

diese Zahl gleichfalls nur als angenähert richtig angesehen werden kann. Seine Löslichkeit und sein Geruch sind die gleichen wie die des Hadromals, auch die Farbe der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion ist mit der des Holzes bzw. Hadromals vollkommen identisch, so daß man diese beiden Körper wohl als gleich ansehen darf.

Was nun die Frage des Vorkommens dieses Körpers im Holz anbelangt, so schließe ich mich vollkommen der Ansicht Czapeks (l. c.) an, nach welcher sich das Hadromal primär nur in Form seines Cellulose-esters in den verholzten Membranen vorfindet. Dieser Coniferylaldehyd-cellulose-ester, dessen näherer Aufbau erst noch zu ermitteln wäre, findet sich nur in verhältnismäßig geringen Mengen, nach meinen Erfahrungen bis etwa 3%, im Holze vor. Eine quantitative Ermittlung seiner Menge gelang mir bis heute noch nicht, trotz der zahlreichen, darauf hienzielenden Versuche. Vielleicht gelingt es mit Hilfe der von Combes (l. c.) eingeschlagenen Methode in der Art, daß ein genau bekannter Bleiacetat-Überschuß zu einer genau gewogenen Holzmenge zugesetzt wird. Da durch das Hadromal, wie Combes nachwies, das Blei als unlöslicher Körper gebunden wird, so hätte man in einem Zurückmessen des verbleibenden Blei-Überschusses ein wenigstens angenähertes Maß für die Hadromal-Menge. Allerdings setzt diese Methode voraus, daß von den Ligninkörpern nur das Hadromal als solches Blei zu binden vermag, während die übrigen, deren nähere Natur ja leider auch noch nicht vollkommen bekannt ist, dasselbe unverändert lassen, und daß die entstehende Bleiverbindung entsprechend der normalen Zweiwertigkeit des Bleies zwei Moleküle des vorhandenen Hadromals an ihren Hydroxyl-Sauerstoffen bindet.

Bernburg (Anh.), im August 1927. Privat-Laboratorium.

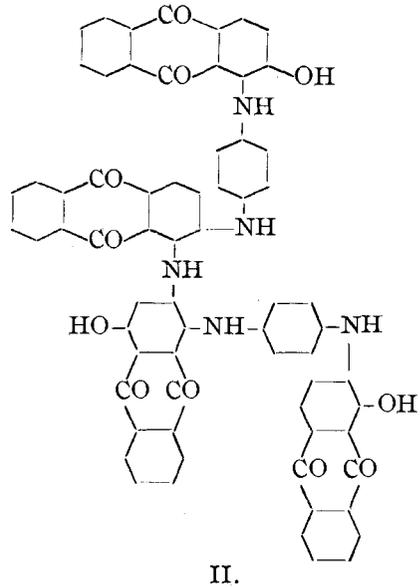
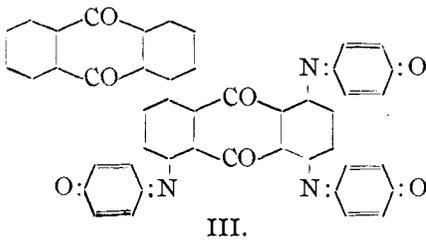
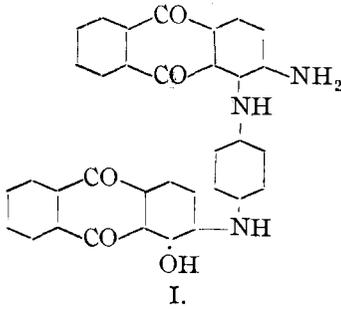
369. H. Th. Bucherer und Toshio Maki: Über eine neue Klasse von Küpenfarbstoffen der Anthrachinon-Reihe.

(Eingegangen am 22. August 1927.)

Wohl niemandem, der die Skraupsche Chinolin-Synthese nach einer der üblichen Vorschriften durchgeführt hat, wird die äußerste Heftigkeit entgangen sein, mit der diese Reaktion vor sich geht. Diese heftige Reaktion hat den einen von uns bereits vor 36 Jahren zu Versuchen veranlaßt, die auf die Klärung der hierbei in Betracht kommenden Vorgänge abzielten. Äußere Umstände haben die weitere Fortsetzung dieser Forschungen verhindert, und erst in allerjüngster Zeit sind die Untersuchungen wieder aufgenommen worden.

Das vorläufige Ergebnis ist im Nachstehenden niedergelegt, wobei leicht zu erkennen ist, daß die äußerst vielseitige Synthese einer weiteren Anwendung nach den verschiedensten Richtungen fähig ist, und wir dürfen daher an unsere Fachgenossen die Bitte richten, uns die Bearbeitung dieses Gebietes noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Wenn man ein aromatisches, primäres oder sekundäres Amin in Gegenwart einer Nitroverbindung mit Schwefelsäure auf etwa 200° erhitzt, findet eine bis jetzt unbekannte Reaktions-Erscheinung statt. Verwendet man als Amino-Komponenten Anthrachinon-Derivate, so erhält man als Hauptprodukte Küpenfarbstoffe, von denen einige praktische Bedeutung haben dürften.

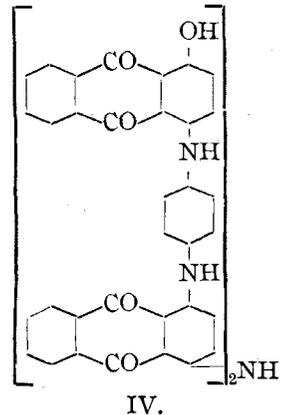


Ein tiefviolett-schwarzer Küpenfarbstoff entsteht z. B. aus 2-Amino-anthrachinon, *m*-Nitranilin und konz. Schwefelsäure. Aus 2-Amino-anthrachinon, Nitro-benzol oder *p*-Nitranilin und Schwefelsäure erhält man je nach den Bedingungen braunschwarze bis violettbraunschwarze Küpenfarbstoffe. Sie verküpen sich leicht, haben gute Affinität zur Baumwolle und sind merkwürdigerweise leidlich bäucheht, was bei fast allen anderen Küpenfarbstoffen nicht der Fall ist.

2,6-Diamino-anthrachinon als Amino-Komponente gibt ähnliche Küpenfarbstoffe wie 2-Amino-anthrachinon. Aus 1-Amino-anthrachinon, Nitro-benzol oder *p*-Nitranilin und konz. Schwefelsäure entstehen braungraue Küpenfarbstoffe, die aber weniger Affinität zur Baumwolle haben. Man erhält jedoch mittels *m*-Nitranilins aus 1-Amino-anthrachinon einen blaugrauen Küpenfarbstoff, der bessere Affinität zur Baumwolle aufweist. Sogar Anthrachinon gibt mit Nitro-Benzol und konz. Schwefelsäure in guter Ausbeute einen stickstoff-haltigen grauen Küpenfarbstoff.

Auch aus Benzol- oder Naphthalin-Derivaten, die keine Carbonylgruppe (-CO-) aufweisen, erhält man als Kondensationsprodukte grauschwarze oder schwarze Substanzen, die in Teigform mehr oder weniger verküperbar sind, nach dem Trocknen aber diese Eigenschaft fast vollkommen einbüßen.

Bei diesen Kondensationen, die offenbar infolge reichlicher Wasserbildung meist ziemlich stürmisch verlaufen, ist auch eine deutliche Schweflig-



säure-Entwicklung zu beobachten, die für die Erkenntnis des Reaktionsverlaufes gewisse Anhaltspunkte bietet. Bisweilen findet bei zu heftiger Reaktion eine Ammoniak-Abspaltung statt, und zwar ist dies besonders dann der Fall, wenn man Naphthalin-Derivate oder Dinitroverbindungen als Ausgangsmaterialien verwendet. Aus Halogenverbindungen wird in merklichen Mengen Halogenwasserstoff abgespalten. Bei Dibrom-amino-anthrachinon läßt sich sogar Brom-Abspaltung beobachten.

Als Nebenprodukte entstehen immer in mehr oder weniger reichlicher Menge alkalilösliche Substanzen, die entfernt werden müssen. Auch von den Ausgangsmaterialien bleibt ein Rest unverändert, der sich z. B. beim 1- oder 2-Amino-anthrachinon mit Dimethyl-anilin oder Nitro-benzol leicht entfernen läßt.

Reaktionsbedingungen: Als praktisch bedeutsam stellen wir unter den Amino-Komponenten das 2-Amino-anthrachinon in erste Linie; an zweiter Stelle wären das 2,6-Diamino-anthrachinon und das 1-Amino-anthrachinon zu nennen. Von den Nitro-Komponenten hat sich bisher das *m*-Nitranilin als beachtenswert erwiesen, ferner *p*-Nitranilin und Nitro-benzol. Um die Bildung von alkali-löslichen Nebenprodukten möglichst zu vermeiden, die wohl auf den Eintritt einer Oxygruppe in die eigentlichen Küpenfarbstoffe (daher Säure-Empfindlichkeit!) zurückzuführen ist, und um damit die Ausbeuten an Küpenfarbstoffen zu erhöhen, läßt man im Falle der Mononitro-benzol-Derivate und der Monoamino-anthrachinone ihr Molekularverhältnis zwischen 1 : 1 — 1 : 2 schwanken.

Nitro-naphthalin ist nach den bisherigen Ergebnissen nicht besonders geeignet und ebensowenig Nitro-anthrachinon. Ähnliches gilt für ihre Dinitroverbindungen, da sie, wenn auch nur mit kleinen Mengen operiert wurde, stets viele alkalilösliche Substanzen und säure-empfindliche Küpenfarbstoffe gaben.

Bei diesen Oxydations-Synthesen bietet, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, der Zusatz gewisser anorganischer Verbindungen keine wesentlichen Vorteile. Durch Kupfersalze erhält man blautichigere Küpenfarbstoffe, die aber etwas säure-empfindlich sind. Borsäure gibt — vorläufig — ganz säure-empfindliche Farbstoffe.

Schon die Schwefligsäure-Entwicklung zeigt, daß auch die Schwefelsäure eine wichtige Rolle bei der Farbstoff-Synthese spielt. Verwendet man nur geringe Mengen konz. Schwefelsäure, so ist die Anfangsreaktion sehr heftig, indem die Temperatur rasch steigt, und zwar zuweilen bis 250°. Eine solche heftige Reaktion, die keine besonderen Vorteile mit sich bringt, kann man vermeiden, indem man mehr konz. Schwefelsäure (z. B. das 10-fache Vol. der organischen Rohstoffe) gebraucht. Bei einer Schwefelsäure von 80—90% ist die Reaktion zwar ruhiger, aber gleichzeitig ist die Kondensation unvollkommener als bei Verwendung der konz. Schwefelsäure.

Wir lassen hier einige Beispiele folgen, aus denen der Einfluß der Schwefelsäure-Konzentration deutlich ersichtlich ist.

2-Amino-anthrachinon (1 Mol.), Nitro-benzol (1 Mol.) und Schwefelsäure (das 10-fache Vol. der beiden Komponenten) wurden 6 Stdn. auf 200—205° erhitzt.

„Ausbeute an Farbstoff“ bedeutet jeweils den in Dimethyl-anilin unlöslichen Anteil, bezogen auf 2-Amino-anthrachinon = 100. Je nach der Konzentration der Schwefelsäure also sind die Ausbeuten ganz verschieden, und gleichzeitig sind auch die Lösungsfarben in konz. H₂SO₄ und die Baumwoll-Färbungen gewissen Schwankungen unterworfen.

Schwefelsäure (proz.)	Ausbeute an Farbstoff	Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe:	
		Lösung in konz. Schwefelsäure	färbt Baumwolle
80	45	dunkelblaugrün	violettbraunschwarz
82	53	"	"
84	54	"	"
90	65	blaugrün	" (brauner)
93	74	"	braunschwarz
96	88	"	"
98	89	blau	"
100	77	"	violettbraun (ziemlich säure-empfindlich)

Die Schwefligsäure-Entwicklung hört in den meisten Fällen innerhalb 4 Stdn. auf. In der Regel genügt eine Reaktionsdauer von etwa 6 Stdn. Selbst bei der 82-proz. Schwefelsäure macht es keinen sehr bemerkbaren Unterschied aus in Bezug auf die Ausbeute und den Farbton, ob dieses Erhitzen 6 Stdn. oder länger, etwa bis 18 Stdn., beträgt.

Bei Temperaturen unter 180° verläuft die Kondensation zu langsam; geht man andererseits über 220° hinaus, so wird die Reaktion meist zu heftig. Am vorteilhaftesten scheint das Temperatur-Gebiet von 200–210° zu wirken.

Konstitution: Bei der Synthese des Farbstoffs aus 2-Amino-anthrachinon und Nitro-benzol erhält man 1. mehr oder weniger unverändertes 2-Amino-anthrachinon zurück, 2. einen alkali-löslichen Teil, 3. ein chinolin-lösliches Zwischenprodukt, das in Dimethyl-anilin unlöslich ist, 4. einen in Chinolin unlöslichen Küpenfarbstoff als Hauptprodukt und 5. Spuren von Anthrachinon als Sublimat.

Die alkali-löslichen Nebenprodukte sind wohl als Oxy-amino-anthrachinone zu betrachten, von denen der alkohol-lösliche Teil sich hauptsächlich als 1-Oxy-2-amino-anthrachinon erweist. Das chinolin-lösliche Zwischenprodukt, das in Dimethyl-anilin unlöslich und in alkalischer Hydrosulfit-Lösung mit braungelber Farbe löslich ist, zeigt die Farbenreaktion der Anthrimide und löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblaugrüner Farbe. Es hat nur schwache Affinität zur Baumwolle und färbt diese in rotbraunviolettem Ton, der durch Säuren etwas röter wird. Die Analyse zeigt, daß seine Zusammensetzung etwa der Bruttoformel $C_{34}H_{21}O_5N_3$ oder $(CO)_4C_{30}H_{16}(NH)_2(NH_2)(OH)$ entspricht. Hiernach wäre er aus 2 Mol. Anthrachinon und 1 Mol. Benzol aufgebaut, woraus sich die Formel I¹⁾ ableiten läßt.

Das Hauptprodukt, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sogar in Chinolin, fast unlöslich ist, löst sich sehr leicht in alkalischer Hydrosulfit-Lösung mit braungelber Farbe, wobei eine andere Reduktionsstufe nicht bemerkbar ist. Es hat gute Affinität zur Baumwolle und zeigt auch die Anthrimid-Reaktion. Auffällig ist, daß Nitro-benzol, *p*-Nitranilin und selbst *p*-Nitroso-phenol mit 2-Amino-anthrachinon sehr ähnliche Küpenfarbstoffe bilden, wobei nur die Säure-Empfindlichkeit etwas verschieden ist. Ihre Unlöslichkeit, ihre kolloidale Beschaffenheit, ihre Unschmelzbarkeit und ihr Farbton deuten darauf hin, daß sie ziemlich hochmolekular sind.

¹⁾ Die Nachprüfung der vorläufig aufgestellten Konstitutionsformeln (I–IV, S. 2069) behalten wir uns vor.

Aus 2-Amino-anthrachinon, Nitro-benzol und konz. Schwefelsäure erhält man einen Küpenfarbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löst und Baumwolle mit braunschwarzem Ton färbt, der durch Säuren etwas bräuner wird. Der Farbstoff ist bromierbar in konz.-schwefelsaurer Lösung mit Hilfe von Brom. Die Chlorierung durch Königswasser ist bisher jedoch nicht erreicht worden. Nach den Analysen entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{68}H_{39}O_{11}N_5$ oder $C_{60}H_{31}(CO)_8(NH)_5(OH)_3$. Demnach wäre er die Oxyverbindung eines komplizierten Anthrimids (II), das Anthrachinon- und Benzolkerne im Verhältnis 2 : 1 enthält. Vermutlich entsteht dieser Küpenfarbstoff aus 2 Mol. der chinolin-löslichen Zwischenprodukte durch Wasser-Abspaltung, wobei eine Oxygruppe in 2-Stellung durch Verseifung der Aminogruppe, eine andere in 1-Stellung durch Oxydation eingetreten ist. Die Anthrimid-Bindung zweier Anthrachinon-Moleküle in 1- und 2-Stellung würde die Affinität des Farbstoffs zur Baumwolle erklärlich machen.

Der Küpenfarbstoff, der aus 2-Amino-anthrachinon, Nitro-benzol und 84-proz. Schwefelsäure entsteht, ist etwas violetter und weniger säureempfindlich als der in konz. Schwefelsäure erhältliche. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblaugrüner Farbe, und die Analysen zeigen, daß er, entsprechend der Formel $C_{68}H_{39}O_{10}N_5$ oder $C_{60}H_{32}(CO)_8(NH)_5(OH)_2$, weniger Sauerstoff enthält, indem nur eine Oxygruppe in 2-Stellung und eine andere in 1-Stellung vorhanden ist.

Der braunschwarze Küpenfarbstoff aus *p*-Nitranilin, 2-Amino-anthrachinon und konz. Schwefelsäure besitzt große Ähnlichkeit mit dem unter Mitwirkung von Nitrobenzol erhaltenen. Die Anthrimid-Bindungen müssen gleichartig in den *para*-Stellungen des Benzolkerns stattfinden. Nach den Analysen ist er ein Gemisch von Dioxo- und Trioxyderivaten.

Der violettsschwarze Küpenfarbstoff, der mit schlechter Ausbeute aus *p*-Nitrosophenol, 2-Amino-anthrachinon und 80-proz. Schwefelsäure entsteht, verhält sich ziemlich ähnlich wie obige Farbstoffe. Er ist aber weniger säureempfindlich, löst sich in konz. Schwefelsäure viel grüner und enthält, neben mehr Stickstoff, weniger Sauerstoff. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{68}H_{40}O_9N_6$ oder $C_{60}H_{32}(CO)_8(NH)_5(NH_2)(OH)$, indem die Aminogruppe in der 2-Stellung erhalten und nur eine Hydroxylgruppe in die 1-Stellung eingetreten ist.

Das Küpenswarz aus *m*-Nitranilin, 2-Amino-anthrachinon und konz. Schwefelsäure färbt die Baumwolle violettsschwarz mit guter Affinität und ist gleichzeitig säure-echt. In diesem Falle ist eine Anthrimid-Bindung und gleichzeitig die *meta*-Stellung der beiden Stickstoffatome des Benzolkerns als vorhanden zu betrachten. Nach den Analysen hat er die Zusammensetzung $C_{68}H_{40}O_9N_6$, also die Anthrachinon- und Benzol-Kerne im Verhältnis 2 : 1, und wahrscheinlich entspricht seine Struktur der Zusammensetzung $C_{60}H_{32}(CO)_8(NH)_5(NH_2)(OH)$.

Der aus 2-Amino-anthrachinon, 1-Nitro-naphthalin und konz. Schwefelsäure mit schlechter Ausbeute entstehende Küpenfarbstoff verhält sich ähnlich wie der unter Verwendung von Nitro-benzol entstehende. Er ist aber noch bräuner und löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünschwarzer Farbe. Die Analysen zeigen, daß er der Formel $C_{76}H_{43}O_{11}N_5$ oder $C_{68}H_{35}(CO)_8(NH)_5(OH)_3$ entspricht. Er ist wohl als das Naphthalin-Analogon des oben erwähnten Anthrimids anzusehen.

Überraschend ist die eigenartige Beeinflussung des Reaktionsverlaufs, wenn man das Nitro-benzol durch das *o*-Nitro-toluol ersetzt. Hierbei findet offenbar eine Oxydation der Methylgruppe des Nitro-toluols statt, und der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure nicht mit blaugrüner, sondern mit brauner Farbe; Baumwolle färbt er gelbbraun.

Der aus Anthrachinon, Nitro-benzol und konz. Schwefelsäure mit guter Ausbeute entstehende, stickstoff-haltige, graue Küpenfarbstoff ist leicht mit brauner Farbe in alkalischer Hydrosulfit-Lösung löslich, hat aber, wie zu erwarten, nicht die gute Affinität wie die Küpenfarbstoffe aus 2-Amino-anthrachinon. Er ähnelt im Farbton viel mehr denjenigen aus 1-Amino-anthrachinon; ein deutlicher Unterschied liegt aber darin, daß er sich in konz. Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe löst, während alle Küpenfarbstoffe aus 1- oder 2-Amino-anthrachinon und Nitro-benzol sich in demselben Lösungsmittel mit grüner oder blauer Farbe lösen.

Aus den Analysen ergibt sich, daß er der Formel $C_{46}H_{23}O_7N_3$ entspricht, und zwar aus zwei Anthrachinon-Kernen und drei Benzol-Kernen besteht. Trotz seiner Säure- und Alkali-Beständigkeit enthält er ziemlich viel Sauerstoff. Man könnte an die Chinoidform der Benzol-Kerne (Formel III) denken, wenn nicht anzunehmen wäre, daß ein solcher Farbstoff leicht einer hydrolytischen Spaltung anheimfallen müßte.

Bei der Kondensation von 1-Amino-anthrachinon mit Nitro-benzol und konz. Schwefelsäure entstehen neben unverändertem 1-Amino-anthrachinon alkali-lösliche Anteile (Oxy-amino-anthrachinone?), ferner Anthrimide, die in Dimethyl-anilin unlöslich, jedoch in Chinolin löslich sind und fast keine Affinität zur Baumwolle haben, und als Hauptprodukt ein chinolin-unlöslicher Küpenfarbstoff, aber mit viel schlechterer Ausbeute als bei Verwendung von 2-Amino-anthrachinon.

Der Küpenfarbstoff hat fast dieselbe elementare Zusammensetzung wie der 2-Amino-anthrachinon-Farbstoff, nämlich entsprechend der Formel $C_{68}H_{39}O_{16}N_5$ oder aufgelöst wahrscheinlich $C_{60}H_{32}(CO)_3(NH)_5(OH)_2$. Er zeigt auch die Anthrimid-Reaktion, löst sich in konz. Schwefelsäure dunkelblaugrün, verküpt sich leicht mit braungelber Farbe, färbt jedoch Baumwolle braungrau mit mäßiger Affinität, was wohl mit der eigenartigen Verkettung, lediglich in 1-Stellungen, zusammenhängt (s. Formel IV). Beachtenswert ist, daß auch in diesem Falle *p*-Nitranilin sich beinahe ganz wie Nitro-benzol verhält, während mit *m*-Nitranilin ein blaugrauer Küpenfarbstoff entsteht, der viel bessere Affinität zur Baumwolle aufweist.

Der schwarze, alkali-unlösliche Farbstoff aus Anilin, Nitro-benzol und konz. Schwefelsäure verküpt sich, wie schon erwähnt, in Teigform mit braungelber Farbe und färbt die Baumwolle grau mit schlechter Affinität. Nach dem Trocknen ist er sehr schwer verküpbar und löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrünblauer Farbe, während sich das Schwarz aus Fuchsin, Nitro-benzol und konz. Schwefelsäure in demselben Lösungsmittel mit gelbbrauner Farbe, das Schwarz aus Safranin, Nitro-benzol und konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und eigentliches Anilinschwarz mit violetter Farbe lösen.

Auch bei der Schwarzbildung aus Anilin und Nitro-benzol gibt es gleichzeitig eine geringe Menge alkali-löslicher Substanz, die sich mit gelbbrauner Farbe verküpt und die Baumwolle mit säure-empfindlicher blauschwarzer Farbe färbt (Chinonimin-Bildung?).

Beschreibung der Versuche.

I. Kondensation von 2-Amino-anthrachinon mit Nitro-benzol und konz. Schwefelsäure.

II. 2 g 2-Amino-anthrachinon (1 Mol.) und 6.2 g Nitro-benzol (1 Mol.) wurden mit 174 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf 200–205° erhitzt. Die

Reaktion wurde unter Benutzung eines Luft-Kühlers ausgeführt, um den Wasserdampf möglichst entweichen und Nitro-benzol zurückfließen zu lassen. Das sich entwickelnde Schwefligsäure-Gas wurde zur Gaswaschflasche geleitet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, gekocht, heiß filtriert, der Teig mit viel Wasser verdünnt, durch Natriumhydroxyd ganz schwach alkalisch gemacht, gekocht und abgesaugt. Der alkali-unlösliche Teil wurde dann mit Salzsäure angesäuert, mit viel Wasser ausgekocht, filtriert, gewaschen und bei 120° getrocknet. Rohfarbstoff: 11.4 g.

Die alkalische Lösung gibt, wenn mit Salzsäure angesäuert wird, einen braunen Niederschlag, der kalt filtriert, ausgewaschen und bei 120° getrocknet wurde (2.2 g). Diese alkali-lösliche Substanz ist teilweise (ca. 1.4 g) leicht löslich in Alkohol, der Rest (etwa 0.8 g) schwer löslich. Der alkohol-lösliche Teil scheidet sich aus Alkohol als ziegelrotes, krystallinisches Pulver ab, das in konz. Schwefelsäure mit braungelber, in Natriumhydroxyd mit violetter Farbe löslich ist und sich mit rotoranger Farbe verküpt.

Nach den Analysen erweist es sich als Mono-oxy-amino- und zwar als 1-Oxy-2-amino-anthrachinon.

0.1046 g Sbst.: 0.2698 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 7.50 ccm N (24°, 718.6 mm).

C₁₄H₉O₃N. Ber. C 70.26, H 3.80, N 5.86. Gef. C 70.34, H 3.87, N 5.64.

Der alkali-unlösliche Rohfarbstoff (11.4 g) wurde mit 342 ccm Dimethylanilin 30 Min. gekocht, heiß filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Der in Dimethylanilin unlösliche Teil bildet ein schwarzes Pulver (9.8 g), löst sich in konz. Schwefelsäure blaugrün, verküpt sich mit braungelber Farbe und färbt die Baumwolle braunschwarz. Dieser in Dimethylanilin unlösliche Farbstoff wurde in alkalischer Hydrosulfit-Lösung bei 60–65° gelöst, filtriert und an der Luft wieder oxydiert. Nach dem Trocknen, als feinstes Pulver, wurde er mit 60 Vol. Chinolin 30 Min. zum Sieden erhitzt, möglichst heiß und schnell abgesaugt, mit Alkohol durchgewaschen und getrocknet. Chinolin-unlöslich: etwa 6 g.

Die dunkelbraune Chinolin-Lösung, die beim Erkalten keine Krystalle abscheidet, wurde durch Destillation konzentriert, mit Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Ausscheidung wurde filtriert, mit Alkohol ausgewaschen, um das Chinolin zu entfernen, und getrocknet. Man erhält ein schwarzbraunes Pulver, etwa 3 g. Dieser in Chinolin lösliche Teil wurde nochmals mit 30 Vol.-Tln. Dimethylanilin ausgekocht, wobei aber fast nichts in Lösung ging, filtriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure dunkelblaugrün, verküpt sich mit braungelber Farbe und färbt Baumwolle mit schwach rotbraunvioletterm Ton, der durch Säuren nur etwas röter wird. Die Substanz ist schwer schmelzbar.

0.1415 g Sbst.: 0.3836 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1996 g Sbst.: 14.20 ccm N (18°, 719.3 mm).

C₃₄H₂₁O₅N₃. Ber. C 74.03, H 3.84, N 7.62. Gef. C 73.93, H 3.88, N 7.76.

Der chinolin-unlösliche Teil, der eigentliche Küpenfarbstoff, ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und sehr schwer schmelzbar. Er stellt ein schwarzes Pulver dar, löst sich in konz. Schwefelsäure blaugrün, färbt die Baumwolle braunschwarz mit guter Affinität und verküpt sich leicht mit braungelber Farbe.

Als Verunreinigung enthält er 2.09% anorganische Salze, hauptsächlich Natriumsulfat. Die folgenden Analysen sind auf aschen-freie Substanz bezogen.

0.1169 g Sbst.: 0.3169 g CO₂, 0.0382 g H₂O. — 0.1841 g Sbst.: 10.40 ccm N (18°, 719.3 mm).

C₆₈H₃₈O₁₁N₅. Ber. C 74.12, H 3.57, N 6.36. Gef. C 73.92, H 3.63, N 6.15.

2. Kondensation von 2-Amino-anthrachinon mit Nitro-benzol und 84-proz. Schwefelsäure.

11.2 g 2-Amino-anthrachinon (1 Mol.) und 6.2 g Nitro-benzol (1 Mol.) wurden mit 174 ccm Schwefelsäure (84-proz.) 6 Std. auf 200—205° erhitzt. Man verfährt bei der Aufarbeitung wie im obenerwähnten Beispiel. Der alkali-unlösliche Rohfarbstoff (12.7 g), ein braunes Pulver, wurde mit 30 Vol.-Tln. Dimethyl-anilin 30 Min. zum Sieden erhitzt, heiß filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Der in Dimethyl-anilin unlösliche Farbstoff (6.0 g), ein schwarzes Pulver, löst sich in konz. Schwefelsäure dunkelblaugrün, verküpt sich mit braungelber Farbe und färbt Baumwolle mit violettbraunschwarzem Ton. Die Dimethyl-anilin-Lösung, die schon beim Abkühlen braune Krystallnadeln in beträchtlicher Menge abscheidet, gibt noch weitere Krystalle beim Abdestillieren des Lösungsmittels. Die dunkelbraunen Krystalle, die anscheinend spurenweise durch Farbstoff verunreinigt sind und sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelbgrüner Farbe lösen, wurden in alkalischem Hydrosulfit gelöst, filtriert, durch Luft-Oxydation wieder gefällt und alsdann filtriert. Das getrocknete Produkt wurde aus Nitro-benzol umkrystallisiert, mit Alkohol durchgewaschen und getrocknet. Braunorange Nadeln, Schmp. 302—303°. Diese Krystalle lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, geben durch Sublimation hellorange Nadeln und erweisen sich gemäß Analyse als unverändertes 2-Amino-anthrachinon.

0.1482 g Sbst.: 0.4088 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.2522 g Sbst.: 14.40 ccm N (16.5°, 713.3 mm).

C₁₄H₉O₂N. Ber. C 75.30, H 4.07, N 6.28. Gef. C 75.24, H 4.13, N 6.22.

Der in Dimethyl-anilin unlösliche Teil (6 g) wurde als feinstes Pulver mit 360 ccm Chinolin 30 Min. zum Sieden erhitzt, möglichst heiß und schnell filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Der chinolin-unlösliche Farbstoff (4.3 g), ein schwarzes Pulver, ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und gleichfalls sehr schwer schmelzbar. Er löst sich in konz. Schwefelsäure dunkelblaugrün, verküpt sich mit braungelber Farbe und färbt die Baumwolle in violettbraunschwarzem Ton, der durch Säuren nur etwas brauner wird.

Der Küpenfarbstoff enthält als Verunreinigung 1.03% anorganische Salze; die folgenden Analysen aber beziehen sich nur auf aschen-freie Substanz.

0.1262 g Sbst.: 0.3476 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.2154 g Sbst.: 12.80 ccm N (18°, 718.2 mm).

C₆₈H₃₈O₁₀N₅. Ber. C 75.21, H 3.61, N 6.45. Gef. C 75.11, H 3.74, N 6.47.

Als Nebenprodukt entstand bei dieser Farbstoff-Bildung eine kleine Menge (weniger als 0.2 g) feiner hellgelber Nadeln, die sich am oberen Teil des Reaktionsgefäßes als Sublimat finden. Dieses Sublimat ist viel reichlicher bemerkbar bei der Kondensation mit verd. als mit konz. Schwefelsäure. Die hellgelben Nadeln, die, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, bei 285—286° schmelzen, erwiesen sich als Anthrachinon.

3. Kondensation von 2-Amino-anthrachinon mit *p*-Nitroso-phenol und 80-proz. Schwefelsäure.

11.2 g 2-Amino-anthrachinon (1 Mol.) wurden mit 140 ccm Schwefelsäure (80-proz.) auf 180° erhitzt, *p*-Nitroso-phenol (6.2 g, 1 Mol.), das vorher in 60 ccm Schwefelsäure (80-proz.) gelöst worden war, tropfenweise hinzugefügt und diese Mischung bei 190–200° 8 Stdn. gehalten. Nach dem Erkalten verfährt man wie beim ersten Beispiel. Alkali-unlöslicher Rohfarbstoff: 13.5 g.

Dieser Rohfarbstoff liefert 5.2 g eines in Dimethyl-anilin unlöslichen, schwarzen Pulvers und löst sich in alkalischer Hydrosulfit-Lösung leicht mit braungelber Farbe. Nach der einmaligen Reinigung mit Hydrosulfit wurde der Farbstoff mit überschüssigem Chinolin ausgekocht, wobei 3.8 g unlöslich zurückblieben. Der chinolin-unlösliche Teil, ein schwarzes Pulver, ist fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Er löst sich in konz. Schwefelsäure grünschwarz, verküpt sich mit braungelber Farbe und färbt die Baumwolle mit violettschwarzer Farbe, die wenig säure-empfindlich ist.

Der Küpenfarbstoff enthält als Verunreinigung 1.07% anorganische Salze. Die Ergebnisse der folgenden Analysen sind auf aschen-freie Substanz umgerechnet.

0.1134 g Sbst.: 0.3126 g CO₂, 0.0384 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 13.30 ccm N (17°, 718.2 mm).

C₆₈H₄₀O₉N₆. Ber. C 75.28, H 3.72, N 7.75. Gef. C 75.18, H 3.76, N 7.68.

4. Kondensation von 2-Amino-anthrachinon mit *p*-Nitranilin und konz. Schwefelsäure.

11.2 g 2-Amino-anthrachinon (1 Mol.) und 6.9 g *p*-Nitranilin (1 Mol.) wurden mit 181 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf 200–210° erhitzt. Es entstehen 11.8 g alkali-unlöslicher Rohfarbstoff, von dem 9.9 g in Dimethyl-anilin unlöslich sind.

Der in Dimethyl-anilin unlösliche Teil, ein schwarzes Pulver, löst sich in konz. Schwefelsäure blaugrün, verküpt sich leicht mit braungelber Farbe und färbt Baumwolle in braunschwarzem Ton, der durch Säuren etwas brauner wird. Nach der Reinigung mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung wurde der Farbstoff mit dem 60-fachen Vol. Chinolin gekocht, wobei 6.4 g unlöslich blieben. Der chinolin-lösliche Teil, der wenig Affinität zur Baumwolle zeigt, stellt ein braunschwarzes Pulver dar, löst sich in konz. Schwefelsäure grünlich-braun und verküpt sich mit braungelber Farbe.

Der chinolin-unlösliche Teil, ein schwarzes Pulver, ist fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst er sich blaugrün, verküpt sich mit braungelber Farbe und ist sehr ähnlich dem mit Nitrobenzol erhältlichen Farbstoff.

Aschengehalt 1.95%. Aschen-frei (umgerechnet) gibt die Substanz die folgenden Zahlen:

0.1154 g Sbst.: 0.3154 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.2149 g Sbst.: 12.70 ccm N (19°, 719.3 mm).

C₆₈H₃₉O₁₁N₅. Ber. C 74.12, H 3.57, N 6.36.

C₆₈H₃₉O₁₀N₅. Ber. C 75.21, H 3.61, N 6.45. Gef. C 74.54, H 3.64, N 6.42.

5. Kondensation von 2-Amino-anthrachinon mit *m*-Nitranilin und konz. Schwefelsäure.

11.2 g 2-Amino-anthrachinon und 6.9 g *m*-Nitranilin (1:1 Mol.) wurden mit 181 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf 200–210° erhitzt. Verfährt man

wie in den anderen Fällen, so erhält man 14.2 g alkali-unlöslichen Rohfarbstoff, von dem 9.5 g in Dimethyl-anilin unlöslich sind.

Dieser Farbstoff, ein schwarzes Pulver, löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, verküpt sich mit braungelber Farbe und färbt Baumwolle säureecht violett-schwarz. Nach der Reinigung mit Hydrosulfit gewinnt man 6.3 g chinolin-unlöslichen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften.

Er enthält als Verunreinigung 3.4 % anorganische Salze. Die übliche Umrechnung ergab:

0.1031 g Sbst.: 0.2840 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 14.20 ccm N (17^o, 720.9 mm).

C₆₈H₄₆O₉N₆. Ber. C 75.28, H 3.72, N 7.75. Gef. C 75.11, H 3.75, N 7.67.

6. Kondensation von 2-Amino-anthrachinon mit 1-Nitro-naphthalin und konz. Schwefelsäure.

13.4 g 2-Amino-anthrachinon (1 Mol.) und 10.4 g 1-Nitro-naphthalin (1 Mol.) wurden mit 129 ccm konz. Schwefelsäure 9 Stdn. auf 200^o erhitzt. Man erhält 9.8 g alkali-unlöslichen Rohfarbstoff, ein schwarzes Pulver, das Baumwolle mit etwas säure-empfindlichem, schwarzbraunem Ton färbt.

Nach der Behandlung mit Dimethyl-anilin und Hydrosulfit-Lösung (s. o.) wurde der Farbstoff mit 60 Vol. Chinolin ausgekocht, wobei 6.1 g unlöslich zurückblieben. Der chinolin-unlösliche Teil, ein schwarzes Pulver, löst sich in konz. Schwefelsäure grünschwarz und verküpt sich mit gelbbrauner Farbe.

Er enthält 2.62 % Asche (bei den folgenden Analysen berücksichtigt).

0.1359 g Sbst.: 0.3774 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1820 g Sbst.: 9.60 ccm N (18^o, 718.6 mm).

C₇₆H₄₃O₁₁N₅. Ber. C 75.94, H 3.61, N 5.83. Gef. C 75.74, H 3.68, N 5.75.

Das reichlich entstandene alkali-lösliche Nebenprodukt, nach dem Ansäuern ein braunes Pulver, löst sich in Natronlauge mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner und verküpt sich mit braungelber Farbe; es erwies sich, wie bei der Verwendung von Nitro-benzol (s. S. 2074), als monomolekulares Oxy-amino-anthrachinon.

7. Kondensation von 2-Amino-anthrachinon mit o-Nitro-toluol und konz. Schwefelsäure.

11.2 g 2-Amino-anthrachinon (1 Mol.) und 6.9 g o-Nitro-toluol (1 Mol.) wurden mit 98 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stde. auf 200^o erhitzt. Im Anfang trat eine heftige Reaktion ein, wobei die Temperatur vorübergehend auf 225^o stieg, weil die Menge der Schwefelsäure zu gering war. Es entstanden 14.5 g eines alkali-unlöslichen, braungelben Pulvers, das Baumwolle mit guter Affinität gelbbraun färbt.

Das Rohprodukt lieferte 7.1 g in Dimethyl-anilin unlöslichen und, nach der Behandlung mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung, 5.1 g in Chinolin unlöslichen Farbstoff, ein schwarzes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure und in der Küpe mit brauner Farbe löst, also ganz anders als bei Verwendung von Nitro-benzol, ein Umstand, der für die Beteiligung der Methylgruppe des o-Nitro-toluols an der Farbstoff-Bildung spricht.

Der Küpenfarbstoff enthält 0.46 % Asche (bei den nachstehenden Analysen berücksichtigt):

0.1083 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.2308 g Sbst.: 13.60 ccm N (22.5^o, 717.5 mm).

C₇₀H₄₁O₁₀N₅. Ber. C 75.68, H 3.72, N 6.31. Gef. C 75.60, H 3.71, N 6.28.

8. Kondensation von Anthrachinon mit Nitro-benzol
und konz. Schwefelsäure.

10.4 g Anthrachinon (1 Mol.) und 6.2 g Nitro-benzol (1 Mol.) wurden $\frac{1}{2}$ Stde. mit 90 ccm konz. Schwefelsäure auf 210° erhitzt. Im Anfang trat eine heftige Reaktion ein, wobei die Temperatur rasch bis auf etwa 230° stieg. Ausbeute 13 g eines alkali-unlöslichen, schwarzen Pulvers, das sich leicht mit rotbrauner Farbe verküpt und Baumwolle bei mäßiger Affinität grauschwarz, aber säure-echt färbt. Nach der Reinigung mit Dimethylanilin, Hydrosulfit-Lösung (Verküpfung) und Chinolin hinterblieben 10.9 g eines unlöslichen, schwarzen Pulvers, das sich in konz. Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe löst.

Es enthält als Verunreinigung 1.37 % anorganische Salze.

0.1014 g Sbst.: 0.2810 g CO_2 , 0.0296 g H_2O . — 0.1995 g Sbst.: 10.50 ccm N (21° , 717.5 mm).

$\text{C}_{46}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 75.70, H 3.18, N 5.76. Gef. C 75.58, H 3.24, N 5.65.

9. Kondensation von 1-Amino-anthrachinon mit Nitro-benzol
und konz. Schwefelsäure.

11.2 g 1-Amino-anthrachinon (1 Mol.) und 6.2 g Nitro-benzol (1 Mol.) wurden mit 174 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf $200-210^{\circ}$ erhitzt. Erhalten wurden 12.6 g eines alkali-unlöslichen, schwarzen Pulvers, das sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblaugrüner Farbe löst; in Dimethylanilin unlöslich sind 6.2 g, in Chinolin unlöslich etwa 4.6 g.

Der alkali-lösliche Teil, ein braunschwarzes Pulver (etwa 2 g), löst sich in Natronlauge mit braunvioletter Farbe, in konz. Schwefelsäure gelbbraun, und verküpt sich mit gelbbrauner Farbe (Oxy-amino-anthrachinon?). Aus der Dimethylanilin-Lösung schieden sich braune Krystallnadeln ab, die sich als unverändertes 1-Amino-anthrachinon erwiesen.

Der chinolin-lösliche Teil, ein schwarzes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe löst und sich mit braungelber Farbe verküpt, besitzt nur geringe Affinität zur Baumwolle.

Nochmals mit Dimethylanilin und Alkohol gereinigt, lieferte er folgende Zahlen:

0.1076 g Sbst.: 0.3022 g CO_2 , 0.0372 g H_2O . — 0.2100 g Sbst.: 13.0 ccm N (21° , 717.4 mm).

$\text{C}_{40}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 76.77, H 3.71, N 6.72. Gef. C 76.60, H 3.84, N 6.64.

Der in Chinolin unlösliche Küpenfarbstoff zeigt kolloidale Eigenschaften und liefert beim Trocknen ein schwarzes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure dunkelblaugrün löst, sich mit braungelber Farbe verküpt und Baumwolle bräunlichgrau mit mäßiger Affinität färbt.

Nach der Reinigung mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung enthielt der Küpenfarbstoff 2.20 % Asche und lieferte folgende Analysen:

0.1096 g Sbst.: 0.2990 g CO_2 , 0.0362 g H_2O . — 0.2036 g Sbst.: 12.30 ccm N (23.5° , 718.7 mm).

$\text{C}_{68}\text{H}_{39}\text{O}_{10}\text{N}_5$. Ber. C 75.21, H 3.61, N 6.45. Gef. C 74.40, H 3.67, N 6.42.