

# Einige Betrachtungen über den Verlauf der Indanthrenschmelze des 2-Amino-anthrachinons und Versuche über 2-Hydroxylamino- und 2, 2'-Azoxy-anthrachinon

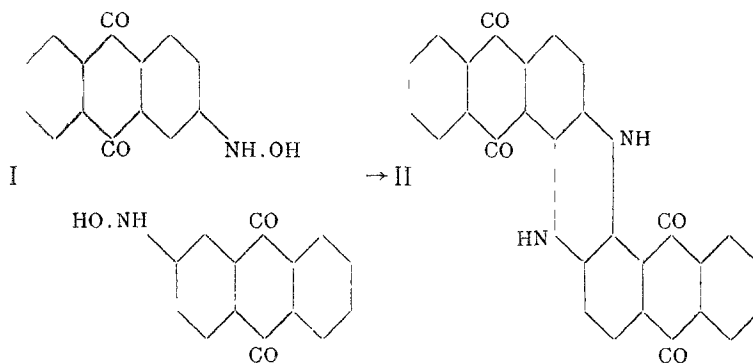
von

R. Scholl und Fritz Eberle.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

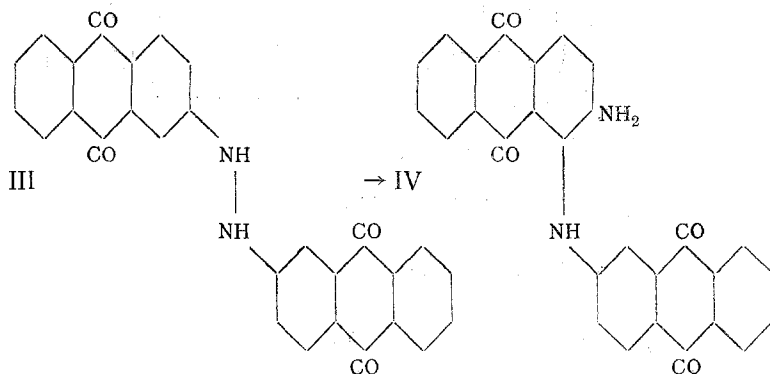
Die folgenden Versuche wurden angestellt in der Absicht, einige Voraussichten über den Bildungsvorgang des Indanthrens in der Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen. Das 2-Amino-anthrachinon wird bei dieser Reaktion oxydiert und es erschien uns nicht ausgeschlossen, daß sich dabei u. a. folgende Vorgänge abspielen.

1. Das 2-Amino-anthrachinon wird in der Schmelze zunächst zu 2-Hydroxylamino-anthrachinon (I) oxydiert, welches dann unter Wasserverlust in Indanthren (II) übergeht.



2. Das 2-Amino-anthrachinon wird zunächst zu 2, 2'-Hydrazo-anthrachinon (III) oxydiert; dieses verwandelt

sich durch Semidinumlagerung in 2-Amino-1,2'-dianthra-  
chinonylamin (IV) und letzteres wird in derselben Weise, wie  
von dem nur unwesentlich verschiedenen 1-Amino-2,1'-dianthra-  
chinonylamin durch eine Patentanmeldung F. 30953 der Elber-  
felder Farbenfabriken neuerdings bekannt geworden ist,<sup>1</sup> zu  
Indanthren oxydiert.



Das Ergebnis unserer Versuche ist folgendes:

1. 2-Hydroxylamino-anthrachinon, das wir durch Reduk-  
tion des 2-Nitro-anthrachinons, freilich nur in minimaler Aus-  
beute erhielten, konnten wir durch schmelzendes Ätzkali nicht  
in Indanthren verwandeln. Es ist das insofern auffallend, als  
Ullmann und Fodor vor kurzem<sup>2</sup> *o*-Nitrnilino-anthra-  
chinone durch Reduktion mittels Schwefelnatriums in Dihydro-  
phenazine mit indanthrenähnlichen Eigenschaften verwandelt  
haben und man wohl annehmen darf, daß deren Bildung über  
die Hydroxylaminderivate als Zwischenprodukte erfolgt.

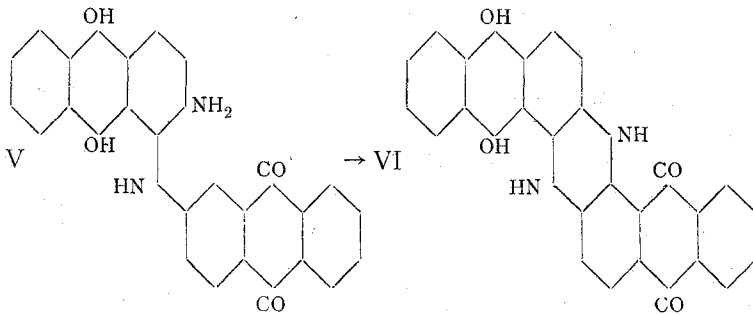
2. Das 2-Hydroxylamino-anthrachinon wird in alkalischer  
Lösung an der Luft außerordentlich leicht zu 2,2'-Azoxy-  
anthrachinon oxydiert. Die Absicht, dieses zu 2,2'-Hydrazo-  
anthrachinon zu reduzieren, hat sich nicht verwirklichen lassen.  
Statt dessen erhielten wir in allen Fällen 2-Amino-anthrachinon.

<sup>1</sup> Vgl. auch die Bildung von Phenazin aus *o*-Amino-diphenylamin.  
O. Fischer und Heiler, B. 26, 383 (1893); O. Fischer und Jonas, B. 27,  
2780 (1894).

<sup>2</sup> A. 380, 324 (1911).

Die zweite Möglichkeit betreffend den Bildungsvorgang des Indanthrens haben wir also nicht experimentell prüfen können.

Es bleibt somit bis auf weiteres die einfachste und nächstliegende Annahme bestehen, daß zunächst das 2-Amino-anthrachinon in der Kalischmelze unter Wasserstoffverschiebung in Dihydro-2-amino-1, 2'-dianthrachinonylamin (V) und dieses dann unter Wasserstoffverlust in Dihydro-indanthren (VI) übergeht:



dessen Kaliumsalz bekanntlich das Endprodukt der Schmelze darstellt.<sup>1</sup> Diese Darstellung des Reaktionsverlaufes findet gerade in der oben genannten Patentanmeldung F. 30953 eine gute Stütze.

### Versuche zur Darstellung von 2-Hydroxylamino-anthrachinon (Formel I).

Das Ausgangsmaterial für diese Versuche bildete das nach dem Verfahren von Scholl und Eberle<sup>2</sup> aus 2-Amino-anthrachinon über das 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon und 3-Nitro-2-amino-anthrachinon gewonnene 2-Nitro-anthrachinon.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Siehe Scholl, Berblinger, B. 36, 3427 (1903).

<sup>2</sup> B. 37, 4434 (1905). Statt das dort (p. 4432) angegebene umständliche Verfahren zur Trennung von Mono- und Dinitro-nitramino-anthrachinon zu befolgen, turbiniert man einfacher das Rohprodukt zweimal je eine halbe Stunde mit 10 Teilen kaltem Aceton. 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon bleibt dabei in reiner Form ungelöst zurück.

<sup>3</sup> Über das 2-Nitro-anthrachinon ist nachzutragen, daß es eine auch zur Kennzeichnung anderer Anthrachinonderivate verwertbare charakteristische Aceton-Natronreaktion gibt. Eine sehr verdünnte Lösung desselben in heißem Aceton wird mit wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge augenblicklich violett, mit mehr Natronlauge zuerst rötlichviolett, dann dunkelbraunrot.

Die zahlreichen zur Darstellung des 2-Hydroxylamino-anthrachinons angestellten Versuche haben erkennen lassen, daß dieses unter den bisher zur Bereitung von Hydroxylaminderivaten der Anthrachinonreihe benutzten Bedingungen, nämlich Reduktion der Nitroverbindungen mit Natriumsulfhydrat oder Natriumsulfid, Zinnoxidul-Natron, Traubenzucker und Natronlauge, Phenylhydrazin sich außerordentlich leicht verändert. Es weicht in diesem Verhalten zwar nicht von seinen Verwandten in der Benzolreihe, aber von den nach den vorhandenen Angaben verhältnismäßig beständigen in der  $\alpha$ -Stellung hydroxylamino-substituierten Anthrachinonen ab.<sup>1</sup> Wir blieben schließlich bei folgender Versuchsanordnung stehen.

Man schlämmt 6 g 2-Nitro-anthrachinon, durch Lösen in Vitriolöl und Fällen mit Wasser in amorphe Form gebracht, in einem Kolben in 200 g Wasser auf, verdrängt die Luft durch Wasserstoff, erwärmt auf 45 bis 50° und versetzt mit einer Lösung von 3 g Traubenzucker und 6 g Ätzkali in 42 g Wasser und 24 g Alkohol. Die Flüssigkeit wird alsbald dunkelgrün. Man schwenkt unter Einhaltung genannter Temperatur häufig um, läßt nach einer halben Stunde verdünnte Essigsäure zulaufen, bis die Flüssigkeit gerade entfärbt ist, saugt von dem braungelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn zunächst auf Ton, dann im Exsikkator. Diesem Produkte wird das 2-Hydroxylamino-anthrachinon durch dreimaliges Behandeln mit je 20  $cm^3$  kalten Acetons entzogen und durch Abdunsten des Acetons als orangeroter fester Rückstand isoliert. Dieser sintert bei etwa 140° und schmilzt unscharf

---

<sup>1</sup> R. E. Schmidt, L. Gattermann, B. 29, 2934 (1896); Wacker, B. 35, 666, 3920 (1902). Es ist aus diesem Grunde wahrscheinlich, daß die im folgenden mitgeteilte Arbeitsweise, die sich einer der genannten Methoden anschließt, nicht die günstigsten Bedingungen enthält, man vielmehr beim Arbeiten in neutraler statt alkalischer Flüssigkeit zu besseren Resultaten gelangen wird. Wir haben schon festgestellt, daß 2-Nitro-anthrachinon durch neutrale Reduktionsmittel, wie sie in der Benzolreihe üblich sind, z. B. in siedend wässriger Suspension durch Zinkstaub gleichfalls zum Hydroxylaminkörper reduziert werden kann, haben aber diese Reaktion noch nicht weiter verfolgt. Amalgamiertes Aluminium ist auf 2-Nitro-anthrachinon in alkoholischer Lösung oder ätherischer Suspension ohne Einwirkung.

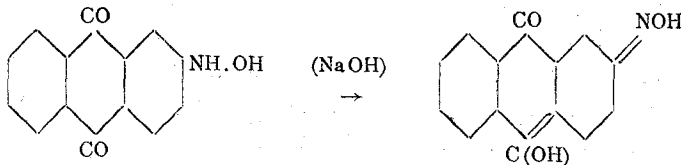
zwischen 158 bis 160°. Eine weitere Reinigung hat infolge der minimalen Ausbeuten nicht vorgenommen werden können — die bei obigem Versuche gewonnene Menge betrug nur einige Hundertstel Gramm. Aus demselben Grunde mußte von der Elementaranalyse Abstand genommen werden.

Das Produkt löst sich intensiv grün in verdünnter Natronlauge, so daß an seiner Natur als Hydroxylamino-anthrachinon kein Zweifel bestehen kann.<sup>1</sup> Versetzt man die rote Lösung des Körpers in kaltem Aceton mit verdünnter Natronlauge, so wird sie zuerst grün, beim Durchschütteln purpurrot (charakteristische Reaktion).

Die geringe Substanzmenge wurde benutzt, um zu prüfen, ob beim Verschmelzen mit Ätzkali oder Chlorzink Indanthren entstehe. Die Versuche ergaben ein negatives Resultat.

Der in Aceton unlösliche Rückstand von der Darstellung des 2-Hydroxylamino-anthrachinons hat sich als eine Mischung von unverändertem 2-Nitro-anthrachinon mit dem bis dahin unbekanntem 2, 2'-Azoxy-anthrachinon erwiesen, die durch siedenden Eisessig leicht getrennt werden können, da der Azoxykörper darin so gut wie unlöslich ist. Seine Entstehung ist auf die Einwirkung des Hydroxylamino-anthrachinons auf intermediär gebildetes 2-Nitroso-anthrachinon zurückzuführen, obwohl wir dieses nicht direkt nachweisen konnten,<sup>2</sup> und ist zweifellos die Ursache für die kümmerlichen Ausbeuten an 2-Hydroxylamino-anthrachinon.

<sup>1</sup> Es ist indessen erneut zu betonen (vgl. B. 37, 4439, Fußnote [1905]), daß die Hydroxylamino-anthrachinone in diesen gefärbten alkalischen Lösungen wahrscheinlich entgegen der landläufigen Annahme in Form ortho-, beziehungsweise para-chinoider Oxime vorliegen, z. B.

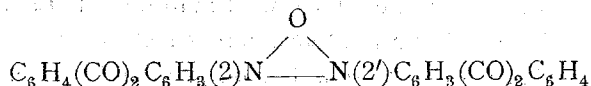


nicht etwa wegen ihrer Fähigkeit an sich, Salze zu bilden, da ja auch  $\beta$ -Phenylhydroxylamin Metallsalze gibt, aber wegen des die Salzbildung begleitenden Farbenwechsels.

<sup>2</sup> Über Nitroso-anthrachinone siehe Wacker, B. 35, 666 (1902).

Da der Azoxykörper auch und zwar, wie zu erwarten, mit besonderer Leichtigkeit aus der alkalischen Lösung des 2-Hydroxylamino-anthrachinons an der Luft entsteht — auch hier zweifellos unter Mitwirkung intermediär sich bildenden 2-Nitroso-anthrachinons — so haben wir für die Darstellung des

2, 2'-Azoxy-anthrachinons



die beiden Vorgänge — Reduktion des Nitro-anthrachinons und Oxydation des Hydroxylamino-anthrachinons — kombiniert.

Man schlämmt 5 g amorphes 2-Nitro-anthrachinon in einem Bechergläse in einer Lösung von 5 g Ätzkali in 110 g Wasser auf, fügt 2·5 g Traubenzucker in 10 g Wasser und 30 g Alkohol zu, erhitzt auf 50° und turbiniert ganz langsam bei dieser Temperatur, bis die alsbald eingetretene grüne Lösungsfarbe ins Bräunliche umzuschlagen beginnt, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Man setzt von neuem 2·5 g Traubenzucker in 10 g Wasser und 8 g 30prozentige Kalilauge zu und turbiniert weiter, bis die neu auftretende grüne Lösungsfarbe verschwunden ist. Weiterer Zusatz von Traubenzucker ruft jetzt gewöhnlich keine Grünfärbung mehr hervor, es sei denn, daß durch zu rasches Turbinieren und dadurch bedingte stärkere Luftaufnahme der Traubenzucker vorzeitig oxydiert worden war. Es wird nun von dem braunen Niederschlag (4·2 g) abfiltriert, dieser mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Er enthält keine Spur 2-Hydroxylamino-anthrachinon, dagegen neben dem Azoxy-anthrachinon (2·5 g) nicht unbedeutliche Mengen 2-Amino-anthrachinon (etwa 1·3 g) und geringe Mengen 2-Nitro-anthrachinon (etwa 0·2 g). Wir digerierten das Rohprodukt zunächst zweimal mit je 200 cm<sup>3</sup> kaltem Aceton, worin das 2-Nitro-anthrachinon vollständig, das 2-Amino-anthrachinon zum kleineren Teil in Lösung geht, und entfernten den Rest des Amino-anthrachinons durch zweimaliges Auskochen mit je 100 g Eisessig. Die Acetonfiltrate scheiden beim Konzentrieren zuerst das Nitro-anthrachinon

aus, das durch Schmelzpunkt und die charakteristische Aceton-Natronreaktion leicht identifiziert werden kann, dann das Amino-anthrachinon, welches durch Umlösen aus heißer, verdünnter Salzsäure gereinigt werden kann.

Der in Aceton und Eisessig unlösliche Rückstand ist nahezu reines 2, 2'-Azoxy-anthrachinon. Es krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol in kleinen, hellbraunen Prismen und prismatischen Tafeln und schmilzt bei  $342\cdot5^\circ$ .

0·1253 g Substanz gaben 0·3360 g  $\text{CO}_2$ , 0·0405 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·1309 g Substanz gaben  $7\cdot2 \text{ cm}^3 \text{ N}$  bei  $20^\circ$  und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$
C .....	73·14	73·34
H .....	3·62	3·08
N .....	6·38	6·12

2, 2'-Azoxy-anthrachinon ist so gut wie unlöslich in den tiefer siedenden Mitteln, verhältnismäßig leicht in siedendem Nitrobenzol. Mit Vitriolöl entsteht eine rote Lösung, die bei etwa  $90^\circ$  blutrot wird. Sehr charakteristisch und zur Erkennung kleinster Mengen 2, 2'-Azoxy-anthrachinon geeignet ist die Aceton-Natronreaktion. Eine Lösung desselben in heißem Aceton wird mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Natronlauge sofort kornblumenblau. Beim Abkühlen oder Zusatz von zuviel Lauge verschwindet die Farbe infolge Ausscheidung der gelösten Substanz.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß methylalkoholisches Kali auf 2-Nitro-anthrachinon in ganz anderer Weise einwirkt, wie auf Nitrobenzol. Während dort bekanntlich Azoxybenzol entsteht, bildet sich hier, wie schon Kaufler<sup>1</sup> unter Verwendung einer aus Methylalkohol und Kalium bereiteten Methylatlösung festgestellt hat, 2-Oxy-anthrachinon-methyläther. Durch elfstündiges Kochen von 3 g 2-Nitro-anthrachinon mit einer Lösung von 4 g Ätzkali in 42 g Methylalkohol erhielten wir 2·3 g 2-Oxy-anthrachinon-methyläther.

<sup>1</sup> B. 37, 65 (1904).

Auch diese Verbindung gibt wie 2-Nitro- und 2,2'-Azoxy-anthrachinon eine charakteristische Aceton-Natronreaktion; ihre acetonische Lösung wird durch einige Tropfen verdünnter Natronlauge schwach karmoisinrot, bei längerem Kochen braunrot.

#### Reduktion des 2,2'-Azoxy-anthrachinons.

2,2'-Azoxy-anthrachinon wird bei mehrstündigem Erwärmen mit wässrigem oder alkoholischem Ammonsulfid auf 100° nicht verändert. Bei fünfstündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammonsulfid auf 150 bis 160° geht etwa ein Drittel als 2-Amino-anthrachinon in Lösung, während die anderen zwei Drittel unverändert im ungelösten Rückstand gefunden werden.

Ganz ähnlich verhält sich 2,2'-Azoxy-anthrachinon gegen wässrig-alkoholisches Zinnoxidul-Natron. Schüttelt man es damit 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man geringe Mengen, turbinert man es 5 Stunden bei 50°, so erhält man etwa zwei Drittel davon in Form von 2-Amino-anthrachinon, während der Rest unangegriffen bleibt. Durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt, zeigte das 2-Amino-anthrachinon den Schmelzpunkt 300°. Ein anderes Reduktionsprodukt konnte nicht aufgefunden werden.