

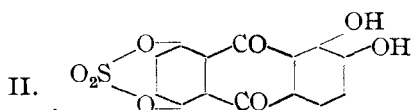
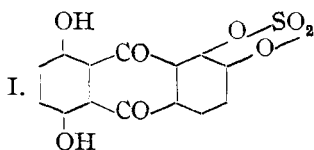
138. Gustav Heller, Erhard Mertz und Alfred Siller: Über oxydierende Nitrierung und Chinon-nitronsäuren.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univers. Leipzig.]

(Eingegangen am 16. Februar 1929.)

Es sind Tatsachen bekannt, die darauf hindeuten, daß die stark mit Sauerstoff beladenen Säuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, auf aromatische Substanzen noch in anderer Weise einwirken können, als durch einfache Sulfurierung und Nitrierung.

In der an Spezialreaktionen reichen Anthrachinon-Reihe ist eine Umsetzung bekannt, die man als oxydierende Sulfurierung bezeichnen kann. Es wurde zuerst durch das Dtsch. Reichs-Pat. 46654 der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik (R. Bohn) vom Jahre 1888 mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von stark rauchender Schwefelsäure auf Alizarin-Blau bei Zimmer-Temperatur höher hydroxylierte Verbindungen entstehen, die unter dem Namen Alizarin-Blaugrün und -Indigoblau in den Handel gekommen sind; von Graebe¹⁾, sowie Graebe und Philips²⁾ sind sie näher untersucht worden. Kurze Zeit nachher wurde die Reaktion auf Alizarin und andere Oxy-anthrachinone übertragen, und zwar gleichzeitig von Bohn und Graebe einerseits, sowie eingehend von Rob. E. Schmidt in den Farbenfabriken Bayer und Gattermann andererseits. Die Reaktionsvorgänge haben sich hier gut verfolgen lassen, und es hat sich gezeigt, daß beim Chinizarin unter der Einwirkung von 70- und höherproz. rauchender Schwefelsäure (Oleum) folgende Reaktion vor sich geht; es bildet sich zunächst ein neutraler Ester von der Konstitution I, mit Alkali erfolgt Lösung unter Bildung des sauren



Esters $-O.SO_3H$, und beim Erhitzen mit Säuren findet Verseifung unter Entstehung von Chinalizarin (1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon) statt. Nach Gattermann³⁾ entsteht bei der Behandlung von Alizarin mit 70-proz. Oleum ein mit dem obigen identisches Zwischenprodukt. Vielleicht bildet sich intermediär die Verbindung II, welche aber nicht beständig ist und in I übergeht.

Die Reaktion, bei der SO_2 entsteht, ist eine oxydierende Sulfurierung. Es wird Wasserstoff weggenommen und der Schwefelsäure-Rest $-O.SO_2.O-$ tritt mit den beiden Sauerstoffatomen in das Molekül ein. Daß auch Schwefelsäure allein oxydieren kann, nämlich bei höherer Temperatur, ist schon in dem ersten, vorhin angeführten Patent der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik erwähnt und auch von Graebe mitgeteilt worden; die Reaktion ist später durch verschiedene Patente, welche die Darstellung von höher hydroxylierten

¹⁾ B. **23**, 2739 [1890], **24**, 2297 [1891].

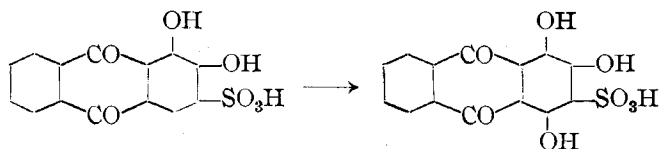
²⁾ A. **276**, 21 [1893].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **43**, 248 [1891].

Anthrachinon-Derivaten zum Gegenstand haben, bekannt geworden⁴⁾; man soll besonders mit Zusatz von Borsäure gute Erfolge erzielen, da diese die eintretenden Hydroxyle schützt.

Bei der katalytischen Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure greift demnach wahrscheinlich die Schwefelsäure mit den Sauerstoffatomen in einen Kern ein, worauf die Aufspaltung zu Phthalsäure erfolgt.

Bezüglich der oxydierenden Wirkung der Salpetersäure ist bekannt, daß sie Oxy-anthrachinone in bestimmten Fällen in der Art angreift, daß Sauerstoff unter Hydroxyl-Bildung in das Molekül eintritt, und zwar beim Alizarin, wenn die Stellung 3 substituiert ist. So ist in dem Dtsch. Reichs-Pat. 84774 mitgeteilt worden, daß Alizarin-sulfonsäure durch Nitriersäure in Purpurin-sulfonsäure übergeht:



Sehr gut läßt sich die Reaktion beim 3-Chlor-alizarin⁵⁾ verfolgen. Nitriert man die Substanz in Eisessig mit Salpetersäure, so wird in normaler Reaktion 4-Nitro-3-chlor-alizarin erhalten, welches durch Oxydation in Phthalsäure übergeht. Nitriert man aber in schwefelsaurer Lösung mit Nitriersäure, so erhält man 3-Chlor-purpurin.

Eine andere Wirkung der Salpetersäure ist ebenfalls beim Alizarin schon von Strecker beobachtet und von Brasch⁶⁾ näher untersucht worden. Bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Alizarin in der Kälte entsteht eine wasser-lösliche, als Pseudo-nitro-purpurin bezeichnete Substanz, welche sich leicht in Nitro-purpurin umlagern läßt; erstere Verbindung scheint noch nicht rein vorgelegt zu haben, jedenfalls ließ sie sich nicht umkrystallisieren. Auch aus Anthragallol ist eine analoge Substanz von M. Bamberger⁷⁾ dargestellt worden.

Beim Rufiopin (1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon), über dessen Synthese an anderer Stelle⁸⁾ berichtet wird, ist es nun gelungen, eine dem Pseudo-nitro-purpurin analoge Substanz in reinem Zustande zu isolieren. Nitriert man Rufiopin mit Nitriersäure, so erhält man zunächst eine gelb gefärbte Verbindung, die sich in Wasser violett löst und beim Verdünnen des Ansatzes mit wenig Wasser als violetter Brei ungelöst bleibt. Auch durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Rufiopin läßt sich die Substanz erhalten. War die Umsetzung nicht vollständig, so kann man in wenig Wasser lösen und nach dem Filtrieren mit Salzsäure wieder ausfällen. Die Verbindung läßt sich nach dem Auswaschen der Mineralsäure mit Eisessig aus diesem Lösungsmittel krystallisieren, scheidet sich mit 2 Mol. Krystall-Eis-

⁴⁾ Nach Rob. E. Schmidt (Ztschr. angew. Chem. **41**, 44 [1928]) ist diese Reaktion von der Anwesenheit geringer Mengen Katalysatoren abhängig, wie sie in der technischen Schwefelsäure in der Regel enthalten sind.

⁵⁾ G. Heller, B. **46**, 2703, 2706 [1913].

⁶⁾ B. **24**, 1610 [1891].

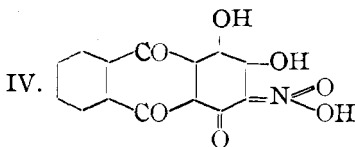
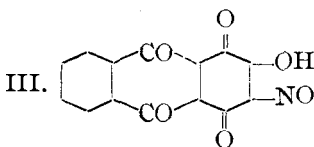
⁷⁾ Monatsh. Chem. **18**, 283 [1897], **22**, 717, 732 [1901].

⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. **42**, 170 [1929].

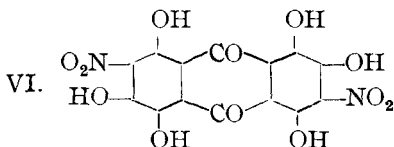
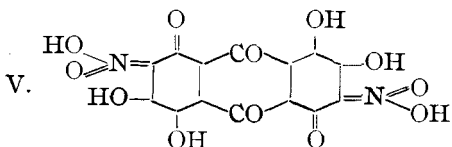
essig ab, erweist sich in festem Zustande als recht beständig und ist auch nach dem Trocknen bei 120° in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich.

Die Verbindung kommt dadurch zustande, daß neben zwei Nitrogruppen noch zwei Sauerstoffatome in das Molekül eingetreten sind; sie wird in Lösung durch Mineralsäuren langsam, aber nicht einheitlich zu Dinitro-hexaoxy-anthrachinon isomerisiert; umgekehrt wird dieses durch starke Salpetersäure oder Alkali anscheinend glatt in erstere Substanz zurückverwandelt.

Brasch hat für das Pseudo-nitro-purpurin die Formeln III und IV in Betracht gezogen; von diesen kommt die erste deshalb in Wegfall, weil ihr

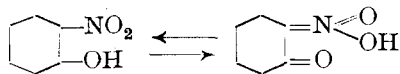


Wasserstoff-Gehalt mit der analogen Verbindung aus Rufiopin nicht in Übereinstimmung steht. Zu berücksichtigen ist dagegen die zweite. Für den vorliegenden Fall gilt das Symbol V einer Di-[chinon-nitronsäure],



welche hier zum ersten Mal als stabiles Molekül vorzuliegen scheint, und VI für das isomere Dinitro-hexaoxy-anthrachinon.

Man ist geneigt, nach dem, was man aus den Versuchen von A. Hantzsch und von E. Bamberger über Nitronsäuren weiß, diese alle als sehr unbeständig zu betrachten. Auch beim *o*-Nitro-phenol, welches nach Hantzsch zwei tautomere Formen:



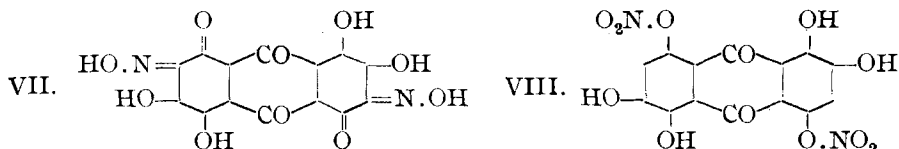
bildet, die den hier beschriebenen Substanzen am nächsten stehen, ist die chinonide äußerst labil.

Hier handelt es sich um zwei Verbindungen von großer Selbständigkeit, die zwar gegenseitig ineinander umgewandelt werden können, aber nicht als typisch desmotrop zu gelten haben, da diese Umwandlung nicht als Gleichgewichts-Funktion, sondern nur durch Einwirkung von Agenzien erfolgt und in der einen Richtung mit Nebenreaktionen verbunden ist (siehe den experimentellen Teil); auch verhalten sich bei vorsichtigem Auffärben die beiden Substanzen gegen Wolle und Baumwolle charakteristisch verschieden; die Nitronsäure besitzt, wohl infolge ihrer sauren Eigenschaften, zu gebeizter Baumwolle nur geringe Affinität, die Nitroverbindung dagegen eine sehr gute.

Die violette Lösung ersterer Substanz reagiert stark sauer gegen Lackmus, gibt mit Natriumacetat ein krystallisierendes Salz und löst Magnesium

unter Salzbildung. Diesen an eine Sulfonsäure erinnernden Eigenschaften verdankt die Substanz auch wohl ihre Wasser-Löslichkeit.

Sehr charakteristisch und die angenommene Konstitution beweisend ist, daß die Chinon-nitronsäure durch gelinde Reduktion mit Schwefelnatrium in ein Chinon-oxim VII⁹⁾ (1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon-4.3, 8.7-di-[chinon-oxim] oder 3.7-Dinitroso-1.2.4.5.6.8-hexaoxy-anthrachinon über-



geführt wird, wobei also doppelt gebundener Sauerstoff abgelöst wird. Da beide Formen stark farbig sein müssen, ist nicht zu ersehen, welche vorliegt.

Der primäre Vorgang bei der Bildung der Chinon-nitronsäure ist wahrscheinlich so, daß wie bei der oxydierenden Sulfurierung eine Dehydrierung vor sich geht (die Bildung entsprechender Mengen salpetriger Säure findet statt) und der Rest der Salpetersäure 2-mal mit dem Sauerstoff in das Molekül eintritt, entsprechend Formel VIII unter Bildung eines Salpetersäure-esters, worauf dann Umlagerung erfolgt. Wir haben auch diese oder eine dazu tautomere Formel als Symbol für die fragliche Verbindung in Betracht gezogen, doch ist die Wahrscheinlichkeit zu gering; die Umlagerung zum Dinitro-hexaoxy-anthrachinon ist zwar verständlich, aber es muß als ausgeschlossen gelten, daß die Nitrogruppen bei der Einwirkung von Salpetersäure in die Hydroxylgruppen zurückwandern.

Daß tatsächlich die Salpetersäure mit der Gruppe $-O.NO_2$ unter Bildung des Moleküles VIII primär eingreift, ergibt sich daraus, daß, wie schon im Dtsch. Reichs-Pat. 70782 mitgeteilt ist, 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon durch Nitrieren in eine wasser-lösliche Substanz übergeht, welche sich mit der Chinon-nitronsäure identisch erwies.

Sehr auffallend ist, daß diese noch in eine dritte Form übergeführt werden kann. Sie entsteht, wie oben erwähnt, als amorphe, schwach gelb gefärbte Substanz bei der Nitrierung des Rufiopins, bildet sich auch beim

⁹⁾ Diese Art der Reduktion ist bei Nitronsäuren verschiedentlich beobachtet worden: Konowalow, C. **1899**, I 597, Hantzsch und Schulze, B. **29**, 2252 [1896], v. Braun und Sobocki, B. **44**, 2533 [1911]. Ähnlich leicht wie hier erfolgt sie nach E. Bamberger und Frei, B. **35**, 1085 [1902], bei der Reduktion von Nitro-aldehydrazon zu Phenylhydrazo-formaloxim. Auch beim *o*-Nitro-phenol ist die Reduktion durchführbar. Nach O. Baudisch, B. **51**, 1058 [1918], wird dasselbe in saurer Lösung unter gewissen Bedingungen zu *o*-Nitroso-phenol (richtiger *o*-Chinon-oxim) reduziert. Durch diese Reaktion wird ebenso wie durch die Isolierung der Nitronsäure-ester (*aci*-Nitro-phenol-äther) von A. Hantzsch und Gorke (sie sind allerdings in reinem Zustande nicht erhalten worden) die Tautomerie der *o*-Nitro-phenole bewiesen. Ich bin aber auch der Ansicht, daß der Farbumschlag alkalischer Lösungen von Nitro-phenolen anders gedeutet werden muß und eine Eigenschaft der Phenole ist. Wäre Chinon-nitronsäure in der alkalischen Lösung enthalten, so sollte man auch hier Reduktion zu Chinon-oxim nachweisen können, was aber nicht der Fall zu sein scheint. Beim *p*-Nitro-phenol läßt sich ein Chinon-oxim durch Reduktion nicht erhalten, und da auch die Versuche von Hantzsch kein unzweideutiges Resultat ergeben haben, ist hier Tautomerie einigermaßen zweifelhaft geworden. Die *meta*-Verbindungen scheiden wohl gänzlich aus. G. Heller.

Eintragen der Nitronsäure in Salpetersäure und bleibt beim Abdunsten über Kali im Vakuum ohne Gewichtszunahme als schwach gelbe, kristallinische Substanz zurück, die sich in wasser-freien Solvenzien nicht löst. Bei vorsichtigem Wasser-Zusatz tritt zuerst Rotfärbung ein, die mit steigendem Wasser-Gehalt in violett übergeht. Eine Erklärung für das Eintreten der Gelbfärbung, die an das Entstehen eines Anthratrichinons erinnert, ist nicht leicht zu geben; Oxoniumsalz- oder Komplex-Bildung zwischen Nitronsäuregruppe und den Hydroxylen käme wohl in Betracht.

Durch gelinde Nitrierung wurde aus Rufiopin in Analogie zur Bildung des 3-Nitro-alizarins auch die 3,6-Dinitroverbindung erhalten, und diese ließ sich ebenfalls in die Di-[chinon-nitronsäure] überführen, was ihre Konstitution auch beweist. Ob hierbei, wie bei der oben erwähnten Überführung des 3-Chlor-alizarins in 3-Chlor-purpurin Hydroxyl eintritt oder jedesmal zunächst auch die Gruppe $-O.NO_2$, welche dann infolge der nicht möglichen Umlagerung hydrolysiert wird, muß dahingestellt bleiben, jedenfalls erscheint letztere Annahme nicht unwahrscheinlich.

Beim 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon finden sich ganz analoge Verhältnisse. Es wurden das 3,6-Dinitroderivat und die 4,3, 5,6-Di-[chinon-nitronsäure] dargestellt. Letztere lagerte sich beim Stehen der wäßrigen Lösung mit verd. Schwefelsäure noch weniger einheitlich um als der Abkömmling des Rufiopins.

Für die Überlassung reichlicher Mengen Ausgangsmaterial sind wir der I.-G. Farbenindustrie zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

1.2.5.6-Tetraoxy-3.7-dinitro-anthrachinon (Mertz).

5 g Rufiopin wurden in 40 ccm Eisessig verrührt und 7 g 100-proz. Salpetersäure, verdünnt mit 10 ccm Eisessig, unter guter Kühlung allmählich zugegeben. Bei andauerndem Rühren geht die braunrote Suspension in ein grünstichiges Gelbbraun mit Bronzeton über und verdickt sich zu einem Brei feiner Krystalle. Man gibt noch etwas Eisessig hinzu und filtriert nach 2—3 Stdn. ab. Die Substanz löst sich nur in hochsiedenden Solvenzien, wie Nitro-benzol und Benzonitril, und wurde zur Reinigung mit Pyridin erwärmt, wobei nicht nitrierte Verbindung in Lösung geht und der Nitro-körper in ein schwarzes Pyridin-Salz übergeführt wird, welches nach dem Absaugen wieder mit Salzsäure zerlegt wurde. Die Substanz wurde dann noch 2-mal mit heißem Eisessig ausgezogen und hinterblieb als hellbraune Nadeln, welche sich von 225⁰ allmählich dunkler färben, aber bis 300⁰ nicht schmelzen.

0.157 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{14}H_6O_{10}N_2$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.88.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure schwer mit rötlicher Farbe und bildet mit Alkali wenig lösliche, dunkelblaue Salze. Gebeizte Baumwolle wird braun bis schwarzviolett, chromgebeizte Wolle rotbraun angefärbt.

1.2.5.6-Tetraoxy-3.7-diamino-anthrachinon.

Man stellt aus 1 g Dinitro-rufiopin mit 40 ccm Wasser und 10 ccm 2-n. Natronlauge das Salz her, gibt eine Lösung von 8 g Schwefelnatrium

in wenig Wasser hinzu und erwärmt allmählich auf dem Wasserbade, bis sich das Salz des Reduktionsproduktes krystallinisch in schwärzlichen Nadeln abgeschieden hat. Nach einigem Stehen wurde filtriert und mit Natronlauge von wachsender Verdünnung ausgewaschen.

0.1071 g Sbst.: 0.0453 g Na_2SO_4 . — 0.1151 g Sbst.: 7.85 ccm N (21°, 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{Na}_2$. Ber. Na 13.3, N 8.09. Gef. Na 13.7, N 7.82.

Die freie Verbindung wird durch Ansäuern des in Wasser rot löslichen Natriumsalzes in braunvioletten Nadelchen erhalten, welche auch von hochsiedenden Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen werden; sie kann auch durch Reduktion der Dinitroverbindung in Eisessig-Suspension mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung erhalten werden. Die Ausfärbungen sind nicht sehr lebhaft. Zeigt keine charakteristischen Schmelzerscheinungen.

0.0869 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.4.

Die zugehörige, durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhaltene Acetylverbindung ist schwer löslich; sie wird nach dem Isolieren mit Eisessig ausgekocht. Die bräunliche Substanz schmilzt bis 300° nicht.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{N}_2$. Ber. N 5.05. Gef. N 5.28.

1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon-4.3, 8.7-di-[chinon-nitronsäure] (V., Mertz u. Siller).

1 g Rufiopin, in 7 ccm konz. Schwefelsäure, wird mit einem Gemisch von 2 ccm rauchender Salpetersäure und 5 ccm Schwefelsäure vorsichtig nitriert. Es entsteht eine gelbe, amorphe, sehr schwer filtrierbare Ausscheidung. Nach beendigter Umsetzung wird die Masse auf wenig Eis gegeben, worauf sich die Chinon-nitronsäure in dunkelvioletten Nadeln krystallinisch abscheidet. Man filtriert, wäscht mit Eisessig nach, löst die Substanz konzentriert in Wasser und scheidet sie nach dem Filtrieren mit konz. Salzsäure wieder aus; nach dem Absaugen wird die Mineralsäure sorgfältig mit Eisessig ausgewaschen. Die Verbindung läßt sich jetzt aus ca. 150 Tln. Eisessig in dunkelblauen Nadeln erhalten, welche 2 Mol. Eisessig haben, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 120° quantitativ entweichen, wobei die Krystalle etwas violettstichig werden. Die Substanz verpufft nach vorherigem Sintern gegen 265°.

0.3728 g luft-trockne Sbst.: 0.0840 g Eisessig bei 120°.

$2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. 23.34, gef. 22.53.

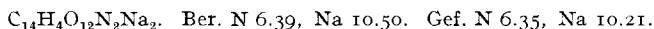
0.1604 g Sbst.: 0.2510 g CO_2 , 0.0234 g H_2O . — 0.1144 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 753 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 42.64, H 1.53, N 7.10. Gef. C 42.68, H 1.63, N 7.31.

Die Verbindung löst sich in ca. 120 Tln. Wasser bei Zimmer-Temperatur mit violetter Farbe, auch in heißem Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Benzol. Konz. Schwefelsäure löst dunkelblau, Ammoniak blau, Alkali und Soda geben schwerlösliche, blaue Salze. Gebeizte Baumwolle wird schlecht angefärbt, chromgebeizte Wolle dunkel rotstichig violett. Die wäßrige Lösung der Substanz, welche Lackmus rötet, greift metallisches Magnesium unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung eines blauen Salzes an. Aus der filtrierten Substanz setzt Mineralsäure die Nitronsäure teilweise

wieder in Freiheit. Beim Stehen des Salzes in der Mutterlauge erfolgt allmählich Veränderung.

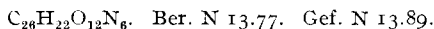
Wird die konz. wäßrige Lösung mit Natriumacetat-Lösung versetzt, so krystallisiert nach 10 Min. das Natriumsalz aus. Es löst sich in Wasser blauviolett und gibt mit Mineralsäure die wasser-lösliche Verbindung zurück.



Die Chinon-nitronsäure bildet sich auch durch Einwirkung von Salpetersäure-Dämpfen auf Rufiopin und durch Nitrieren von 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon in schwefelsaurer Lösung. Nach der Aufarbeitung erwies sich die erhaltene violette, wasser-lösliche Substanz nach Krystallform, Farbenreaktionen und Verpuffungspunkt als identisch mit der aus Rufiopin dargestellten. Ferner geht auch das 1.2.5.6-Tetraoxy-3.7-dinitro-anthrachinon durch Behandeln mit Nitriersäure in die gelbe Form der Nitronsäure des Hexaoxy-anthrachinons über; bei der Aufarbeitung wurde die Substanz in reinem Zustande isoliert.

Phenyl-hydrazin-Salz: Wird die wäßrige Lösung der Chinon-nitronsäure mit essigsauerm Phenyl-hydrazin versetzt, so erfolgt alsbald eine rote, krystalline Abscheidung. Die Verbindung läßt sich aus Alkohol in roten Nadeln krystallisieren, welche bis 290° nicht schmelzen.

0.0764 g Sbst.: 9.1 ccm N (22°, 766 mm).



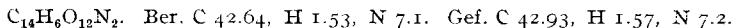
Beim Übergießen der Substanz mit verd. Natronlauge tritt sofort der Geruch nach Phenyl-hydrazin auf, und die filtrierte Flüssigkeit reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte.

In analoger Weise entsteht mit essigsauerm Hydroxylamin allmählich ein Hydroxylamin-Salz. Die Verbindung ist weniger schwer löslich, läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren, und die Lösung scheidet auf Zusatz von Natriumacetat das Natriumsalz der Nitronsäure ab.

3.7-Dinitro-1.2.4.5.6.8-hexaoxy-anthrachinon (VI).

Eine konz. Lösung von 1 g Chinon-nitronsäure in Wasser blieb nach Zugabe von 1 ccm verd. Schwefelsäure 2 Tage stehen; die violette Farbe war dann verschwunden und ein roter, in Wasser nicht löslicher Niederschlag entstanden. Die filtrierte Substanz (Filtrat A) löst sich fast vollständig in heißem Essigester und krystallisiert beim Erkalten in langen, roten, grünlich schillernden Nadeln oder auch in viereckigen Blättchen, welche andere Unterschiede nicht zeigen und gegen 290° verpuffen. Ausbeute 0.5 g Dinitro-hexaoxy-anthrachinon.

4.345 mg Sbst.: 6.840 g CO₂, 0.610 g H₂O. — 0.0608 g Sbst.: 3.8 ccm N (21°, 752 mm).



Die Verbindung löst sich in Schwefelsäure rotstichig blau und gibt mit Alkali und Ammoniak die schwer löslichen blauen Salze der Chinon-nitronsäure. Gebeizte Baumwolle wird blau bis dunkelbraun angefärbt, die krystallisierte Substanz war dazu in Aceton gelöst und dann in Wasser eingegossen worden; chromgebeizte Wolle färbt sich tiefdunkelbraun.

Das Filtrat A ist rot gefärbt; auf Zusatz von konz. Salzsäure scheidet sich eine Substanz aus, welche aus Alkohol oder Essigester krystallisiert werden kann, ohne die Wasser-Löslichkeit zu verlieren. Sie schmilzt gegen 225°. Sucht man die Umlagerung durch Erwärmen zu beschleunigen, so

tritt neben den beiden Substanzen noch das unten beschriebene Chinon-oxim auf, zugleich ist eine gelinde Gasentwicklung zu beobachten.

Bildung der Chinon-nitronensäure aus Dinitro-hexaoxy-anthrachinon und umgekehrt.

Außer durch Alkali, erfolgt allmählich glatte Umlagerung in die Chinon-nitronensäure, wenn man Dinitro-hexaoxy-anthrachinon in Eisessig suspendiert und etwas reine Salpetersäure zufügt. Man filtriert nach beendigter Umsetzung, behandelt mit Eiswasser, filtriert wieder und wäscht mit Eisessig aus; durch Krystallisieren aus diesem Lösungsmittel kann man die reine Substanz erhalten. Auch durch längeres Erhitzen der Chinon-nitronensäure in manchen Lösungsmitteln, wie Alkohol, erfolgt Umlagerung.

Bezüglich der gegenseitigen Umlagerungsfähigkeit beider Isomeren ließ sich ermitteln, daß die Nitronensäure in starken Säuren beständig ist, in schwächeren Konzentrationen aber umgelagert wird. 36-proz. HNO_3 wirkt auf die Nitroverbindung nicht ein, 50-proz. gibt allmählich schwache Violettfärbung, 60-proz. deutliche, 66-proz. noch besser, 70- und 80-proz. zeigen den allmählichen Übergang über violett nach gelb. 50-proz. Schwefelsäure wirkt nicht ein, 85-proz. zeigt schwache Violettfärbung.

Die Bildung von Dinitro-hexaoxy-anthrachinon aus Nitronensäure erfolgt, wie beschrieben, nicht glatt durch verd. Mineralsäuren; in kalter 50-proz. Schwefelsäure ist die Nitronensäure beständig, beim Erwärmen erfolgt teilweise Umlagerung; in 85-proz. Schwefelsäure wird sie bei 2-stdg. Erhitzen im Wasserbade im wesentlichen nicht verändert. Die Nitronensäure muß demnach als beständiger gelten als die normale Nitroverbindung.

Gelbe Form der 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon-4.3, 8.7-di-[chinon-nitronensäure].

Die dritte Form entsteht, wenn die Nitronensäure mit überschüssiger Salpetersäure zusammentrifft, also in der Regel bei der Darstellung. Sie wird auch aus der reinen Substanz beim Anfeuchten mit konz. Salpetersäure und Stehenlassen im Exsiccator neben Ätzkali erhalten, und bei der quantitativen Durchführung des Versuches ergab sich, daß dabei keine Gewichtszunahme stattfindet. Die Substanz ist in diesem Falle krystallinisch und wird von wasser-freien Agenzien nicht verändert; in Salpetersäure ist sie löslich, an feuchter Luft färbt sie sich allmählich, sofort mit Wasser violett.

0.0704 g Sbst.: 4.2 ccm N (12°, 755 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.09.

Reduktion der Di-[chinon-nitronensäure].

Auf Zugabe von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff zur wäßrigen Lösung der Substanz erfolgt keine Reduktion, sondern Umlagerung.

1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon-4.3, 8.7-di-[chinon-oxim] (VII) oder 3.7-Dinitroso-1.2.4.5.6.8-hexaoxy-anthrachinon.

Läßt man 1 g Dinitronensäure in 120 g Wasser mit 3 ccm 10-proz. Natronlauge und einer Lösung von überschüssigem Natriumsulfid

(14 g) bei Zimmer-Temperatur stehen, so scheidet sich ein dunkelbraunes Salz ab; nach 1 Stde. wurde filtriert, das Salz in Wasser suspendiert und mit Mineralsäure zerlegt. Die Verbindung wird durch Erwärmen mit Pyridin in das Salz dieser Base übergeführt, welches bei 224° schmilzt. Wasser löst es mit blauvioletter Farbe, und Salzsäure fällt dann die freie Substanz in dunkelbraunen Nadeln, die bis 300° nicht schmelzen. Umkrystallisieren ließ sich die Substanz wegen der schweren Löslichkeit nicht. Schwefelsäure löst blauviolett, Alkali rotviolett.

Für die Analyse wurde die aus der Lösung des reinen Pyridin-Salzes ausgefällte und bei 100° getrocknete Substanz verwandt.

0.2075 g Sbst.: 0.3518 g CO₂, 0.037 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.083 g Sbst.: 5.85 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₄H₈O₁₀N₂. Ber. C 46.41, H 1.66, N 7.73. Gef. C 46.24, 45.60, H 1.98, 1.71, N 7.90.

Die Verbindung wird durch Erhitzen mit Mineralsäure oder Alkali nicht verändert. Wird sie in Eisessig suspendiert und mit konz. Salpetersäure versetzt, so wird unter Erwärmung die Nitronsäure zurückgebildet.

3.7-Diamino-1.2.4.5.6.8-hexaoxy-anthrachinon.

1.5 g Dinitro-hexaoxy-anthrachinon oder Nitronsäure wurden mit 9 g Wasser und 4.5 ccm 10-proz. Natronlauge und einer Lösung von 21 g Natriumsulfid in wenig Wasser versetzt und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Farbe der Suspension geht nach dunkelrotviolett hin, und das Natriumsalz der Diaminoverbindung scheidet sich in schwärzlichen Kryställchen ab. Die mit Mineralsäure isolierte freie Verbindung ist sehr schwer löslich, ließ sich aber aus Pyridin in braunen Nadeln erhalten, welche beim Trocknen über 100° die Base abgaben und den Metallglanz verloren.

0.0869 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 747 mm). — 0.1340 g Sbst.: 9.9 ccm N (25°, 752 mm).

C₁₄H₁₀O₈N₂. Ber. N 8.38. Gef. N 8.43, 8.39.

Konz. Schwefelsäure löst kirschrot, verd. Alkali violett. Auch in saurer Lösung mit salzsaurem Zinnchlorür ließ sich die Verbindung erhalten und durch das Pyridin-Salz reinigen. Durch Salpetersäure wird die Substanz nicht in die Chinon-nitronsäure übergeführt.

Katalytische Reduktion der Chinon-nitronsäure.

0.5 g Substanz wurden in einer Schüttel-Ente in 60 ccm Wasser gelöst und bei Gegenwart von 2 g 1-proz. Pd-BaSO₄-Katalysator reduziert. Innerhalb der ersten 3 Stdn. blieb die Lösung, ohne wesentliche Mengen von Wasserstoff zu absorbieren, violett; nach Zugabe einer kleineren Menge Katalysator schlug ihre Farbe jedoch plötzlich in rot um (Umlagerung). Von jetzt ab setzte lebhaftere Wasserstoff-Absorption ein und führte zum Diamino-hexaoxy-anthrachinon, welches nach dem Trocknen mit Pyridin extrahiert wurde. Der Wasserstoff-Verbrauch entsprach der Theorie.

Versuche zur Darstellung von 4.8-Dinitro-rufiopin.

Die Tetraacetylverbindung des Rufiopins wird im Gegensatz zum Diacetylalazarin in Eisessig von Salpetersäure nicht angegriffen. Trägt man die Substanz in starke Salpetersäure ein, so erhält man eine gelbe, krystallinische Verbindung, welche sich in Wasser braunrot löst, um nach kurzer Zeit unter Abspaltung der Acetylgruppen in die violette Chinon-nitronsäure-Lösung überzugehen.

1.2.7.8-Tetraoxy-3,6-dinitro-anthrachinon.

0.5 g 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon wurden mit 3 ccm Eisessig verrührt und mit einem Gemisch von 3 ccm Eisessig und 1 ccm 100-proz. Salpetersäure langsam nitriert. Die Farbe geht über violett und blau nach grün hin und wird schließlich hellbraun. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. wurde filtriert, die Substanz mit wenig Eisessig ausgekocht und dann aus viel Lösungsmittel umkrystallisiert. Man erhielt hellrote Nadeln, welche sich von 260° an verfärben und bei $295-296^{\circ}$ unt. Zers. schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst gelbrot, verd. Ammoniak carminrot, Alkali rotbraun.

0.1148 g Sbst.: 7.85 ccm N (25° , 751 mm).

$C_{14}H_6O_{10}N_2$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.81.

1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon-4,3,5,6-di-[chinon-nitronsäure].

Die Lösung von 2 g 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon in 20 ccm Schwefelsäure wurde unter guter Kühlung und Rühren mit einem Gemisch von 4 ccm konz. Salpetersäure ($d = 1.52$) und 4 ccm Schwefelsäure nitriert. Die rote Lösung geht über blau nach grün hin, und zum Schluß resultiert eine bräunlich gelbe Suspension. Die Aufarbeitung darf nicht später als nach 1 Stde. erfolgen. Die Substanz wurde in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und die Mineralsäure sorgfältig mit Eisessig ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man blauviolette Nadeln, welche 2 Mol. Lösungsmittel enthalten (ber. $2C_2H_4O_2$ 23.34, gef. 24.04) und beim Trocknen auf 120° etwas rotstichig werden.

0.1348 g Sbst.: 8.7 ccm N (20° , 756 mm).

$C_{14}H_6O_{12}N_2$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.30.

Die Substanz löst sich in Wasser carminrot, etwas violettstichig, in konz. Schwefelsäure tiefblau, in Alkali und Ammoniak blaugrün, ist in überschüssigem Alkali schwer löslich. Verpufft gegen 246° .

1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-3,6-dinitro-anthrachinon.

1 g 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon-4,3,5,6-di-[chinon-nitronsäure] wurden in 100 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 1 ccm verd. Schwefelsäure 3 Tage stehen gelassen (Filtrat B). Die umgelagerte Substanz war in Nadeln abgeschieden (0.4 g). Sie ist schwerer löslich als das Isomere und krystallisiert aus viel Eisessig, leichter aus Pyridin in dunkelbraunen Nadeln, welche bei 285° verpuffen; in konz. Schwefelsäure lösen sie sich rotviolett, in verd. Alkalien und Ammoniak dunkelviolett.

5.157 mg Sbst.: 0.316 ccm N (19° , 752 mm).

$C_{14}H_6O_{12}N_2$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.09.

Das schwefelsaure Filtrat B war stark rot gefärbt und enthielt eine durch konz. Salzsäure fällbare Substanz.