthrachinone aus den Perbromiden der Anthrachinon-diazoniumsalze mit Ammoniak herzustellen und daß die Azido-anthrachinone in konz. Schwefelsäure schon bei niederen Temperaturen eine Zersetzung erleiden unter Bildung von Amino-oxy-anthrachinonen. Da aber keine weitere Publikation erfolgte, so nahmen wir im Anschluß an das frühere Studium der Phenanthrenchinon-azide²⁾ dasjenige der Anthrachinon-azide auf und haben ihre Zersetzung im sauren Medium aufgeklärt.

Wir gewannen die Anthrachinon-azide auf dieselbe Weise, nach der die Phenanthrenchinon-azide hergestellt worden waren, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf die Perbromide der Anthrachinon-diazoniumsalze. So werden sie in durchschnittlich 90-proz. Ausbeuten und fast chemisch

¹⁾ A. Schaarschmidt, B. 49, 1632 [1916]. — L. Gattermann und R. Ebert, B. 49, 2117 [1916]; L. Gattermann und H. Rolfes, A. 425, 135 [1921].

²⁾ K. Brass mit E. Ferber, J. Stadler und G. Nickel, B. 57, 121 und 128 [1924], 58, 204 [1925] und A. 441, 217 [1925]; siehe auch D. R. P. 373 976 [1921] und Patentanmeldung B. 108210 IV/22b.

rein erhalten³⁾. Die Ausbeuten an Phenanthrenchinon-aziden in denselben Reaktionen betragen durchschnittlich 65%.

Der Verlauf der sauren Zersetzung des Anthrachinon-2-azids ist dadurch gekennzeichnet, daß nicht allein die *o*-Stellung 1, sondern auch die derselben stereochemisch gleichwertige *m*-Stellung 4 für den Eintritt der Hydroxylgruppe in Betracht kommen. Die Zerlegung des Zersetzungsproduktes in seine Bestandteile erfolgt durch Behandlung mit Kalilauge, wodurch man einen in Alkali löslichen und einen in Alkali unlöslichen Teil erhält. Die alkalische Aufarbeitung kann unbedenklich zur Anwendung kommen, weil das zu erwartende 2-Amino-1-oxy-anthrachinon sich beim Kochen mit Kalilauge an der Luft nicht verändert⁴⁾. Einschlägige Versuche ergaben übrigens, daß auch im 2-Amino-anthrachinon selbst die Amino-gruppe beim Kochen mit wäßrigem Alkali an der Luft nicht angegriffen wird und weiterhin, daß die alkalische Behandlung des Zersetzungsproduktes zu dem gleichen Ergebnis führt, ob man sie nun in Luft oder ob man sie in Stickstoff vornimmt.

Der in Alkali lösliche Teil beträgt 75–78% des Zersetzungsproduktes. Da aus ihm bei der Oxydation Phthalsäure entsteht, so können nur homonuclear substituierte Anthrachinon-Abkömmlinge darin enthalten sein. Als Hauptbestandteil stellten wir 2-Amino-1-oxy-anthrachinon fest, neben viel weniger Amino-chinizarin. Gemische von Amino-oxy-anthrachinonen sind immer schwer zu trennen⁵⁾, was auch hier beobachtet wurde. Es gelang aber, das reine 2-Amino-1-oxy-anthrachinon in Form einer Diacetylverbindung aus dem Gemisch zu isolieren. Die Stellung der Hydroxylgruppe in 1 wurde durch Überführung in den komplexen Bor-essigester bewiesen⁶⁾. Die Gegenwart von 2-Amino-chinizarin in dem in Alkali löslichen Teil ließ sich durch seine Umwandlung in Purpurin nachweisen. So wurde gleichzeitig das Verhältnis ermittelt, in dem sich 2-Amino-1-oxy-anthrachinon und 2-Amino-1,4-dioxy-anthrachinon nebeneinander gebildet hatten. Denn die Hydrolyse⁷⁾ des untrennbaren Gemisches dieser beiden Verbindungen ergibt ein Gemisch von Alizarin und Purpurin. Deren Trennung aber gelingt gut durch Kombination der Kohlendioxyd-Methode, welche das Alizarin fällt, mit der Alaun-Methode, welche die feinere Scheidung des Purpurins vom Alizarin erzielt.

Der in Alkali unlösliche Teil beträgt 25% des Zersetzungsproduktes. Er besteht je zur Hälfte aus 2-Amino-anthrachinon und aus hochmolekularen Dehydrierungsprodukten.

Die Bildung der Amino-oxy-anthrachinone läßt sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen. Sie vollzieht sich also beim 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (III) über das intermediäre Radikal Anthrachinonylnickstoff (I) und über ein *o*-Imino-chinol (II).

³⁾ Ob sich die älteren Herstellungsmethoden ebenso ausgezeichnet bewähren, ist aus den diesbezüglichen Veröffentlichungen nicht zu ersehen.

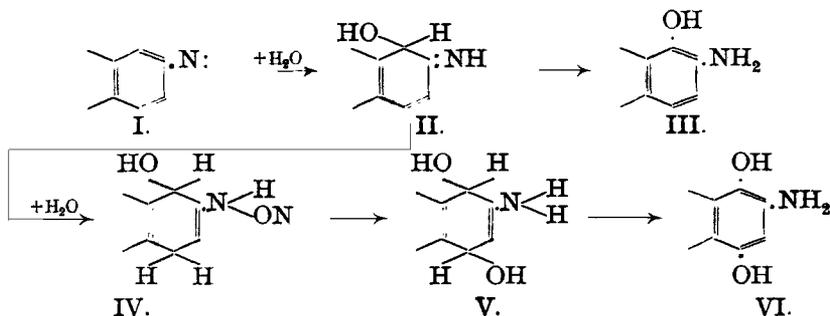
⁴⁾ H. Ritter von Perger, J. pr. [2] 18, 139 [1878].

⁵⁾ C. Liebermann und A. Hagen, B. 15, 1806 [1882].

⁶⁾ O. Dimroth und Th. Faust, B. 54, 3020 [1921]. Im Einverständnis mit O. Dimroth wurde die Bor-essigester-Reaktion auf die Amino-oxy-anthrachinone angewandt.

⁷⁾ H. Ritter von Perger, loc. cit. — C. Liebermann und A. Hagen, loc. cit., S. 1800.

Letzteres tritt auch bei der Bildung von 2-Amino-1,4-dioxy-anthraquinon (VI) in die Erscheinung. Hier aber nimmt es ein zweites Mol. Wasser auf, so daß als weiteres Zwischenprodukt ein *p*-chinoides Hydroxylamin-Derivat (IV), das sich in ein Amino-dichinol (V) umlagert, angenommen werden muß. Dem letzteren werden schließlich durch die dehydrierende Wirkung des Radikals zwei Wasserstoffatome entzogen: Aus dem Amino-dichinol entsteht Amino-dioxy-anthraquinon, aus dem Radikal Amino-anthraquinon.



Von der zweiten möglichen *o*-Verbindung 2-Amino-3-oxy-anthraquinon sowie von der zweiten möglichen Dioxy-Verbindung 2-Amino-1,3-dioxy-anthraquinon waren keine Spuren entstanden. Man hätte sie nach der Druck-Hydrolyse als Hystazarin bzw. Anthragallol auffinden müssen.

Das Auftreten der hochmolekularen Nebenprodukte und von 2-Amino-anthraquinon muß so aufgefaßt werden wie in der Phenanthren-Reihe⁸⁾: Der durch Spaltung des Azids gebildete Anthraquinonylstickstoff tritt einerseits dehydrierend auf und dimerisiert sich andererseits zu Azo-anthraquinon. Indem er Moleküle des letzteren unter Dehydrierung verkettet, geht er in Amino-anthraquinon über; dessen Rückbildung jedoch steht hier nicht nur mit der Entstehung der hochmolekularen Dehydrierungsprodukte, sondern auch mit der Bildung eines wohldefinierten Dehydrierungsproduktes, nämlich von 2-Amino-1,4-dioxy-anthraquinon, im funktionellen Zusammenhang.

Die Zersetzung des Anthraquinon-1-azids in stark saurer Lösung verläuft verhältnismäßig einfach. Behandelt man das Zersetzungsprodukt mit Kalilauge, so wird es ebenfalls zum größten Teil gelöst, während ein in Alkali unlöslicher Teil zurückbleibt. Die alkalische Behandlung geht auch hier ohne Nebenreaktionen vor sich. Immerhin zeigt sich die durch Nebervalenzbetätigung der nahen Carbonylgruppe geschwächte Stabilität 1-ständiger Aminogruppen darin, daß sowohl 1-Amino-anthraquinon, als auch 1-Amino-4-oxy-anthraquinon im Gegensatz zu 2-Amino-anthraquinon und dessen Abkömmlingen, bei längerem Kochen mit verd. Alkali spurenweise Ammoniak abspalten⁹⁾.

Der alkalilösliche Teil beträgt 74% des Rohzersetzungsproduktes und gibt bei der Oxydation Phthalsäure. Er erwies sich als 1-Amino-4-

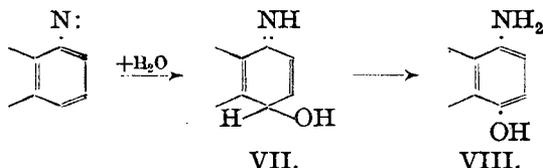
⁸⁾ K. Brass und G. Nickel, A. 441, 217 [1925]. Stickoxydul war auch hier in den gasförmigen Produkten der Zersetzung nicht enthalten.

⁹⁾ Die Mengen an Ammoniak sind so gering, daß sie nur mit Neßlerschem Reagens nachgewiesen werden können.

oxy-anthrachinon. Die Stellung der beiden Substituenten konnte durch seine Überführung in einen Di-bor-essigester bewiesen werden. Da je eine α -ständige Aminogruppe und Hydroxylgruppe vorhanden ist, reagiert Bor-essigsäure-anhydrid zweimal¹⁰⁾.

Der in Alkali unlösliche Teil macht über 20% des Rohzersetzungsproduktes aus. Er besteht zu 45% aus 1-Amino-anthrachinon, der Rest sind hochmolekulare Verbindungen.

Den Mechanismus dieser Reaktionen klären dieselben Erwägungen auf, die oben über die Zersetzung des Anthrachinon-2-azids angestellt worden sind. Anthrachinonyl-stickstoff und *p*-Imino-chinol (VII) sind als



Zwischenstufen der Umwandlung des Azids in 1-Amino-4-oxy-anthrachinon (VIII) anzusehen. Was endlich die Rückbildung von 1-Amino-anthrachinon und das Auftreten hochmolekularer Nebenprodukte anbelangt, so sind sie gleichfalls durch früher Gesagtes verständlich. Beides steht direkt in engem Zusammenhang.

Ein *o*-Amino-phenol, nämlich 1-Amino-2-oxy-anthrachinon; das bekannte α -Alizarinamid¹¹⁾, wird also nicht gebildet, obgleich die *o*-Stelle der Aminogruppe frei ist. Ähnlich gestaltet sich die Zersetzung des Phenanthrenchinon-4-azids in saurer Lösung¹²⁾, wo gleichfalls bei freier *o*- und freier *p*-Stellung nur die *p*-Verbindung 4-Amino-1-oxy-phenanthrenchinon entsteht.

Beschreibung der Versuche.

Anthrachinon-2-azid¹³⁾.

Als Ausgangsmaterial diente ein technisch reines 2-Amino-anthrachinon vom Schmp. 298—299°, das die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., in entgegenkommender Weise zur Verfügung stellte und das nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig konstant bei 300° schmolz (in der Literatur findet man 293, 295 und 302°).

Beim Diazotieren¹⁴⁾ hielten wir uns im wesentlichen an die Angaben von I. Gattermann bzw. von I. Benda. Dann versetzte man die aus 20 g 2-Amino-anthrachinon erhaltene Diazoniumlösung allmählich mit 12 ccm Brom, gelöst in 70 ccm gesättigter Bromkalium-Lösung. Das Ende der Brom-Aufnahme ist erreicht, wenn bei Zusatz von Brom keine gelben Flocken mehr zur Abscheidung kommen. Das Perbromid fällt in orangefarbenen Flocken aus. Es wird mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak genau so umgesetzt, wie es von den Arbeiten in der Phenanthrenchinon-Reihe her bekannt ist. Ausbeute 19,7 g Azid. Durchschnittliche Ausbeute 86,1% (bezogen auf Amino-anthrachinon). Das Azid läßt sich aus Eisessig oder besser noch aus konz. Ameisensäure

¹⁰⁾ Privatmitteilung von O. Dimroth.

¹¹⁾ H. Ritter von Perger, loc. cit.

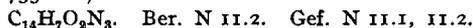
¹²⁾ K. Brass und J. Stadler, B. 57, 128 [1924].

¹³⁾ A. Schaarschmidt, B. 49, 1632 [1916]. — I. Gattermann und H. Rolfe, A. 425, 135 [1921].

¹⁴⁾ F. Kauffer, Zeitschr. f. Farb. Text. 2, 469 [1903] und B. 37, 60 [1904]. — R. Scholl und W. Neovius, B. 44, 1088 [1911]. — I. Gattermann, A. 393, 149 [1912]. — I. Benda, J. pr. [2] 95, 76 [1917].

umkrystallisieren. Die Farbe des reinen Azids ist hellgelb, der Schmelzpunkt liegt bei 160—161°. Im Reagenrohr vorsichtig erhitzt, schmilzt es zuerst und verpufft dann.

0.1859 g Sbst.: 18.2 ccm Zersetzungsgas (19°, 735 mm). — 0.2005 g Sbst.: 19.9 ccm Zersetzungsgas (20°, 735 mm).



Zersetzung des Anthrachinon-2-azids.

18 g trockenes Anthrachinon-2-azid werden in einer geräumigen Porzellanschale mit etwa 75-proz. Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) langsam erwärmt. Zwischen 70—90° erfolgt, bei gleichzeitigem Farbumschlag nach Dunkelrot, lebhaft, starke Schaumbildung verursachende Stickstoff-Entwicklung. Man steigert die Temperatur bis 120°, und nach 1/2 Stde. ist das Azid gelöst und die Stickstoff-Entwicklung beendet. Man läßt abkühlen und gießt die Lösung in 4 l Eiswasser, wobei ein dicker, dunkelroter Niederschlag ausfällt. Es ist zweckmäßig, Kochsalz zuzufügen, auf 60° zu erwärmen und erst nach 5-stdg. Stehen abzusaugen. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen. Ausbeute 12.1 g. Werden die ersten stark sauren Filtrate, in denen Sulfate von Amino- und Amino-oxy-anthrachinon enthalten sind, mit Soda neutralisiert, so gewinnt man weitere 4.8 g, im ganzen also 16.9 g. Das sind 98%, wenn man auf Amino-oxy-anthrachinon rechnet. Da aber etwa 20% des Zersetzungsproduktes aus Amino-anthrachinon bestehen, so kann man die Ausbeute als der theoretischen gleichkommend ansehen.

Zerlegung des Zersetzungsproduktes.

9 g Zersetzungsprodukt werden mit 10-proz. Kalilauge angeteigt. Den Teig spült man in einen Kolben, gibt noch 600 ccm Kalilauge zu und erhitzt die kornblumenblaue Flüssigkeit 2 Std. zum Kochen. Hierauf wird filtriert, der Rückstand mit heißer Kalilauge und dann mehrere Male mit heißem Wasser gewaschen. Nach dreimaliger Behandlung mit Kalilauge kann der Rückstand als praktisch in Kalilauge unlöslich bezeichnet werden. Seine Menge betrug 2.7 g. Durchschnittlich beträgt der in Alkali unlösliche Anteil 25% des Zersetzungsproduktes.

Die vereinigten Filtrate von den alkalischen Auskochungen werden angesäuert. Es fallen dann ziegelrote Flocken aus. Man gibt Kochsalz zu, erwärmt auf 80° und läßt abkühlen. Nach 8—10 Std. bereitet das Filtrieren des anfänglich hochdispersen Niederschlags keine Schwierigkeit mehr. Mit heißem Wasser wird er säurefrei gewaschen. Ausbeute 6.3 g. Die durchschnittliche Menge des in Alkali löslichen Teiles beträgt 75—78% des Zersetzungsproduktes.

a) Der in Alkali lösliche Teil.

Oxydiert man ihn in konz. Schwefelsäure mit Kaliumbichromat, so erhält man Phthalsäure, die bei 197° schmolz. Der Schmelzrückstand schmolz bei 128° und, gemischt mit reinem Phthalsäure-anhydrid, ebenfalls bei 128°.

Isolierung des 2-Amino-1-oxy-anthrachinons¹⁵⁾.

Das alkali-lösliche Produkt wird einer gründlichen extrahierenden Behandlung mit siedendem Xylol unterworfen; dann hinterbleibt ein geringer

¹⁵⁾ H. Ritter von Perger, J. pr. [2] 15, 244 [1877] und J. pr. [2] 18, 139 [1878]. — C. Liebermann und A. Hagen, B. 15, 1805 [1882]. — R. Scholl und M. Parthey, B. 39, 1206 [1906]. — L. Benda, J. pr. [2] 95, 97 [1917].

hochmolekularer Rückstand, der bei 360° noch nicht schmilzt. Aus der Xylol-Lösung hingegen krystallisiert unreines 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (Schmp. 260°). Es enthält noch 2-Amino-1.4-dioxy-anthrachinon, von dem es auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Xylol nicht zu befreien ist. Die reine Verbindung ist nur über ihre Diacetylverbindung zu gewinnen, die im Folgenden beschrieben wird. Durch Verseifung des Acetylderivates und einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man reines 2-Amino-1-oxy-anthrachinon vom Schmp. 226—227° (Richter, II, S. 683; Schmp. 225°).

L. Benda gibt den unscharfen Schmp. 250° an und erwähnt, daß er die von H. Ritter von Perger beobachtete Sublimierbarkeit der Substanz (bei 150—153°) nicht festgestellt hätte. Die Substanz dürfte unrein gewesen sein; denn an der Richtigkeit des scharfen Schmelzpunktes 226—227° des reinen 2-Amino-1-oxy-anthrachinons ist nicht zu zweifeln; dagegen konnte ein Sublimieren bei 150° nicht beobachtet werden.

0.1062 g Sbst.: 0.2725 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

C₁₄H₉O₃N. Ber. C 70.3, H 3.7. Gef. C 70.0, H 3.8.

Es krystallisiert in rotbraunen Nadeln, und seine Eigenschaften sind die aus der Literatur bekannten. Ergänzt sei bemerkt, daß es sich in konz. Schwefelsäure mit dunkel olivgrüner und sehr leicht in Pyridin mit dunkelroter Farbe löst. In Benzol, Äther und Alkohol löst es sich ziemlich leicht mit hellroter Farbe, in Petroläther ist es fast unlöslich. Seine alkalische Lösung ist blauviolett, aus ihr fällt das violettblaue Bariumsalz auf Zusatz von Barytwasser aus.

Im Einschmelzrohr mit 20-proz. Salzsäure (12 ccm auf 1 g) auf 250° erhitzt¹⁶⁾, wandelt es sich zu 70 % in Alizarin um, das in langen rubinroten Nadeln, ähnlich sublimiertem Alizarin, aus der sauren Lösung krystallisiert. Der Rest wird kompliziert zersetzt. Mit Hilfe der Diazoreaktion die Aminogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen, gelingt nicht, sondern man erhält dann Erythro-oxy-anthrachinon.

2-Acetamino-1-acetoxy-anthrachinon.

2 g des unreinen 2-Amino-1-oxy-anthrachinons werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid kurze Zeit zum Sieden (140°) erhitzt. Es krystallisieren mattgelbe Blättchen oder Stäbchen (2 g), die man aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 247—248°. Verdünntes wäßriges Alkali verseift erst beim Erwärmen, alkoholische Kalilauge oder konz. Schwefelsäure spalten schon bei gewöhnlicher Temperatur die Acetylreste ab. Die Verseifung wurde quantitativ ausgeführt.

0.2823 g Sbst.: 0.1050 g Essigsäure.

C₁₄H₇O₃N(COCH₃)₂. Ber. COCH₃ 26.6. Gef. COCH₃ 26.6.

2-Acetamino-1-oxy-anthrachinon¹⁷⁾.

Acetyliert man 0.5 g reines 2-Amino-1-oxy-anthrachinon mit 15 ccm Essigsäureanhydrid bei 110°, so erhält man das Monoacetylderivat. Aus Alkohol hellziegelrote Blättchen. Schmp. 243—244° (H. Ritter von Perger gibt 242° an). Mit Bor-essigsäureanhydrid gibt es den in schönen, dunkelrot-braunen Nadeln krystallisierenden Bor-essigester.

Bor-essigester des 2-Acetamino-1-oxy-anthrachinons und seine Zerlegung.

Der Bor-essigester wurde ähnlich hergestellt, zerlegt und analysiert wie es O. Dimroth und Th. Faust¹⁸⁾ für die Borsäure-ester der Oxy-anthrachinone beschrieben haben.

¹⁶⁾ C. Liebermann, H. Troschke und O. Fischer, A. 188, 207 [1876]. — H. Ritter von Perger, J. pr. [2] 18, 139 [1878]. — C. Liebermann und A. Hagen, B. 15, 1800 [1882].

¹⁷⁾ H. Ritter von Perger, loc. cit. — R. Scholl und M. Parthey, loc. cit., S. 1205. ¹⁸⁾ B. 54, 3020 [1921].

2 g Bor-essigsäure-anhydrid¹⁹⁾ werden in 20 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst. Hierauf gibt man 0.5 g reines 2-Amino-1-oxy-anthrachinon zu. Schon in der Kälte ändert sich die Farbe des Gemisches über Dunkelblau nach Schwarzviolett (Bor-essigester des 2-Amino-1-oxy-anthrachinons). Nun wird langsam erwärmt. Dabei tritt ein weiterer Farbumschlag nach Dunkelrot ein (Acetylierung), und die Substanz geht in Lösung. Die tief dunkelrote Lösung erhitzt man kurze Zeit zum Sieden. Nach 3—4 Stdn. krystallisiert der Bor-essigester in dunkelbraunen, schiefwinkligen Stäbchen aus.

Zur Analyse versetzt man eine abgewogene Menge des Esters (ungefähr 0.2 g) mit 25 ccm Wasser. Langsam verwandeln sich die dunkelbraunen Kryställchen in ziegelrote Flocken. Zur vollständigen Zersetzung erwärmt man auf dem Wasserbad auf ungefähr 90°. Dann läßt man abkühlen. Man filtriert durch einen Gooch-Tiegel und trocknet 6—8 Stdn. bei 110°. Die Resultate werden auf diese Weise sehr genau. Die Zersetzung des Esters mit Wasser läßt sich sehr schön unter dem Mikroskop verfolgen. Das Filtrat wird auf 200 ccm aufgefüllt, 100 ccm davon werden zur Titration verwendet. Als Indicator dient Neutralrot²⁰⁾. Titriert wird mit n_{110} -Bariumhydroxyd bis zum Umschlag nach Gelb, wodurch die Essigsäure bestimmt ist. Der Umschlag ist sehr deutlich. Nun setzt man 20—30 ccm reines säurefreies Glycerin²¹⁾ und Phenol-phthalein zu und titriert weiter mit n_{110} -Bariumhydroxyd. Nachdem jetzt Farbumschlag nach Rot eingetreten ist, fügt man erneut 30 ccm Glycerin zu und schüttelt tüchtig um; die rote Farbe verschwindet wieder, und jetzt titriert man zu Ende, wodurch auch die Borsäure bestimmt ist.

0.1573 g Sbst.: 0.1088 g Rückstand, 0.0408 g Essigsäure, 0.0240 g Borsäure.

$C_{20}H_{18}O_8NB$. Ber. 0.1081 g Rückstand, 0.0461 g Essigsäure, 0.0238 g Borsäure.

Der Rückstand im Gooch-Tiegel besteht aus mikrokrySTALLINISCHEN Stäbchen von hellziegelroter Farbe. Er ist das schon früher geschilderte 2-Acetamino-1-oxy-anthrachinon.

Nachweis des gebildeten 2-Amino-1.4-dioxy-anthrachinons als Purpurin.

Der Ersatz der Aminogruppen in dem als Gemisch vorliegenden 2-Amino-1-oxy- und 2-Amino-1.4-dioxy-anthrachinon wird folgendermaßen bewerkstelligt: 1 g Gemisch wird in einer Bombenröhre mit 13—14 ccm 20-proz. Salzsäure (spez. Gew. 1.100) auf 200° erhitzt. Man steigert dann auf 250° und erhitzt noch 3 Stdn. Der Röhreninhalt besteht aus 0.2—1 cm langen roten Krystallnadeln von reinem Alizarin (Schmp. 289°) neben wenig braunroten Krystallklumpen, die das Gemisch von Alizarin und Purpurin enthalten.

Wir trennten die beiden, indem wir das alte Verfahren von G. Auerbach²²⁾ der Fällung von Alizarin aus alkalischer Lösung mittels Kohlendioxyds kombinierten mit dem bewährten Reinigungsverfahren für Purpurin mit Hilfe einer Alaunlösung²³⁾.

8 g Hydrolysenprodukt werden in 5-proz. Kalilauge bei 40° (für 4 g 2 l Lösungsmittel) gelöst und in die blauviolette Lösung bei 20° ein nicht zu heftiger Strom von Kohlendioxyd eingeleitet bis zur Sättigung. Dabei fällt Alizarin als Kaliumsalz in rotbraunen Flocken aus. Das dunkelrote Filtrat enthält die Hauptmenge des Purpurins.

¹⁹⁾ A. Pictet und A. Geleznoff, B. **36**, 2219 [1903].

²⁰⁾ Neutralrot der Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M.

²¹⁾ A. Grün, B. **41**, 3469 [1908]. ²²⁾ B. **4**, 979 (Ref.) [1871].

²³⁾ F. de Lalande, C. r. **79**, 669 [1874]; siehe auch E. Schunck und H. Römer, B. **10**, 550 [1877].

Der Filtrerrückstand, in dem sich noch kleine Mengen Purpurin befinden, wird mit kaltgesättigter, jeweils neuer Alaunlösung dreimal ausgekocht. Dann hinterbleibt reines, gelbes Alizarin vom Schmp. 286—288°, während die roten Filtrate das Purpurin enthalten. Sie werden mit dem ersten Filtrat von der Absonderung des Alizarinkaliums vereinigt. Das beim Ansäuern ausfallende noch immer unreine Purpurin wird durch mehrfache Behandlung mit Alaunlösungen von den letzten Alizarinresten befreit. Aus 8 g Rohprodukt erhält man 0.5 bis 0.6 g Purpurin und 5.2 bis 5.7 g Alizarin. Zur völligen Reinigung wird das Purpurin aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 250—252°.

0.1431 g Sbst.: 0.3443 g CO₂, 0.0460 g H₂O.

C₁₄H₈O₅. Ber. C 65.6, H 3.12. Gef. C 65.6, H 3.4.

Es entsprach in allen seinen Eigenschaften den bekannten Mitteilungen, welche die Lehr- und Handbücher über Purpurin enthalten.

b) Der in Alkali unlösliche Teil.

Es ist schwierig, das 2-Amino-anthrachinon von seinen hochmolekularen Begleitern, den Dehydrierungs-Kondensationsprodukten, zu trennen.

Die Reinigung besteht in mehrmaligem abwechselnden Umkrystallisieren aus Xylol (0.5 g, 100 ccm) und Umlösen mit konz. Schwefelsäure. Das so erhaltene krystallisierte 2-Amino-anthrachinon ist immer dunkler als wie das reine technische Produkt. Es schmolz bei 292°.

0.0895 g Sbst.: 0.2468 g CO₂, 0.0325 g H₂O. — 0.0732 g Sbst.: 4.1 ccm N (17°, 724 mm).

Ber. C 75.3, H 4.0, N 6.3. Gef. C 75.2, H 4.0, N 6.2.

Mittels Essigsäure-anhydrids gelingt die Darstellung der Acetylverbindung²⁴⁾. Aus Alkohol kleine mattgelbe Drusen, Schmp. 254°. Beim Diazotieren mit Nitrosyl-schwefelsäure und Verkochen der sauren Lösung des Anthrachinon-2-diazoniumsulfats erhält man leicht das mit typischer roter Farbe in Alkali lösliche 2-Oxy-anthrachinon.

Anthrachinon-1-azid²⁵⁾.

Als Ausgangsmaterial kam ein technisches krystallisiertes 1-Amino-anthrachinon zur Anwendung, für dessen Überlassung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., bestens gedankt sei. Das Produkt schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 245° (in der Literatur findet man 241° und 243°).

Man diazotiert²⁶⁾ 20 g 1-Amino-anthrachinon nach einer der bekannten Methoden und perbromiert die erhaltene Diazoniumsalzlösung so wie bei der Darstellung des 2-Azids. Das hellkrebrote Anthrachinon-2-diazonium-perbromid erstarrt etwas langsam. Die Ausbeute ist quantitativ. Seine Überführung mit Ammoniak in das 1-Azid geschieht gleichfalls so wie beim 2-Azid geschildert. Ausbeute 21.2 g. Durchschnittliche Ausbeute 96.2% (bezogen auf Amino-anthrachinon).

Zersetzung des Anthrachinon-1-azids.

Das aus 20 g Amino-anthrachinon gewonnene Anthrachinon-1-azid wird in noch feuchtem Zustand mit etwa 65-proz. Schwefelsäure zersetzt. Bei 40° beginnt Stickstoff-Entwicklung. Man steigert die Temperatur und hält die Lösung 10 Min. auf 90°. Nun gießt man in 4 l Eiswasser, wobei ein dicker,

²⁴⁾ H. Ritter von Perger, B. 12, 1567 [1879]. — F. Ullmann und R. Medenwald, B. 46, 1804 [1913].

²⁵⁾ A. Schaarschmidt, B. 49, 1635 [1916]. — L. Gattermann und R. Ebert, B. 49, 2119 [1916].

²⁶⁾ L. Wacker, B. 35, 3922 [1902]. — F. Ullmann und W. van der Schalk, A. 388, 203 [1912]. — L. Gattermann, A. 393, 136 [1912]. — L. Gattermann und R. Ebert, loc. cit. — F. Ullmann und A. Conzetti, B. 53, 829 [1920].

dunkelroter Niederschlag ausfällt. Es ist zweckmäßig, vor dem Filtrieren Kochsalz zuzufügen, auf 60° zu erwärmen und 6 Stdn. stehen zu lassen. Nun wird abgenutscht und säurefrei gewaschen. Ausbeute 20.8 g. Durchschnittliche Ausbeute (berechnet als Amino-oxy-anthrachinon) 98.7% (bezogen auf Azid).

Zerlegung des Zersetzungsproduktes.

10 g Zersetzungsprodukt werden mit 5-proz. Kalilauge angeteigt und dann mit 300 ccm derselben Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. zum Kochen erhitzt. Hierauf wird filtriert und mit heißer Kalilauge und heißem Wasser nachgewaschen. Der Filtrerrückstand wird noch zweimal mit Kalilauge so behandelt. Seine Menge betrug schließlich 2.2 g, die durchschnittliche Menge 20% des Zersetzungsproduktes. Die gesammelten Filtrate werden angesäuert, wobei dunkelrote Flocken ausfallen. Ausbeute 7.6 g, durchschnittlich 74% des Zersetzungsproduktes.

a) Der in Alkali lösliche Teil.

Er gibt bei seiner Oxydation Phthalsäure und besteht in fast reinem 1-Amino-4-oxy-anthrachinon²⁷⁾. Schon in rohem Zustand schmilzt er bei 199°. Krystallisiert man ihn mehrere Male aus Alkohol um, so zeigt er den Schmp. 204—206°. Über das Diacetylderivat ist 1-Amino-4-oxy-anthrachinon ganz rein zu erhalten. Schmp. 208°. Denselben Schmp. hat L. Wacker festgestellt, während F. Ullmann und A. Conzetti für ein aus Benzol umgelöstes Präparat 215° angeben.

0.1922 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.8. Gef. N 5.7.

Beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure mit Nitrosyl-schwefelsäure und Verkothen der Diazolösung erhält man rötlichgelbe Flocken, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 189—190° zeigen. Das Produkt ist Erythro-oxy-anthrachinon und nicht das erwartete Chinizarin²⁸⁾. Es ist in Alkali mit rein roter Farbe löslich.

Die Umwandlung in Chinizarin aber gelang unter den folgenden Bedingungen: 0.7 g 1-Amino-4-oxy-anthrachinon wurden mit 12 ccm Salzsäure (20-proz.) im Bombenrohr langsam auf 200° erhitzt und 2 Stdn. diese Temperatur eingehalten. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich feine, hellrote Krystallnadeln von ansehnlicher Länge ab, neben geringen Mengen von Zersetzungsprodukten. Das Produkt ist stickstoff-frei. Schmp. 196°. Misch-Schmp. mit reinem Chinizarin 197°.

1-Acetamino-4-acetoxy-anthrachinon.

Reines 1-Amino-4-oxy-anthrachinon wird mit wenig Essigsäure-anhydrid 5 Min. gekocht und auskrystallisieren gelassen. Rote, glänzende Nadeln und Blättchen. Aus Alkohol rote Nadeln, Schmp. 183°. Gegen verd. Alkali ist es in der Kälte beständig, beim Erhitzen dagegen leicht verseifbar unter Bildung einer blauvioletten Lösung. Die Verseifung wurde quantitativ mit Schwefelsäure ausgeführt.

0.1257 g Sbst.: 0.0486 g Essigsäure.

$C_{14}H_7O_3N(COCH_3)_2$. Ber. $COCH_3$ 26.6. Gef. $COCH_3$ 26.6.

Bor-essigester des 1-Amino-4-oxy-anthrachinons und seine Zerlegung.

2 g Bor-essigsäure-anhydrid werden in 5 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst. Hierauf gibt man 1 g trocknes 1-Amino-4-oxy-anthrachinon zu, wobei die

²⁷⁾ R. E. Schmidt und L. Gattermann, B. 29, 2943 [1896] sowie L. Gattermann, A. 393, 162 [1912]. — L. Wacker, B. 35, 3923 [1902]. — F. Ullmann und A. Conzetti, B. 53, 834 [1920].

²⁸⁾ L. Wacker, a. a. O., und L. Gattermann, a. a. O.

Lösung sofort dunkelblau wird. Man erwärmt langsam, und die Farbe geht allmählich über Blaurot nach Karmoisinrot. Nun bringt man nahe zum Kochen und läßt langsam erkalten. Nach 3—5 Stdn. krystallisieren prächtige, wie Pyrit glänzende, unter dem Mikroskop hellblaue Blättchen oder Nadeln aus. Man wäscht mit Bor-essigsäure-anhydrid und dann mit absol. Äther nach und trocknet 2—3 Stdn. im Exsiccator.

Eine abgewogene Menge des Esters (ungefähr 0.2 g) zerlegt man in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit 25 ccm destilliertem Wasser. Ein langsamer Farbenumschlag von Hellkornblumenblau nach Rot läßt den Verlauf der Reaktion erkennen. Zur vollständigen Zersetzung erwärmt man auf dem Wasserbad solange auf 70—80°, bis die blaue Farbe der Lösung vollkommen verschwunden ist und in der farblosen sauren Lösung nurmehr rote Flocken schwimmen. Daraufhin läßt man langsam abkühlen und filtriert durch einen Gooch-Tiegel. Diesen trocknet man bei 110°. Im Filtrat kann die abgespaltene Essig- und Borsäure nach bekannter Methode titriert werden.

0.2410 g Subst.: 0.1165 g Rückstand, 0.1123 g Essigsäure, 0.0589 g Borsäure.

$C_{22}H_{19}O_{11}NB_2$. Ber. 0.1164 g Rückstand, 0.1168 g Essigsäure, 0.0603 g Borsäure.

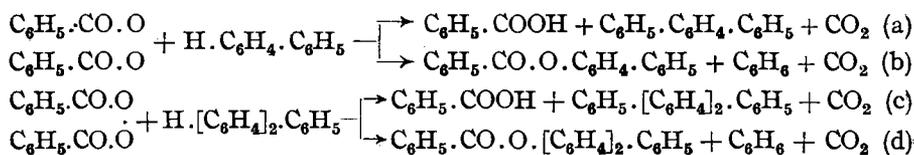
b) Der in Alkali unlösliche Teil.

Er wird aus konz. Schwefelsäure umgelöst und aus Xylol dreimal umkrystallisiert. So erhält man reines 1-Amino-anthrachinon vom Schmp. 245°. Misch-Schmp. mit reinem krystallisiertem 1-Amino-anthrachinon 245°. Der beim Behandeln mit Xylol auf dem Filter zurückbleibende Rest ist von schwarzbrauner Farbe und schmilzt bei 300° noch nicht. Dem aus der Verarbeitung von 10 g Amin sich ergebenden in Alkali unlöslichen Teil (2—2.3 g) kann man auf diese Art 0.9 g (45%) reines 1-Amino-anthrachinon entziehen, während der Rest aus unlöslichen hochmolekularen Produkten besteht.

146. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, IV.: Die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Diphenyl.

(Eingegangen am 2. März 1925.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir schon einen Versuch beschrieben, bei welchem Dibenzoylperoxyd in geschmolzenes Diphenyl eingetragen wurde und aus dem Reaktionsprodukt Terphenyl und Quaterphenyl isoliert wurden, wie sich im Sinne des folgenden Reaktionsschemas erwarten ließ:



Weitere Versuche haben inzwischen ergeben, daß vermutlich auch die Reaktionen (b) und (d) stattfinden; denn es konnte die Bildung von Benzol nachgewiesen werden.

¹⁾ B. 58, 285 [1925].