

151. Kurt Brass und Friedrich Albrecht: Zur Kenntnis der Diazide des Anthrachinons.

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

(Eingegangen am 9. März 1928.)

Herstellung und Eigenschaften.

Diazide der Anthrachinon-Reihe sind bisher noch nicht beschrieben worden. Als Zwischenprodukte sind sie erwähnt bei der Gewinnung von Anthrachinon-bisanthranilen, denn sowohl 1.4- als auch 1.5-Anthrachinondiazid gehen sehr leicht über in Anthrachinon-1.4- bzw. -1.5-dianthranil¹⁾. Ferner wird Anthrachinon-2.6-diazid als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Nitro-azido-anthrachinonen empfohlen²⁾.

Zur Darstellung der Anthrachinon-diazide folgten wir dem gleichen Weg, der zur Auffindung der Phenanthrenchinon-azide und zu den Monoaziden des Anthrachinons geführt hatte³⁾, nämlich die Einwirkung von Ammoniak auf die Perbromide der entsprechenden Diazoniumverbindungen. Hier kamen natürlich nur Bis-diazoniumsalze in Frage, es mußte also von Diamino-anthrachinonen⁴⁾ ausgegangen werden.

Die Perbromide der Bis-diazoniumsalze haben den gleichen unbeständigen Charakter wie die der einfachen Diazoniumsalze. In der 1.4-Reihe gelangten wir bei entsprechenden Arbeitsbedingungen zu Perbromiden, welche höchstens 51.2% Brom enthielten. Einem Bis-diazoniumperbromid, das 6 Atome Brom enthält, entsprechen jedoch 64.6% Brom. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem isolierten 1.4-Perbromid um ein Gemisch von Bis-diazoniumbromid (37.88% Brom) mit Perbromid oder um eine Brom-Additionsverbindung aus Bis-diazoniumbromid mit 2 Atomen Brom.

Die Existenzfähigkeit der Diazide hängt ab von der Stellung der beiden Azidreste im Anthrachinon-Kern, sowie davon, ob sie darin homonuclear oder heteronuclear verteilt sind. Die *o*-ständige Carbonylgruppe, welche z. B. die Beständigkeit des *o*-Azido-benzaldehyds⁵⁾ in keiner Weise berührt, wirkt in der Anthrachinon-Reihe immer abbauend auf die Azidgruppe. Dementsprechend erwiesen sich die α -Diazide (1.4-, 1.5-, 1.8-) als unbeständig, ein β -Diazid (2.6-) dagegen als vollkommen beständig.

Die Unbeständigkeit der α -Diazide ist graduell abgestuft. Das 1.4-Diazid ist am unbeständigsten, denn es beginnt sofort nach seiner Bildung reichlich Stickstoff abzuspalten. Infolgedessen ist es unmöglich, ein Produkt mit einem einigermaßen befriedigenden Stickstoffgehalt zu fassen. Etwas stabiler ist das 1.5-Diazid. Es spaltet zwar auch sehr leicht Stickstoff ab, aber bei Anwendung entsprechender Vorsichtsmaßregeln kann man ein Produkt

¹⁾ A. Schaarschmidt, B. **49**, 1632 [1916].

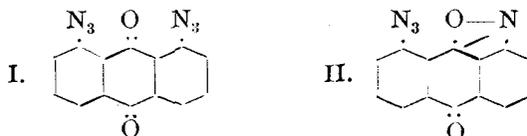
²⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 337734 (Bayer, Leverkusen), Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. **13**, 400.

³⁾ K. Brass mit E. Ferber, J. Stadler, G. Nickel und O. Ziegler, B. **57**, 121, 128 [1924], **58**, 204, 755 [1925]; A. **441**, 217 [1925].

⁴⁾ Für die Überlassung der Diamino-anthrachinone und mehrerer Polyoxy-anthrachinone sei auch an dieser Stelle der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werke Leverkusen und Höchst, der allerbeste Dank ausgesprochen.

⁵⁾ Beilstein VII, 266 (4. Aufl.).

mit 19.68% Stickstoff gewinnen. Bei diesem Präparat scheint es sich um eine aus gleichen Teilen Diazid und Dianthranil bestehende Mischung zu handeln, welche 20.3% Stickstoff enthalten müßte. Rascher geht die Umwandlung in Dianthranil vor sich, bei längerem Lagern oder beim Behandeln mit kochendem Wasser, am schnellsten beim Umkrystallisieren aus Xylol oder Pyridin. Das 1,8-Diazid (I) ist am beständigsten.



Durch schnelles Arbeiten bei tiefer Temperatur gelingt es, ein 1,8-Diazid mit dem recht befriedigenden Stickstoffgehalt von 26.24% zu erhalten. Ein solches Präparat gibt weiter allmählich Stickstoff ab. Nach 24 Std. ist der Stickstoffgehalt auf 24.63% zurückgegangen, und läßt man noch länger stehen, so sinkt er auf 21.53% = 4 Atomen Stickstoff. Ein weiterer Stickstoff-Verlust tritt jetzt nicht mehr ein. Zu dem gleichen konstant bleibenden Stickstoffgehalt gelangt man auch durch Behandeln des Diazids mit siedendem Wasser oder durch Umkrystallisieren. Es zeigt sich nun, daß in der beständigen neuen Verbindung das 1-Anthranilo-anthraquinon-8-azid (II) vorliegt⁶⁾. Seine unsymmetrische Konstitution verlangt die Anwesenheit einer unveränderten Azidgruppe. Ihre Gegenwart läßt sich beweisen, wenn das Anthranilo-azid mit konz. Schwefelsäure zersetzt wird. Dabei werden genau zwei Atome Stickstoff entbunden, und diese können nur dem Azidrest entstammen. Die Anwesenheit der Azidgruppe folgt auch daraus, daß die Verbindung mit Triphenylphosphin⁷⁾ reagiert, während die Anthranile dies nicht vermögen.

Die Auffindung des Anthranilo-azids zeigt im Gegensatz zur Unbeständigkeit der α -Azide, daß der Rest der Stickstoffwasserstoffsäure auch die α -Stellung des Anthrachinon-Kerns unbehindert einnehmen kann, wenn nur die Restvalenzen der benachbarten Carbonylgruppe abgesättigt sind, wie es ja im 1,8-Anthranilo-azid der Fall ist. Nachdem zwischen der einen α -Azidgruppe und der Carbonylgruppe nach Abbau des N_3 -Komplexes und Absättigung der dann am Stickstoff verbleibenden Valenzbeträge durch die Restaffinitäten des Carbonyl-Sauerstoffes eine Art Ausgleich eingetreten ist, bleiben nun der Carbonylgruppe keine Affinitätsbeträge mehr übrig für den Angriff auf die zweite α -Azidgruppe. Daher ist diese letztere nunmehr vollkommen beständig wie in den β -Aziden.

Von den theoretisch möglichen drei Anthrachinon- β -diaziden kam nur das Anthrachinon-2,6-diazid zur Untersuchung. Es entspricht in seinem Charakter durchaus den schon früher beschriebenen Phenanthrenchinon-diaziden⁸⁾, krystallisiert gut und ist vollkommen beständig. Hier wie dort besetzen die Azidreste die Kerne an solchen Stellen, die nicht mehr

⁶⁾ Für die Anthranil-Konstitution haben wir uns der von E. Bamberger vertretenen, der tricyclischen Indazol-Form entsprechenden Isoxazol-Formulierung angeschlossen; siehe Meyer-Jacobson, II. Bd., 3. Tl., S. 514 [1920].

⁷⁾ H. Staudinger und E. Hauser, Helv. chim. Acta 2, 608 [1919], 4, 861 [1921].

⁸⁾ K. Brass und G. Nickel, B. 58, 204 [1925].

unter dem Einfluß der Restvalenzen der Carbonylgruppen stehen. Es reagiert leicht mit 2 Mol. Triphenylphosphin zu dem schön krystallisierenden Anthrachinon-2.6-di-triphenyl-phosphin-imin. Dagegen waren weder die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid⁹⁾ auf die Toluol-Lösung des Diazids, die zu einem 2.6-Bis-benzol-diazoamino-anthrachinon hätte führen müssen, jedoch unverändertes Diazid zurück ergab, noch der Ringschluß zu einem Bis-triazol-anthrachinon mit Hilfe von Acetessigest¹⁰⁾ zu verwicklichen. Es war auch nicht möglich, durch Einwirkung von Natriumalkoholat¹¹⁾ auf Anthrachinon-2.6-diazid ein 2.6-Bis-triazol-anthrachinon zu synthetisieren.

Saure Zersetzung der Anthrachinon-diazide bzw. -dianthranile.

In Analogie zu den früher untersuchten Zersetzungsvorgängen der Azide war als Hauptprodukt der sauren Zersetzung von 1.4-Dianthranil das noch unbekanntes 1.4-Diamino-hystazarin und als Nebenprodukt 1.4-Diamino-anthrachinon erwartet worden. Die Reaktion ist aber in anderer Richtung verlaufen. Infolge der Stabilität des Anthranil-Ringes mußte zur vollständigen Umwandlung konz. Schwefelsäure angewendet und die Temperatur bis 200⁰ gesteigert werden. Diese scharfen Bedingungen sind es, die den Verlauf der Anthranil-Aufspaltung beeinflussen.

Wenn man das rohe Zersetzungsprodukt oxydiert, so kann man durch den Nachweis von Phthalsäure zunächst feststellen, daß die Reaktion sich auf einen Kern beschränkt hat. Die Zerlegung des Zersetzungsproduktes mit 2-proz. Kalilauge ergab dann weiter, daß es etwa zur Hälfte aus 1-Amino-4-oxy-anthrachinon, zur andern Hälfte aus mit hochmolekularen Produkten verunreinigtem 1.4-Diamino-anthrachinon besteht.

Aus der Bildung von Diamino-anthrachinon darf man schließen, daß, so wie bei der Azid-Zersetzung, auch bei der Anthranil-Zersetzung intermediär ein Radikal auftritt. Dieses dehydriert weitere Reaktions-Teilnehmer und gibt so die Veranlassung zur Bildung des Diamins. Die festgestellten hochmolekularen Produkte sind ohne Zweifel auch hier als Dehydrierungsprodukte aufzufassen.

Dagegen bleibt unklar, auf welchem Wege sich 1-Amino-4-oxy-anthrachinon gebildet hat. Hydrolyse von schon gebildetem 1.4-Diamino-anthrachinon kommt jedenfalls hierfür nicht in Frage, denn das letztere verändert sich nicht, wenn es in konz. Schwefelsäure auf 200⁰ erhitzt wird. Vielleicht aber besteht eine Beziehung zwischen dem Auftreten des Amino-oxy-anthrachinons und einer bei der Zersetzung des 1.4-Dianthranils bei 180⁰ stets beobachteten Gasentwicklung (Stickstoff-Entwicklung?), die darauf hindeuten scheint, daß aus dem Molekül eines Reaktions-Teilnehmers Stickstoff herausgebrochen wurde.

Man ersieht, daß die Verhältnisse hier wesentlich verwickelter liegen als bei dem Monoazid. Der Grund dafür ist aber nicht allein in den zufolge der Anthranil-Struktur erforderlichen energischeren Zersetzungs-Bedingungen, sondern offenbar auch darin zu suchen, daß die komplizierten Reaktions-Vorgänge auf einen Kern des Anthrachinons beschränkt, vielleicht also sterisch behindert sind.

⁹⁾ O. Dimroth, B. **36**, 909 [1903].

¹⁰⁾ O. Dimroth, B. **35**, 1032 [1902].

¹¹⁾ A. Bertho, B. **58**, 859 [1925].

In der 1.5-Reihe wurde der sauren Zersetzung frisch dargestelltes Diazid, also ein Produkt unterworfen, das zum größten Teil noch aus 1.5-Diazid bestand. Dabei konnte man nach Früherem erwarten, daß etwa 80% Amino-oxy-Verbindung und etwa 10% Amin entstehen würden. Dies war auch zum Teil der Fall, denn es entstanden rund 90% 4.8-Diamino-anthrarufin. Aus den unlöslichen Rückständen aber, die vermutlich hochmolekularen Charakter besitzen, konnte etwa regeneriertes 1.5-Diamino-anthrachinon nicht isoliert werden. Die Zerlegung des Zersetzungsproduktes mit Hilfe von Alkali kann infolge der Schwerlöslichkeit von Diamino-anthrarufin in Alkali nicht angewendet werden. Dagegen hat die acetylierende Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes hier zum Ziele geführt.

Zu dem gleichen Ergebnis führte die saure Zersetzung von Anthrachinon-1.8-diazid: 90% des Zersetzungsproduktes erwiesen sich als 4.5-Diamino-chrysazin. Der Rest sind wieder hochmolekulare, unlösliche Substanzen. Rückbildung von 1.8-Diamin ist auch hier nicht beobachtet worden. Die Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes mit Hilfe von Alkali war unmöglich, weil einerseits Diamino-chrysazin beim Behandeln mit Alkali in der Wärme Ammoniak abspaltet und andererseits in Alkali nicht genügend löslich ist. Deshalb kam auch hier die acetylierende Aufarbeitung zur Anwendung.

In der 2.6-Reihe stand ein reines, einwandfreies Diazid zur Verfügung, für dessen Zersetzung die Ergebnisse maßgebend sein konnten, zu denen die Zersetzung von Anthrachinon-2-azid¹²⁾ geführt hatte. Dort konnte das Zersetzungsprodukt zerlegt werden in 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (73%), Amino-chinizarin (7%), 2-Amino-anthrachinon (10%) und hochmolekulare Dehydrierungsprodukte (10%). Deshalb waren 2.6-Diamino-anthrarufin, das den Hauptbestandteil des Zersetzungsproduktes ausmachen mußte, und weiterhin 2.6-Diamino-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon und 2.6-Diamino-anthrachinon neben hochmolekularen Nebenprodukten erwartet worden.

Die Untersuchung des Zersetzungsproduktes aber, die sich überaus schwierig gestaltete und auf einen unübersichtlichen Verlauf der Zersetzung hindeutete, konnte das erwartete Resultat bis jetzt nicht bestätigen. Es gelang schließlich, durch abwechselndes Umlösen des Rohproduktes aus Schwefelsäure und Nitro-benzol daraus lediglich 2.6-Diamino-anthrarufin zu isolieren.

Beschreibung der Versuche.

Anthrachinon-1.4-diazid bzw. Anthrachinon-1.4-dianthranil.

Zur Verfügung stand 1.4-Diamino-anthrachinon¹³⁾ vom Schmp. 268°. Wegen der geringeren Beständigkeit seines Bis-diazoniumsulfates diazotiert man es am besten in konz. Salzsäure¹⁴⁾. Die filtrierte Bis-diazonium-Lösung versetzt man mit Eisstücken und unter Rühren mit einer Lösung von Brom in gesättigter Bromkalium-Lösung so lange, bis nichts mehr ausfällt. Das gelbe Perbromid spaltet noch in feuchtem Zustand auf der Nutsche Brom ab. Zur Analyse wurde es mit Eiswasser, eisgekühltem Alkohol und eisgekühltem Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

¹²⁾ K. Brass und O. Ziegler, loc. cit.

¹³⁾ E. Noeltling und W. Wortmann, B. **39**, 642 [1906]; *Frdl.*, Teerfarb.-Fabrikat. **6**, 298.

¹⁴⁾ A. Schaarschmidt, B. **49**, 2681 [1916].

0.2565 g Sbst.: 0.2734 g AgBr. — 0.2154 g Sbst.: 0.2442 g AgBr. — 0.3266 g Sbst.: 0.3929 g AgBr.

$C_{14}H_6O_3N_4Br_6$. Ber. Br 64.6. Gef. Br 45.36, 48.24, 51.20.

Das aus 10 g Diamin frisch gewonnene Perbromid wird mit Eisstücken gemischt und mit wäßrigem 10-proz. Ammoniak unter Eiskühlung so lange versetzt, bis das gelbe Perbromid in rotbraunes Azid umgewandelt ist. Trotz stärkster Kühlung tritt nach beendigter Umsetzung eine ununterbrochene Entwicklung feiner Gasblasen auf, die ihren Ursprung in dem den Bodenkörper bildenden Diazid hat. Ausbeute 10.2 g. Das braune Rohprodukt, rasch analysiert, enthält 14.6% Stickstoff. Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus Xylol kommt man zu reinem Dianthranil.

0.1980 g Sbst.: 20.8 ccm N (23°, 730 mm). — $C_{14}H_6O_2N_2$. Ber. N 11.97. Gef. N 11.64.

Verpuffung tritt weder beim trocknen Erhitzen noch beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure ein. Die schwefelsaure Lösung fluoresciert gelbgrün. Mit Triphenylphosphin tritt das Anthranil nicht in Reaktion. Es entspricht in allen übrigen Eigenschaften den in der Literatur enthaltenen Angaben.

Zersetzung des Anthrachinon-1.4-dianthranils: 10 g trocknes, rohes 1.4-Dianthranil werden in 200 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Schon bei Zimmer-Temperatur tritt Gasentwicklung auf, da ja immer noch etwas Diazid vorhanden ist. Steigert man die Temperatur, so tritt bei 180° noch einmal Gasentwicklung auf; gleichzeitig vertieft sich die Farbe, und die Fluorescenz verschwindet zum Zeichen, daß nunmehr alles Dianthranil zerlegt ist. Die Temperatur beträgt jetzt 200°. Die schwefelsaure Lösung gießt man in 10 l Wasser und filtriert das carminrote Zersetzungsprodukt. Das rote Filtrat, mit Ammoniak fast neutralisiert, ergibt noch eine weitere kleine Menge Zersetzungsprodukt. Beide Rückstände, gut gewaschen, ergaben vereint 9.5 g = 95% Rohausbeute. Oxydiert man das rohe Zersetzungsprodukt mit Kaliumbichromat, so erhält man Phthalsäure vom Schmp. 204°. Der Schmelzrückstand schmolz bei 128°, mit reinem Phthalsäure-anhydrid gemischt ebenfalls bei 128°.

Zerlegung des Zersetzungsproduktes: Das Zersetzungsprodukt (9.5 g) wird in siedender 2-proz. Kalilauge mehrmals extrahiert. Seine Bestandteile spalten bei längerem Kochen mit verd. Alkali nur spurenweise Ammoniak ab. Da das 1.4-Diamino-anthrachinon in heißem Wasser etwas löslich ist, muß vor jedesmaligem Filtrieren gekühlt werden. Die Trennung der zwei Hauptbestandteile des Zersetzungsproduktes ist außerordentlich langwierig, weil sowohl die alkalischen Flüssigkeiten als auch die hochdispersen Niederschläge nur sehr schwer filtrieren, und weil es zahlloser Extraktionen bedarf, bis endlich nichts mehr vom Alkali aufgenommen wird. Eine andere Art der Trennung kommt nicht in Frage.

a) Der in Alkali lösliche Teil: Das alkalische Filtrat säuert man an, filtriert die Abscheidung und wäscht säure-frei. Ausbeute 5.0 g (50%). Man zieht das alkali-lösliche Produkt mit Eisessig aus. Der auch in Nitro-benzol unlösliche Rückstand beträgt 0.4 g. Das aus Eisessig mit Wasser gefällte Produkt krystallisiert man aus Pyridin und dann aus Eisessig um. So erhält man reines 1-Amino-4-oxy-anthrachinon¹⁵⁾ vom Schmp. 208° in grün schimmernden Nadeln.

0.1942 g Sbst.: 9.75 ccm N (15°, 735 mm). — $C_{14}H_9O_3N$. Ber. N 5.8. Gef. N 5.75.

¹⁵⁾ R. E. Schmidt und L. Gattermann, B. **29**, 2943 [1896]; L. Gattermann, A. **393**, 162 [1912]; L. Wacker, B. **35**, 3923 [1902]; F. Ullmann und A. Conzetti, B. **53**, 834 [1920]; K. Brass und O. Ziegler, B. **58**, 763 [1925].

Acetylierung führte zu 1-Acetamino-4-acetoxy-anthrachinon, das aus Eisessig in roten Nadeln vom Schmp. 194⁰¹⁶⁾ krystallisiert. Druck-Hydrolyse mit 20-proz. Salzsäure und Umkrystallisieren des Hydrolysen-Produktes aus Eisessig gab Chinizarin in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 194⁰. Schmelzpunkt seiner Mischung mit reinem Chinizarin ebenfalls 194⁰.

b) Der in Alkali unlösliche Teil: Er beträgt 3.2 g und wird aus konz. Schwefelsäure umgefällt und mehrmals aus Alkohol unkrystallisiert. Der in Alkohol unlösliche Rückstand (0.45 g) ist auch in Nitro-benzol unlöslich. Aus Alkohol dunkelviolette Nadeln von 1.4-Diamino-anthrachinon¹⁷⁾ vom Schmp. 268⁰.

0.1662 g Sbst.: 17.4 ccm N (19⁰, 725 mm). — C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. N 11.76. Gef. N 11.67.

Beim Acetylieren gewinnt man bronzierende, rote Nadeln von 1.4-Diacetyl-diamino-anthrachinon¹⁷⁾ vom Schmp. 270—271⁰. Die Mischung mit aus einwandfreiem 1.4-Diamino-anthrachinon erhaltener Diacetylverbindung schmolz bei 270⁰. Druck-Hydrolyse gab Chinizarin, das aus Alkohol in braunroten Nadeln vom Schmp. 193⁰ krystallisierte. Schmp. der Mischung mit reinem Chinizarin 194⁰, mit aus 1.4-Amino-oxo-anthrachinon gewonnenem Chinizarin 193⁰.

Anthrachinon-1.5-diazid bzw. Anthrachinon-1.5-dianthranil.

10 g 1.5-Diamino-anthrachinon¹⁸⁾ werden nach den bekannten Methoden¹⁹⁾ in konz. Schwefelsäure mit Nitrosyl-schwefelsäure diazotiert. Die Bis-diazonium-Lösung wird, wie beim 1.4-Diazid und auch früher geschildert, auf 1.5-Diazid verarbeitet. Letzteres filtriert man rasch durch eine eisgekühlte Nutsche und wäscht mit Eiswasser. Das rotbraune Diazid wird in noch feuchtem Zustande sofort weiter verarbeitet.

Trocknet man es auf Ton, so geht es allmählich in Anthrachinon-1.5-dianthranil über. Ausbeute 10.2 g. Gibt man einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu frisch hergestelltem Rohprodukt, so tritt heftige Verpuffung ein, weil der größte Teil noch Diazid ist. Ein älteres oder ein aus Xylol umkrystallisiertes Produkt gibt diese Reaktion nicht mehr, da es bereits in Dianthranil übergegangen ist. Bei längerem Stehen nimmt es ebenfalls den für Dianthranil charakteristischen grünen Oberflächenglanz an.

Analysen des Rohproduktes ergaben schwankende Werte je nach dem Alter der Präparate. So führte ein über Nacht aufbewahrtes Produkt zu folgenden Werten: 0.2316 g Sbst.: 41.4 ccm N (25⁰, 728 mm). Gef. N 19.68.

Ein anderes Produkt ergab 18.79 und ein aus Alkohol umkrystallisiertes 17.0% Stickstoff. Eine Analyse des aus Xylol umkrystallisierten, grünschimmernden, lichtempfindlichen Dianthranils ergab:

0.1971 g Sbst.: 21.2 ccm N (19⁰, 724 mm). — C₁₄H₆O₂N₂. Ber. N 11.97. Gef. N 11.71.

Die übrigen Eigenschaften sind die gleichen wie sie aus der Literatur bekannt sind; mit Triphenylphosphin tritt keine Reaktion ein.

Zersetzung des Anthrachinon-1.5-diazids: Das aus 10 g 1.5-Diamino-anthrachinon gewonnene, noch feuchte Diazid wird in 200 ccm 90-proz. Schwefelsäure unter kräftigem Rühren eingetragen. Die Stickstoff-

¹⁶⁾ K. Brass und O. Ziegler, loc. cit. (dort irrtümlich 183⁰ angegeben).

¹⁷⁾ E. Noelting und W. Wortmann, loc. cit.

¹⁸⁾ Beilstein III, 414 (3. Aufl.); III*, 297 (3. Aufl.); H. Römer, B. **16**, 366 [1883].

¹⁹⁾ A. Schaarschmidt, loc. cit.; L. Benda, Journ. prakt. Chem. [2] **95**, 76 [1917]; L. Gattermann, A. **393**, 149 [1912]; K. Brass, E. Ferber und J. Stadler, B. **57**, 124 [1924].

Entwicklung ist sehr heftig. Man steigert die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem kochenden Wasserbade. Nach dem Abkühlen gießt man in 15 l Eiswasser, läßt absetzen und saugt ab. Beim Waschen mit heißem Wasser wird der braunrote Niederschlag infolge Hydrolyse des vorhandenen Sulfates violett. Neutralisiert man sein schwach rotes Filtrat, so erfolgt nur eine geringe Fällung. Ausbeute 11.0 g (97% d. Th.). Das Zersetzungsprodukt spaltet beim Kochen mit Alkali etwas Ammoniak ab, dessen Nachweis nur mit Nessler's Reagens gelingt.

Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes: 10 g werden mit viel Eisessig erschöpfend ausgezogen. Rückstand (0.6 g) in Nitro-benzol unlöslich. Nun wird der größte Teil des Eisessigs abdestilliert. Zu der blauen Eisessig-Lösung fügt man 80 ccm Essigsäure-anhydrid und kocht auf. Beim Ein-gießen in Wasser fällt die Acetylverbindung als roter Niederschlag aus. Ausbeute 11.8 g (90% d. Th.).

4.8-Diacetyl-diamino-anthrarufin²⁰⁾: Das Rohprodukt ist vollkommen und unverändert in 2-proz. Alkali löslich. Zwecks Reinigung krystallisiert man aus Eisessig und weiter 2-mal aus Xylol oder Chloroform um. Braune, glänzende, büschelförmig angeordnete Nadeln. Schmelzpunkt über 270°. Die fluoreszierende Xylol-Lösung ist rosarot, die ebenfalls, aber stärker fluoreszierende Chloroform-Lösung ist blaurot. In kaltem Alkali nur sehr schwer violettrot löslich. Nach kurzem Stehen scheidet die alkalische Lösung ein rotviolettetes Alkalisalz ab. Bei längerem Kochen mit 10-proz. Alkali tritt Verseifung ein, was durch siedende verd. Schwefelsäure nicht erreicht wird. In konz. Schwefelsäure braunrot löslich; vollständige Verseifung erst bei 100°. 0.1680 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 723 mm). — $C_{18}H_{14}O_6N_2$. Ber. N 7.90. Gef. N 7.96.

4.8-Diamino-anthrarufin²¹⁾: 2.5 g reines Diacetyl-diamino-anthrarufin werden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure bei 120° verseift. Umkrystallisieren aus Nitro-benzol führt zu messingglänzenden, violetten Nadeln. In kaltem konz. Alkali schwer löslich mit rein blauer Farbe, in verd. Alkali oder in kochendem Wasser unlöslich, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Nitro-benzol und Pyridin. Die Farbe aller dieser Lösungen ist blau in der Aufsicht, rotstichig blau in der Durchsicht. Die reine Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure rein gelb. Borsäure ändert die Farbe über rot nach blau. Das Verhalten gegenüber Essigsäure-anhydrid und Bor-essigsäure-anhydrid hat O. Dimroth²⁰⁾ schon beschrieben.

0.2162 g Sbst.: 0.4923 g CO_2 , 0.0725 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 62.20, H 3.73. Gef. C 62.10, H 3.75.

Durch Hydrolyse des Diamino-anthrarufins gelangten wir zu demselben 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon²²⁾ wie es durch Hydrolyse von Diamino-chryszin erhalten wurde (s. S. 991). Die Identität des stickstoff-freien krystallisierten Hydrolysen-Produktes mit dem reinen 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon²³⁾ ergab sich aus seinem Verhalten gegenüber Alkali und Schwefelsäure bzw. Borsäure.

Anthrachinon-1.8-diazid (I).

0.5 g krystallisiertes 1.8-Diamin²⁴⁾ werden in üblicher Weise diazotiert und aus der Lösung des Bis-diazoniumsulfates das Perbromid wie früher

²⁰⁾ O. Dimroth, A. 446, 113 [1926].

²¹⁾ R. F. Schmidt und L. Gattermann, loc. cit.; Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. 5, 255; Beilstein III, 306 (3. Aufl.).

²²⁾ Literatur siehe später.

²³⁾ Präparat von Leverkusen.

²⁴⁾ Beilstein III, 297 (3. Aufl.); E. Noelting und W. Wortmann, loc. cit.

gefällt. Letzteres wird unter Licht-Ausschluß (braunes Glas) und bei starker Kühlung (Eis-Kochsalz) mit gut gekühltem Ammoniak in das 1.8-Diazid umgewandelt. Abfiltriert wird durch eine vorgekühlte Nutsche. Zuerst wird mit Wasser von 0° so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos hindurchläuft. Hierauf wäscht man mit Alkohol und schließlich mit Äther von $-3\frac{1}{2}^{\circ}$. Die Temperatur der Äther-Lösung auf der Nutsche betrug am Schluß -0.25° . Durch Absaugen und Waschen des Diazids verstrichen 20 Min. Es wurde dann im evakuierten Exsiccator, der in der Kälte stand, getrocknet, was etwa 1 Stde. währte. Jetzt wurde das Präparat sofort analysiert und ergab den höchsten Stickstoffgehalt, der ermittelt werden konnte. Von der Bildung des Azids bis zur Einfüllung ins Rohr waren etwa 2 Stdn. verstrichen.

0.2138 g Sbst.: 50.1 ccm N (23° , 738 mm). — $C_{14}H_6O_2N_6$. Ber. N 28.97. Gef. N 26.24.

Das frisch hergestellte Diazid ist braun und löst sich in eiskalter konz. Schwefelsäure rot. Mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur betropft oder beim trocknen Erhitzen im Reagenrohr verpufft es unter Feuer-Erscheinung. Durch Vermischen einer Lösung von Triphenylphosphin in Toluol mit einer verd. Toluol-Lösung von frischem Diazid tritt Rotfärbung und Fluorescenz der Lösung ein, die sich beim Erwärmen verstärken. Nach längerem Stehen krystallisieren Nadeln aus. Es dürfte sich um Anthrachinon-1.8-di-triphenyl-phosphin-imin handeln. Wird 1.8-Diazid erst nach längerem Stehen analysiert, so ist der Stickstoffgehalt zurückgegangen:

Nach 24 Stdn.: 0.1413 g Sbst.: 31.7 ccm N (22° , 721 mm). — Gef. N 24.63.

Nach 3 Tagen: 0.2529 g Sbst.: 48.6 ccm N (20° , 731 mm). — Gef. N 21.53.

1-Anthranilo-anthrachinon-8-azid (II).

Schon die letzte Analyse des Diazids deutet auf dieses Produkt hin, und zum gleichen Produkt kommt man auch durch Behandlung mit kochendem Wasser oder Umkrystallisieren des Diazids. Aus Toluol erhält man ein hellbraunes, krystallines 1-Anthranilo-anthrachinon-8-azid.

0.2036 g Sbst.: 38.7 ccm N (23° , 729 mm). — 0.2472 g Sbst.: 46.2 ccm N (22° , 736 mm).

$C_{14}H_6O_2N_4$. Ber. N 21.37. Gef. N 21.02, 20.95.

Es löst sich in konz. Schwefelsäure unter ruhiger Stickstoff-Entwicklung mit rotbrauner Farbe.

Nach der H. Mehnerschen Methode²⁵⁾ wurden die abspaltbaren 2 Atome Stickstoff bestimmt. Als Zersetzungsgefäß diente ein 3 cm weites und 12 cm hohes, unten zugeschmolzenes Rohr. Das kurze Ansatzrohr des Tropftrichters wird mit verd. Schwefelsäure gefüllt, während man in den Tropftrichter selbst konz. Schwefelsäure gibt.

0.1302 g Sbst.: 12.2 ccm Zersetzungsgas (20° , 745 mm). — 0.1918 g Sbst.: 18.0 ccm Zersetzungsgas (20° , 745 mm).

$C_{14}H_6O_2N_4$. Ber. N 10.68 (= 2 Atome N). Gef. N 10.70, 10.72.

Mischt man die Toluol-Lösungen von Anthranilo-azid und von Triphenylphosphin, so gibt sich eingetretene Reaktion durch Rotfärbung und Fluorescenz kund. Nach längerem Stehen krystallisieren büschelförmig angeordnete, bis zu 1 cm lange, rote Nadeln von Anthranilo-anthrachinon-triphenyl-phosphin-imin aus.

²⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 305 [1901]; K. Brass und G. Nickel, A. **441**, 226 [1925].

Zersetzung des Anthrachinon-1.8-diazids: 20 g frisch hergestelltes, feuchtes Diazid trägt man in 500 ccm 85-proz. Schwefelsäure langsam unter Rühren ein. Es geht unter starker Stickstoff-Entwicklung mit rosa Farbe in Lösung. Die Farbe schlägt aber sofort in braungelb um. Auf dem Wasserbade hält man die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50°, kühlt dann ab und gießt in 15 l Wasser, wobei vorwiegend Diamino-chryszin, zum Teil als Sulfat, ausfällt. Nach dem Absaugen wird mit heißem Wasser säure-frei gewaschen. Infolge Hydrolyse des Sulfats geht die braunrote Farbe in violett-blau über. Ausbeute 20.8 g = 92% der Theorie.

Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes: 2 g Stbst. werden mit 50 ccm siedendem Essigsäure-anhydrid 10 Min. behandelt. Die Lösung wird von 0.2 g Rückstand abfiltriert und in Wasser gegossen. Rohprodukt 2.1 g (80% d. Th., bezogen auf Diamino-dioxy-anthrachinon). Das so erhaltene 4.5-Diacetyl-diamino-chryszin wird einmal aus Xylol und dann aus einer Mischung gleicher Teile Eisessig und Essigsäure-anhydrid zu prächtigen, grünglänzenden Nadeln umkrystallisiert. Sie lösen sich leicht mit roter Farbe in 1-proz. Alkali. Beim Stehenlassen der alkalischen Lösung fällt ein blaues Alkalisalz aus. Verseifung tritt weder mit konz. Alkali, noch mit verd. Säure in der Wärme ein. Mit konz. Schwefelsäure läßt es sich bei 80° verseifen.

Die Verseifung wurde mit Phosphorsäure quantitativ ausgeführt: 0.1920, 0.2032 g Stbst.: 0.0654, 0.0684 g Essigsäure.

$C_{14}H_8O_4N_2$ (CO.CH₃)₂. Ber. CO.CH₃ 24.29. Gef. CO.CH₃ 24.42, 24.13.
0.2064 g Stbst.: 14.6 ccm N (20°, 734 mm). — $C_{18}H_{14}O_6N_2$. Ber. N 7.90. Gef. N 7.95.

4.5-Diamino-chryszin²⁶⁾: 2.5 g krystallisierte Diacetylverbindung werden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure bei 80° verseift. Durch Eingießen in Wasser fällt das Diamino-chryszin-Sulfat aus, das durch heißes Wasser beim Waschen hydrolysiert wird. Aus der fluorescierenden Xylol-Lösung krystallisiert Diamino-chryszin in blauen Nadelbüscheln aus. Es löst sich schwer in organischen Lösungsmitteln. In Alkali ist es schwer löslich mit blauer Farbe. In konz. Schwefelsäure löst es sich orangegegelb; auf Zusatz von Borsäure wird die Lösung hellrot und fluorescierend. Übergießt man es mit einer Eisessig-Lösung von Pyroboracetat, so wird diese rein blau, beim Erwärmen tiefblau. Man kann zum reinen Diamino-chryszin auch durch Sublimation des Zersetzungsproduktes bei 280—300° kommen, aber mit einer Ausbeute von nur 30%.

0.1993 g Stbst.: 0.4543 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 62.20, H 3.73. Gef. C 62.16, H 3.84.

Druck-Hydrolyse bei 180° führt zu 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon²⁷⁾. Aus der roten, fluorescierenden Eisessig-Lösung krystallisiert es in grünglänzenden Nadeln aus.

0.1180 g Stbst.: 0.2668 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

$C_{14}H_8O_6$. Ber. C 61.72, H 2.96. Gef. C 61.67, H 3.11.

Die schwefelsaure Lösung ist im durchfallenden Lichte rötlich-blau und zeigt schwache, rote Fluoreszenz. Auf Zusatz von Borsäure keine Änderung. Essigsäure-anhydrid löst schwer in der Kälte mit roter Farbe und Fluoreszenz.

²⁶⁾ Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. 5, 245; Beilstein III*, 308 (3. Aufl.).

²⁷⁾ Beilstein VIII, 548 (4. Aufl.); Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. 6, 335; O. Fischer und H. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] 86, 299 [1912]; M. Frey, B. 45, 1361 [1912].

Eine Lösung von Pyroboracetat in Essigsäure-anhydrid löst in der Kälte schwer mit blauer Farbe und rötlicher Fluoreszenz, beim Erwärmen tief violettrot.

Ein durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhaltenes gelbes, kristallisiertes Acetylprodukt schmolz bei 253°. Der Schmelzpunkt seiner Mischung mit der ebenso hergestellten gelben Acetylverbindung des Vergleichspräparates (Leverkusen; Schmp. 253—254°) lag bei 255°. Es liegt unzweifelhaft das von O. Fischer und H. Ziegler (loc. cit.) beschriebene Tetraacetylderivat vor, von dem angegeben wird, daß es sich bei ca. 250° zersetzt.

Anthrachinon-2.6-diazid.

Die Darstellung des Diazids geschieht so wie es beim Anthrachinon-1.5-diazid beschrieben wurde. Aus 10 g kristallisiertem 2.6-Diamino-anthrachinon²⁸⁾ erhält man durchschnittlich 11.6 g (96%) an rohem, hellockerfarbigem Diazid. Aus Toluol oder Eisessig umkristallisiert, bildet es hellbraune, licht-empfindliche Krystalschuppen. Bei schnellem Erhitzen verpufft es bei 202°. Beim Erhitzen im Reagenzrohr, ebenso beim Zugeben eines Tropfens konz. Schwefelsäure zu viel Azid tritt heftige, explosions-artige Verpuffung unter Feuer-Erscheinung ein. Übergießt man es im Reagenzrohr vorsichtig mit konz. Schwefelsäure, so löst es sich vor Beginn der Zersetzung mit blutroter Farbe. Beim Kochen mit Wasser oder verd. Säure bleibt es unverändert. Beim Versetzen einer kalt gesättigten Toluol-Lösung mit Zinn(IV)-chlorid ist keinerlei Einwirkung, auch nicht in der Wärme, beobachtet worden.

0.2306 g Sbst.: 61.25 ccm N (20°, 715 mm). — 0.1518 g Sbst.: 40.65 ccm N (24°, 714 mm).

$C_{14}H_6O_2N_6$. Ber. N 28.97. Gef. N 28.92, 28.92.

Anthrachinon-2.6-di-triphenyl-phosphin-imin: Löst man 0.2 g kristallisiertes Anthrachinon-2.6-diazid in Toluol und gibt zu dieser Lösung 0.4 g Triphenylphosphin ebenfalls in wenig Toluol, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion ein. Beim Stehen des gelbroten, fluoreszierenden, erwärmten Lösungsgemisches ist deutliche Stickstoff-Entwicklung bemerkbar. Nun wird noch einige Zeit gekocht. Nach kurzem Stehen kristallisieren gelbrote, glänzende Kristalle aus. Das Produkt ist in heißem Benzol, Toluol, Xylol unlöslich. Aus Chloroform kristallisiert es auf Zugabe von Alkohol oder Äther in dicken, gelbroten Prismen aus. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe. Schmp. über 280°.

0.2031 g Sbst.: 0.5878 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 7.35 ccm N (24°, 714 mm).

$C_{50}H_{36}O_2N_2P_2$. Ber. C 79.11, H 4.78, N 3.69. Gef. C 78.93, H 4.77, N 3.91.

Zersetzung des 2.6-Diazids: 10 g Diazid werden in 100 ccm 85-proz. Schwefelsäure langsam unter Rühren eingetragen. Mit roter Farbe geht es in Lösung, die aber alsbald in gelbbraun umschlägt. Bei 70° tritt stärkere Stickstoff-Entwicklung auf. Man geht auf 120° und läßt einige Zeit bei dieser Temperatur, dann kühlt man ab, gießt in 10 l Wasser und filtriert. Ausbeute 4.8 g. Das rote Filtrat wird mit Ammoniak fast neutralisiert und ergibt weitere 1.5 g Diamino-dioxy-anthrachinon (67%).

Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes: Die vereinigten Niederschläge wurden aus Alkohol umgefällt. Auch durch mehrmaliges Umlösen des Umgefällten aus Nitro-benzol kommt man nicht zu einem reinen Prä-

²⁸⁾ Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. 6, 305.

parat. Zur weiteren Reinigung wird das aus Nitro-benzol umgelöste Produkt aus konz. Schwefelsäure nochmals umgefällt. Das letzte, aus konz. Schwefelsäure umgefällte und gut gewaschene Produkt wird in noch feuchtem Zustande aus Alkohol umkrystallisiert. Die dunkelroten Nadeln von 2.6-Diamino-anthrarufin sind in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Auf Zugabe von Borsäure keine Änderung.

0.2093 g Sbst.: 0.4790 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 11.05 ccm N (19°, 724 mm).

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.20, H 3.73, N 10.37. Gef. C 62.42, H 3.95, N 10.42.

In Alkali löst sich 2.6-Diamino-anthrarufin mit himbeerroter Farbe. Nach kurzem Stehen oder Erwärmen fällt das rotbraune Alkalisalz aus. In Benzol, Xylol ist Diamino-anthrarufin schwer löslich. In Essigsäure-anhydrid in der Kälte löst es sich langsam gelbbraun, beim Erhitzen orangebraun. Eine kalte Essigsäure-anhydrid-Lösung von Pyroboracetat färbt sich violettrot und nach längerem Sieden gelbrot. Beim Abkühlen scheidet sich der rotbraune Boressigester des 2.6-Diacetyl-diamino-anthrarufins aus. Versetzt man die heiße, gelbe Xylol-Lösung von 2.6-Diamino-anthrarufin mit Zinn(IV)-chlorid, so färbt sie sich rotviolett und läßt ein braunes, krystallisiertes Zinn-komplexsalz ausfallen.

152. Kurt Brass und Paul Sommer: Über die Kondensation von Formaldehyd mit β -Oxy-naphthoesäure-arylid.

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

(Eingegangen am 9. März 1928.)

Theoretischer Teil.

Die ziemlich unbeständigen Naphtholat-Lösungen der sog. „Naphtol AS“-Färberei werden bekanntlich durch Zusatz von Formaldehyd haltbar gemacht, und die mit so stabilisierten Naphtholat-Lösungen auf der Baumwollfaser erzeugten Grundierungen erweisen sich als luft-beständig, während sie es nicht sind, wenn der Formaldehyd-Zusatz unterblieb. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, diese Wirkungsweise des Formaldehyds aufzuklären. An Versuchen zur Erklärung hat es nicht gefehlt¹⁾. Es wird im allgemeinen eine labile Additions-Verbindung angenommen, in der die phenolische Hydroxylgruppe einen stärker sauren Charakter besitzen soll als im Anilid selbst. Für eine solche Anlagerung des Formaldehyds an die Imino-Gruppe sind keine Beweise erbracht, und nur Analogie-Gründe sprechen für sie²⁾.

Beachtenswerter für die Klarstellung der Wirkungsweise des Formaldehyds sind ohne Zweifel die zahlreichen, lange bekannten Kondensationen

¹⁾ F. Mayer, Ztschr. angew. Chem. **36**, 550 [1923]; E. B. Higgens, Journ. Soc. Dyers Colourists **43**, 213 [1927]; C. **1927**, II 2355.

²⁾ F. Sachs, B. **31**, 3230 [1898]; Beilstein, I 564 (4. Aufl.); H. Schiff, A. **319**, 59 und 287 [1901]; s. auch H. Krause, B. **51**, 137, 1569 [1918]; siehe hierzu auch Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. **4**, 616, 617, Deutsch. Reichs-Pat. 84379 [1894] Höchst und Deutsch. Reichs-Pat. 88434 [1895] E. Froehlich.