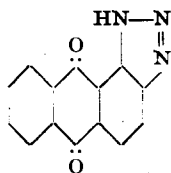


62. Hans Waldmann und Klaus-Günther Hindenburg: *ang.* und *lin.* Anthrachinon-triazol.

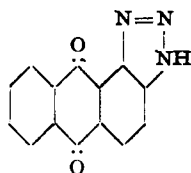
[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 6. Januar 1938.)

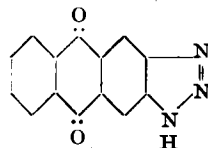
Von den Anthrachinontriazolen ist bisher nur ein Derivat bekannt geworden. F. Ullmann und E. Illgen¹⁾ tauschten ein in *ortho*-Stellung zu einer Aminogruppe des Anthrachinons befindliches Halogen-Atom gegen den Anilino-Rest aus und erhielten ein Derivat des *o*-Amino-diphenylamins. Sie ersetzten nämlich im 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon das in 1-Stellung befindliche Brom-Atom durch den Anilino-Rest und gewannen aus 1-Anilino-2-amino-3-brom-anthrachinon durch Diazotieren 3-Phenyl-[3'-brom-anthrachinon-1',2':4.5-triazol]. Die einfachen Anthrachinontriazole I und II waren bisher unbekannt. Erwähnt sei noch, daß P. H. Groggins und H. P. Newton²⁾ 1.2- und 2.3-Diamino-anthrachinon mit salpetriger Säure zu titrieren versuchten, ohne zu einem positiven Ergebnis zu gelangen. Die Darstellung der Anthrachinontriazole I und II gelang durch Diazotierung des 1.2- und 2.3-Diamino-anthrachinons in konz. Schwefelsäure mit Natriumnitrit. Bei der Kombination des 1.2.3-Triazols mit Anthrachinon konnte



Ia.



Ib.



II.

man erwarten, daß Ia oder Ib und II in ihrem chemischen Verhalten dem 1.2- bzw. 2.3-Benz-anthrachinon gleichen. Tatsächlich kühlt auch das *ang.* Anthrachinontriazol sowie das *ang.* Naphthanthrachinon rot, während das *lin.* Anthrachinontriazol in Übereinstimmung mit dem *lin.* Benzanthrachinon grün kühlt.

Beschreibung der Versuche.

1.2-Diamino-anthrachinon³⁾.

10 g techn. 1.2-Diamino-anthrachinon vom unscharfen Schmp. 285° bis 290° wurden in 111 g konz. Schwefelsäure kurze Zeit auf etwa 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 120° wurden 17 ccm Wasser hinzugefügt, die erkaltete Lösung von Verunreinigungen abfiltriert und mit 31 ccm Wasser verdünnt. Das ausgefallene 1.2-Diamino-anthrachinon-sulfat wurde mit 67-proz. Schwefelsäure gewaschen und scharf abgepreßt. Nach dem Digerieren mit Sodalösung saugte man ab und wusch mit Wasser aus. Das so völlig rein erhaltene 1.2-Diamino-anthrachinon schmolz bei 298°.

ang. Anthrachinontriazol (Anthrachinon-1'.2':4.5-triazol) (Ia oder Ib).

1.2 g 1.2-Diamino-anthrachinon wurden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Bei 10° wurden unter Umrühren 0.3 g festes Natriumnitrit hinzugegeben. Nach 1 Stde. goß man in 100 ccm Eiswasser, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel. Es wurde $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht, abgesaugt und

¹⁾ B. 47, 380 [1914].

²⁾ Ind. engin. Chem. 25, 1031 [1933].

³⁾ I. Gubelmann u. J. M. Trinker, C. 1933 II, 281.

mit Wasser gewaschen. Das noch feuchte Rohprodukt wurde mit 400 ccm verd. Ammoniak 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, filtriert und das Filtrat eingengt, bis sich kleine, glitzernde, gelbe Kryställchen ausscheiden, die, nach dem Erkalten abgesaugt, bereits völlig rein sind. Schmp. oberhalb 330° (Zers.). Ausb. 80—85%. Weniger vorteilhaft kann man das getrocknete Rohprodukt auch aus Nitrobenzol, Eisessig oder Xylol umkrystallisieren.

Das *ang.* Anthrachinontriazol besitzt ein starkes Krystallisationsvermögen. In den üblichen Lösungsmitteln ist es recht schwer löslich mit gelber bis brauner Lösungsfarbe. 0.5 g lösen sich in 100 ccm Nitrobenzol. In verd. Kalilauge ist es wesentlich schwerer löslich als in verd. Ammoniak. Aus diesem fällt es beim Ansäuern mit Salzsäure in farblosen Flocken wieder aus. In konz. Schwefelsäure löst es sich orangefarben und krystallisiert beim Verdünnen mit etwa dem doppelten Raumteil Wasser in Nadeln aus. Gibt mit alkalischem Hyposulfit eine rotbraune Küpe.

0.0235 g Sbst.: 3.49 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{14}H_7O_2N_3$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.68.

N-Acetyl-Verbindung. Die Löslichkeit des *ang.* Anthrachinontriazols in Essigsäureanhydrid ist ziemlich gut, was auf sofortige Acetylierung schließen läßt; nach 40 Min. langem Kochen fielen beim Abkühlen der filtrierten Lösung bräunliche Nadeln aus, die bei 266° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig stieg der Schmp. wieder an, während er beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid unverändert blieb.

0.0235 g Sbst.: 2.98 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{16}H_9O_3N_3$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.3.

lin. Anthrachinontriazol (Anthrachinon-2',3':4,4-triazol) (II).

1.2 g 2,3-Diamino-anthrachinon wurden in 8 ccm konz. Schwefelsäure etwa 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 10° wurden 0.3 g feingepulvertes Natriumnitrit unter Rühren eingetragen und über Nacht stehengelassen. Dann goß man in 200 ccm Eiswasser, wobei eine dunkelbraune Substanz ausfiel. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und der noch feuchte Rückstand mit etwa 100 ccm verd. Ammoniak aufgekocht. Das Filtrat wurde stark eingengt und das noch teilweise gelöste Triazol mit verd. Salpetersäure gefällt. Der Schmp. des hellbraunen, noch nicht ganz reinen Produktes lag bei 289—290°. Nach Umlösen aus Eisessig gelbliche Krystalle vom Schmp. 296°.

Das *lin.* Anthrachinontriazol löst sich in den meisten Lösungsmitteln viel besser als das *ang.* Anthrachinontriazol. 0.8 g Triazol lösen sich in 50 ccm Nitrobenzol. Während das *ang.* Anthrachinontriazol in kaltem verd. Ammoniak nur sehr wenig löslich ist, löst sich das *lin.* Anthrachinontriazol darin recht gut, ebenfalls mit gelber Farbe; dieses Verhalten kann zur Trennung der beiden Triazole benutzt werden. Das *lin.* Anthrachinontriazol löst sich in konz. Schwefelsäure goldgelb und fällt beim Verdünnen mit Wasser farblos aus. Mit Natriumhyposulfit gibt es sofort eine schöne sattgrüne Küpe. Ausb. 80%.

0.0369 g Sbst.: 5.46 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{14}H_7O_2N_3$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.72.

N-Acetylverbindung: Ebenso wie das *ang.*-Anthrachinontriazol ist auch das *lin.*-Anthrachinontriazol in Essigsäureanhydrid unter Bildung seines Acetylproduktes leicht löslich. 0.5 g wurden in 15 ccm Essigsäureanhydrid 20 Min. gekocht. Daraus Krystalle vom Schmp. 210°.

0.0245 g Sbst.: 3.12 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{16}H_9O_3N_3$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.52.