

# Über einige Azine und Chinondiazeide der Anthrachinonreihe

von

R. Scholl, Fritz Eberle und Walter Tritsch.

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

## 1. Azine aus 1.2.3-Triamino-anthrachinon.

(Bearbeitet von F. Eberle.)

Bringt man 1.2.3-Triamino-anthrachinon mit *o*-Dicarbonylverbindungen zur Reaktion, so wird man, je nachdem sich der Pyrazinkern angular in 1.2-Stellung oder linear in 2.3-Stellung angliedert, Azine von grundverschiedenem Charakter erwarten dürfen. Im ersten Falle sind bei Verwendung von *o*-Diketonen, beziehungsweise *o*-Chinonen Verbindungen zu erwarten, die wie das von Ullmann und Fodor<sup>1</sup> vor kurzem beschriebene angularare Anthrachinon-phenazin oder die im D. R. P. 170562 (1904)<sup>2</sup> der Elberfelder Farbenfabriken angeführten Azine aus 1.2-Diamino-anthrachinon durch Natriumhydrosulfit und Natronlauge in blaue Körper mit indanthrenähnlichen Eigenschaften verwandelt werden. Im zweiten Falle sind Verbindungen zu erwarten vom Charakter der sich vom 2.3-Diamino-anthrachinon ableitenden Azine,<sup>3</sup> die mit alkalischem Natriumhydrosulfit braune Reduktionsprodukte geben. Die Verwendung von Oxalsäure an Stelle eines *o*-Diketons wird im ersten Falle ein amidiertes *Pz*-Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon entstehen lassen, das mit dem nicht amidierten Körper<sup>4</sup> voraussichtlich die

<sup>1</sup> A., 380, 329 (1911).

<sup>2</sup> Friedl., 8, 348.

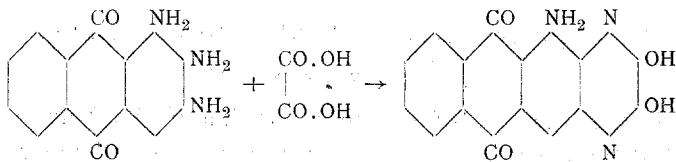
<sup>3</sup> Scholl und Kačer, B., 37, 4531 (1904); D. R. P. 170562 der Elberfelder Farbenfabriken (1904).

<sup>4</sup> Scholl und Edlbacher, B., 44, 1730 (1911).

Leichtlöslichkeit in alkalischem Natriumhydrosulfit gemein haben würde.

Unsere Versuche haben in allen Fällen — in Verwendung kamen Oxalsäure, Benzil, 1.2-Naphtochinon, Phenanthrenchinon und Isatin — zu Azinen geführt, die in einer heißen, mit Natronlauge versetzten Lösung von Natriumhydrosulfit unlösliche oder schwerlösliche braune Reduktionsprodukte gaben, was nach dem oben Gesagten als ziemlich sicheres Anzeichen für die lineare Angliederung des Azinkernes betrachtet werden darf.

Die Reaktion verläuft also z. B. mit Oxalsäure in folgender Weise:



Dem Einwande, daß die Unlöslichkeit dieses Produktes in alkalischem Natriumhydrosulfit gegenüber der Leichtlöslichkeit der nicht amidierten Verbindung durch die freie Aminogruppe bedingt, die Angliederung des Pyrazinringes also in diesem besonderen Falle dennoch in angularer Weise erfolgt sein könne, wäre zu begegnen durch den Hinweis, daß z. B. 4-Amino-indanthren<sup>1</sup> ebenso leicht eine Küpe gibt wie Indanthren selbst.

Für die Darstellung des 1.2.3-Triamino-anthrachinons benutzten wir das Verfahren von Scholl und Eberle,<sup>2</sup> welches vom 2-Amino-anthrachinon über das 1.3-Dinitro-2-nitramino- und weiter das 1.3-Dinitro-2-amino-anthrachinon führt, und zwar nitrierten wir unter den a. a. O., p. 4437, angegebenen Bedingungen bei 35°.<sup>3</sup>

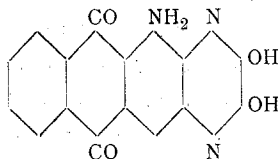
<sup>1</sup> Scholl und Berblinger, B., 36, 3438 (1903).

<sup>2</sup> B., 37, 4438 (1904).

<sup>3</sup> Das so bereitete 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon, gibt beim Entnitrieren zwar ein leicht zu reinigendes 1.3-Dinitro-2-amino-anthrachinon, ist aber im Gegensatz zu den a. a. O. gemachten Angaben selbst nicht rein und von einer höchst zersetzlichen Verunreinigung, die schon bei gewöhnlicher

Reines 1.2.3-Triamino-anthrachinon schmilzt, was hier nachgetragen sei, bei 325° und zersetzt sich dabei unter Gasentwicklung.

***Pz*-Dioxy-2.3-pyrazino-1-amino-anthrachinon<sup>1</sup> (*Pz*-Dioxy-1-amino-2.3-anthrachinoxalinchinon).**



1 Teil 1.2.3-Triamino-anthrachinon wurde nach der von Hinsberg<sup>2</sup> angegebenen allgemeinen Methode mit 10 Teilen wasserfreier Oxalsäure 1 bis 2 Stunden auf 155 bis 160° erhitzt, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und der nicht krystallisierbare Rückstand durch mehrmaliges Auflösen in siedender verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen durch Salzsäure gereinigt.<sup>3</sup>

0·1125 g Substanz gaben 0·2564 g CO<sub>2</sub> und 0·0362 g H<sub>2</sub>O.

0·1106 g Substanz gaben 13·6 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° und 745 mm.<sup>4</sup>

Temperatur saure Dämpfe abgibt, schwer zu befreien. Zur Darstellung reinen 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinons nitriert man besser nach der ersten der dort gegebenen Vorschriften bei tiefer Temperatur.

Zur Einwirkung von Salpetersäure auf 2-Amino-anthrachinon ist nachzutragen, daß letzteres bei mehrstündigem Kochen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 wie Alizarin (Schunck, A., 66, 197) und Purpurin (Strecker und Wolff, A., 75, 125) teilweise zu Phtalsäure abgebaut wird, die dem Rohprodukt durch kaltes Wasser entzogen und dann durch Sublimation gereinigt werden kann.

<sup>1</sup> Zur Nomenklatur siehe Scholl, B., 44, 1662 (1911).

<sup>2</sup> A., 237, 348 (1887).

<sup>3</sup> In derselben Weise reinigten Hinsberg und Schwantes Naphtodioxychinoxalin, B., 36, 4044 (1903).

<sup>4</sup> Die Stickstoffbestimmungen dieser und der folgenden Verbindungen liefern nur mit Kaliumchlorat oder Kaliumpermanganat nach dem Verfahren von Scholl, B., 43, 342 (1910) brauchbare Werte.

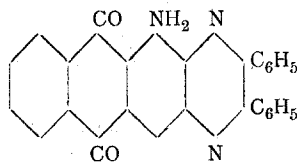
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9O_4N_3$
C .....	62·16	62·52
H .....	3·59	2·95
N .....	13·99	13·69

Die Verbindung ist bei 400° noch nicht geschmolzen. Sie sublimiert in glänzenden dunkelbraunen Nadeln unter teilweiser Zersetzung. In Wasser und den tiefersiedenden organischen Mitteln ist sie so gut wie unlöslich, schwer löslich mit brauner bis rotbrauner Farbe in siedendem Nitrobenzol und Chinolin. In Vitriolöl löst sie sich gelb und wird durch Wasser in roten Flocken wieder gefällt. In sehr viel siedender verdünnter Natronlauge löst sie sich rot und scheidet sich in der Kälte als rotes Natriumsalz aus. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge läßt sie sich auch beim Erwärmen nicht in Lösung bringen und unterscheidet sich dadurch charakteristisch von dem vor kurzem beschriebenen angularen *Pz*-Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon.<sup>1</sup>

Was die Frage nach der Konstitution des tautomer reagierenden Dioxyypyrazinkernes betrifft, so vergleiche man dazu die Erörterungen von Rich. Meyer<sup>2</sup> und O. Hinsberg<sup>3</sup> über die Konstitution des Dioxychinoxalins.

***Pz*-Diphenyl-2.3-pyrazino-1-amino-anthrachinon**  
(*Pz*-Diphenyl-1-amino-2.3-anthrachinoxalinchinon).



1 Teil 1.2.3-Triaminoanthrachinon und 0·95 Teile Benzil werden mit 200 Teilen Eisessig 2 Stunden am Rückflußkühler

<sup>1</sup> Scholl, Edlbacher, B., 44, 1730 (1911).

<sup>2</sup> B., 30, 769 (1897).

<sup>3</sup> B., 41, 2032 (1908).

zum Sieden erhitzt, die Lösung nach 24stündigem Stehen von der ausgeschiedenen schwarzen Verunreinigung (wahrscheinlich unverändertes Triaminoanthrachinon) abfiltriert und auf etwa ein Sechstel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Diphenyl-2.3-pyrazino-1-aminoanthrachinon als rotes Pulver aus. Es krystallisiert am schönsten aus heißem Methylalkohol in roten bis braunroten kleinen Nadeln und schmilzt bei 241°.

0·0894 g Substanz gaben 7·8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 25° und 760 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
N .....	9·98	9·84

Die Verbindung ist unzersetzt sublimierbar. Sie löst sich äußerst schwer in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, schwer in den übrigen tiefer siedenden Mitteln gelbrot bis rot, am leichtesten in Eisessig. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rot. Von Natriumhydrosulfit und Natronlauge wird sie auch in der Wärme nicht gelöst und äußerlich kaum verändert, stimmt also darin mit dem nicht amidierten *Pz*-Diphenyl-2.3-pyrazino-anthrachinon<sup>1</sup> überein.

### 2.3-(1'.2')-Naphthazino-1- oder -4-amino-anthrachinon (1'.2'-Naphth-1- oder -4-amino-2.3-anthrachinon-azin)

wurde erhalten bei einstündigem Kochen von 1 Teil 1.2.3-Triaminoanthrachinon und etwas mehr als der berechneten Menge 1.2-Naphthochinon in 400 Teilen Eisessig. Die nach zwei Tagen abgeschiedene dunkelbraune Verbindung wird wiederholt aus siedendem Eisessig umgelöst und schmilzt dann bei 266 bis 267°. In krystallinischem Zustande haben wir sie nicht erhalten.<sup>2</sup>

0·1110 g Substanz gaben 0·3115 g CO<sub>2</sub> und 0·0367 g H<sub>2</sub>O.

0·1029 g Substanz gaben 9·4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 22° und 763 mm.

<sup>1</sup> Scholl, Kačer, B., 37, 4534 (1904).

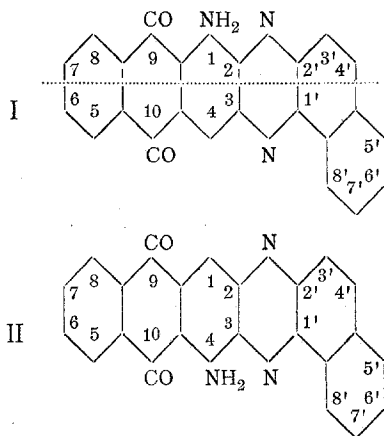
<sup>2</sup> Schon Hinsberg hat, A., 237, 343 (1887), auf die Schwierigkeiten bei der Darstellung reiner Azine aus 1.2-Naphthochinon hingewiesen.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2N_3$
C .....	76·54	76·77
H .....	3·67	3·49
N .....	10·61	11·20

Die Verbindung ist schwer löslich bis unlöslich in den tiefer siedenden Mitteln, ziemlich leicht rotbraun in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. In Vitriolöl löst sie sich dunkelbraun. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit wird sie äußerlich kaum verändert und gibt keine küpenartige Lösung.

Sie ist ein Aminoderivat des von Scholl und Kačer<sup>1</sup> beschriebenen 2.3-(1'.2')-Naph tazino-anthracinons und nach einer der beiden Formeln



konstituiert, zwischen denen wir keine Entscheidung getroffen haben.

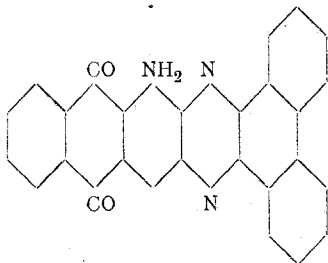
In seinen Vorschlägen zur Nomenklatur höher kondensierter Anthracenderivate hat der eine von uns über den Beginn der Bezifferung des Anthracenkernes für den vorliegenden Spezialfall, wo man im Zweifel sein kann, ob der amidierte Kohlenstoff mit 1 oder 4 zu bezeichnen ist, und für ähnliche

<sup>1</sup> A. a. O., p. 4533.

Fälle keine Entscheidung getroffen.<sup>1</sup> Der Anfang der Bezifferung ist aber auch in solchen Fällen eindeutig festgelegt, sobald man dem fraglichen Satze die folgende allgemeine Fassung gibt: »Für die Bezifferung legt man die für Anthracen übliche Stellungsbezeichnung zugrunde und beginnt mit jener  $\alpha$ -Stellung, die entweder auch dem aufgepfropften Kerne angehört oder mit dessen durch die verlängerte Längsachse des Anthracenkernes gebildetem leichteren Teile (ohne Einrechnung etwaiger Substituenten) auf derselben Seite liegt.«

Bei Befolgung dieser Regel kann über den Beginn der Bezifferung im vorliegenden Falle kein Zweifel bestehen. Verbindung I wäre danach zu bezeichnen als 2.3-(1'.2')-Naphthazino-1-, die Verbindung II als 2.3-(1'.2')-Naphthazino-4-amino-anthrachinon.

**2.3-(9'.10')-Phenanthrazino-1-amino-anthrachinon**  
**(9'.10'-Phenanthro-1-amino-2.3-anthrachinon-azin)**



scheidet sich sofort in rotbraunen Krystallnadeln aus beim Mischen heißer Lösungen von 1 g 1.2.3-Triamino-anthrachinon und 0.85 g Phenanthrenchinon in Eisessig. Es wurde noch einige Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten von den Krystallen abfiltriert. Aus siedendem Nitrobenzol krystallisiert das Azin in schönen, glänzenden, rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 361°. Für die Analyse wurden diese Krystalle bei 210° getrocknet.

0.1231 g Substanz gaben 0.3557 g CO<sub>2</sub> und 0.0398 g H<sub>2</sub>O.

0.1541 g Substanz gaben 13.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 29.5° und 756 mm.

<sup>1</sup> B., 44, 1662 a (1911).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{15}O_2N_3$
C .....	78·80	79·03
H .....	3·62	3·56
N .....	10·05	9·89

Die Verbindung ist unter teilweiser Zersetzung sublimierbar. Sie ist so gut wie unlöslich in den tiefer siedenden Mitteln, verhältnismäßig leicht in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin mit braunroter Farbe. In Vitriolöl löst sie sich dunkelbraunrot. Mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit wird sie in der Farbe kaum verändert und gibt wie das nicht amidierte 9'.10'-Phenanthro-2.3-anthrachinon-azin<sup>1</sup> keine Küpe.

**2.3-( $\alpha,\beta$ )-Indazino-1- oder -4-amino-anthrachinon**  
( $\alpha,\beta$ -Indo-1- oder -4-amino-2.3-anthrachinon-azin).

1.2.3-Triamino-anthrachinon und Isatin in kleinem Überschuß werden, in Eisessig gelöst, einige Zeit miteinander zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Azin als dunkelbraunes Pulver aus. Für die Analyse wurde es zweimal aus heißem Eisessig krystallisiert. Dunkelbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver, Schmelzpunkt oberhalb 400°.

0·1188 g Substanz gaben 0·3145 g CO<sub>2</sub> und 0·0361 g H<sub>2</sub>O.

0·1267 g Substanz gaben 16·8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 20° und 754 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{12}O_2N_4$
C .....	72·20	72·50
H .....	3·40	3·32
N .....	15·33	15·39

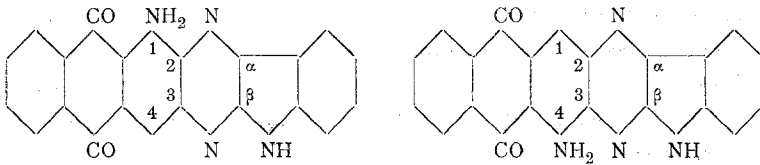
Die Verbindung löst sich dunkelbraungrün in Vitriolöl, ferner im Gegensatz zu den anderen Azinen aus 1.2.3-Triamino-anthrachinon, wenn auch schwer, beim Erhitzen mit

<sup>1</sup> Scholl und Kačer, a. a. O., p. 4532.



Natriumhydrosulfit und Natronlauge zu einer rotbraunen Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle hellbraun angefärbt wird.

Auch für diese Verbindung kommen, wie für das Naphtazino-aminoanthrachinon zwei Formeln in Frage, zwischen denen wir keine Entscheidung getroffen haben:



Bezüglich der Nomenklatur, beziehungsweise Bezifferung dieser Verbindungen vergleiche man das beim Naphtazino-amino-anthrachinon Gesagte, bezüglich der Frage nach der Konstitution des Indazinkernes die Betrachtungen von Schunck und Marchlewski<sup>1</sup> über die Konstitution des Indophenazins.

## 2. Chinonazide der Anthrachinonreihe.

(Bearbeitet von W. Tritsch.)

Die früher als Diazophenole bezeichneten Verbindungen, welche man heute, soweit es sich um farbige Körper handelt,<sup>2</sup> nach dem Vorgänge von L. Wolff<sup>3</sup> als Chinonderivate auffaßt und nach Hantzsch<sup>4</sup> als Chinondiazide bezeichnet, entstehen u. a. aus ortho- und para-halogensubstituierten Diazoniumsalzen entweder beim Erhitzen mit indifferenten Lösungsmitteln<sup>5</sup> oder bei der Einwirkung von Alkalien<sup>6</sup> oder den Salzen schwacher Säuren und selbst von siedendem Wasser.<sup>7</sup>

<sup>1</sup> B., 29, 195 (1896); vgl. auch Marchlewski und Radcliffe, B., 34, 1113 (1901); Buraczewski und Marchlewski, B., 34, 4008 (1901).

<sup>2</sup> Siehe Henle, A., 350, 344 (1906).

<sup>3</sup> A., 312, 127 (1900).

<sup>4</sup> B., 35, 890 (1902).

<sup>5</sup> Silberstein, J. pr. (2), 27, 107 (1883).

<sup>6</sup> E. Bamberger und Kraus, A., 305, 290 (1899); Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 24, 257 (1899); B., 39, 4248 (1906).

<sup>7</sup> Orton, J. Chem. Soc. London, 83, 796 (1903). Siehe auch Noelting und Battegay, B., 39, 79 (1906), woselbst auch Hinweise auf weitere, namentlich Patentliteratur.

Über die dabei sich abspielenden Vorgänge hat ein Meinungsaustausch zwischen Hantzsch<sup>1</sup> und Orton<sup>2</sup> stattgefunden. Während nach Hantzsch die Nitrosamine als Zwischenprodukte eine Rolle spielen sollen, nimmt Orton<sup>3</sup> an, daß durch Verschiebung des Hydroxyls des Diazoniumhydroxyds an ein Kohlenstoffatom des Ringes eine chinoide Zwischenform entstehe und durch Verlust von Halogenwasserstoff in das Chinondiazid übergehe.

Wir schließen uns der Auffassung Orton's an, einerseits weil sie uns einfacher und aus Gründen allgemeiner Art plausibler erscheint, andererseits weil sie im Gegensatz zu der Annahme von Hantzsch durch eine einfache Hilfsannahme auch den von Silberstein beobachteten Übergang des Tribromphenyldiazoniumnitrats in Dibromchinondiazid beim Erwärmen mit Benzol leichter zu erklären vermag.

Die von uns dargestellten Chinondiazide der Anthrachinonreihe lassen sich im Gegensatz zu den Chinondiaziden der Benzolreihe nicht mit Naphtolen und Naphtylaminen zu Azofarbstoffen kuppeln. Sie nähern sich in dieser Hinsicht den äußerst schwer kuppelnden Chinondiaziden (Diazooxyden) der Naphtalinreihe<sup>4</sup> sowie den Chinondiaziden aus 1.4-Amino-oxy- und 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon,<sup>5</sup> welche letztere nach einer gefälligen Privatmitteilung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zum Kuppeln mit Naphtolen nicht besonders geeignet sind. Auch mit Resorcin in sodaalkalischer Lösung, das, wie ich einer freundlichen Mitteilung des Herrn A. Bernthsen entnehme, am leichtesten kuppelt und noch in jenen Fällen Farbstoffe gibt, in denen alle anderen Komponenten, auch  $\beta$ -Naphtol, keine Resultate mehr geben, kuppeln sie erst beim Erhitzen und nur äußerst langsam.

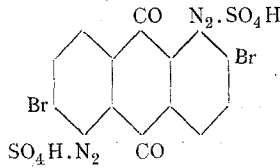
<sup>1</sup> B., 36, 2074 (1903).

<sup>2</sup> A. a. O.; ferner Proc. chem. Soc., 21, 12 (1905).

<sup>3</sup> Siehe auch Orton und Reed, J. chem. Soc. London, 91, 1554 (1907).

<sup>4</sup> Vgl. D. R. P. 181326, 182852; E. P. 15025/04; F. P. 351125 (zweiter Zusatz).

<sup>5</sup> D. R. P. 163447.

**Diprim-2.6-Dibrom-anthrachinon-1.5-bisdiazonium-sulfat**

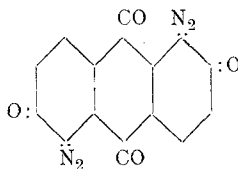
Man bringt 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon<sup>1</sup> in feinste Verteilung, indem man es in 36 Teilen Vitriolöl löst und 60 Teile Wasser unter Kühlung dazufließen läßt — es scheidet sich zunächst das graue Sulfat, dann die freie Base in roten Flocken aus — und diazotiert in dieser Suspension bei gewöhnlicher Temperatur mit 10prozentiger Natriumnitritlösung bis zur Endreaktion. Das Diazoniumsulfat scheidet sich in gelbroten Krystallen aus und wird nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und Äther gewaschen. Die im Vakuum getrockneten Krystalle zersetzen sich ohne Verpuffung bei 185 bis 186°.

0·1325 g Substanz gaben 10·6 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 22° und 738 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
N .....	8·99	9·12

Zur Umwandlung des 2.6-Dibrom-anthrachinon-1.5-bisdiazoniumsulfats in

**Anthrachinon-2.1, 6.5-bis-chinondiazid**

wird dasselbe in kaltem Wasser gelöst, die Lösung nötigenfalls zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert und nach

<sup>1</sup> Scholl, Berblinger, 37, 4181 (1905); Scholl, Krieger, B., 37, 4681 (1905).

Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Das Chinondiazid scheidet sich in schönen, metallisch grün glänzenden Krystallen ab, die im durchfallenden Lichte (unter dem Mikroskop) hellbraun erscheinen, neben geringen Mengen eines braunen Produktes, das durch siedendes Aceton oder durch Schlemmen leicht entfernt werden kann. Ausbeute 35% vom Gewicht des angewandten 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinons, d. i. 75% der Theorie.

0.1158 g Substanz gaben 0.2392 g CO<sub>2</sub> und 0.0207 g H<sub>2</sub>O.

0.1035 g Substanz gaben 16.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 16° und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
C .....	56.34	57.52
H .....	1.99	1.38
N .....	18.92	19.19

Anthrachinon-2.1,6.5-bis-chinondiazid verpufft bei raschem Erhitzen (Einführen in ein heißes Bad) bei 156°. Es ist auch in der Hitze so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen tiefer siedenden Mitteln, ausgenommen Eisessig, der es in der Hitze ziemlich leicht mit rotbrauner Farbe in Lösung nimmt. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser nicht gefällt. Konzentrierte Salzsäure führt es in ein hellbraunes Salz über, das bei Zusatz von wenig heißem Wasser gelbrot in Lösung geht. Konzentrierte Salpetersäure löst es gelbrot, Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur schwach braunstichig rot, in der Siedehitze fuchsinrot. Mit Natronlauge reagiert es beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Bildung einer braunroten Lösung, mit Phenylhydrazin wie ein echtes Chinon schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung. Mit alkalischem β-Naphtol oder R-Salz, desgleichen mit α- oder β-Naphtylamin, kuppelt es im Gegensatz zu den Chinondiaziden der Benzolreihe weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur, wohl dagegen in der Hitze, wenn auch nur äußerst langsam, mit Resorcin in sodaalkalischer Lösung. Mit heißer Soda allein gibt das

Chinondiazid eine rotgelbe, bei Gegenwart von Resorcin langsam eine violettbraune Lösung.

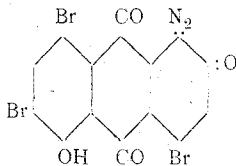
Wenn man 2.6-Dibromanthrachinon-1.5-bisdiazoniumsulfat 2 Stunden mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit erkalten läßt und den Niederschlag wiederholt aus Eisessig krystallisiert, so erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 289 bis 290° (korr.), die sich als identisch erwiesen mit dem 2.6-Dibrom-anthrachinon von Kaufler und Imhoff.<sup>1</sup> Ausbeute etwa 80%.

0.1320 g Substanz gaben 0.1352 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6O_2Br_2$
Br.....	43.59	43.73

#### 4.6.8-Tribrom-5-oxy-anthrachinon-2.1-chinondiazid



Das Ausgangsmaterial für diese Verbindung, das 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon,<sup>2</sup> läßt sich nicht so leicht wie 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon schon in wässriger Suspension diazotieren. Man diazotiert am besten in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrose bei 0°. Die Diazolösung gießt man in Eiswasser, filtriert von etwas Ungelöstem ab und erhitzt das Filtrat zum Sieden. Unter Stickstoffentwicklung bildet sich ein brauner Niederschlag, der aus Aceton in kristallinischer Form erhalten werden kann. Die Verbindung

<sup>1</sup> B., 37, 4706 (1904).

<sup>2</sup> Scholl, Berblinger, B., 37, 4183 (1905). Am einfachsten gewinnt man 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon durch zweistündiges Schütteln von 1 Teil gepulvertem amorphem 1.5-Diamino-anthrachinon mit 30 Teilen Wasser und 3 Teilen Brom bei Zimmertemperatur. Man wäscht das Rohprodukt mit bisulfithaltigem, dann mit reinem Wasser. Ausbeute quantitativ. Bromgehalt des Rohproduktes 56.2%, berechnet für  $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$  57.74.

schwärzt sich und sintert oberhalb 360°. Sie ist so gut wie unlöslich in den üblichen tiefer siedenden Mitteln, ausgenommen Aceton. In Vitriolöl löst sie sich rot.

0·1276 g Substanz gaben 0·1614 g CO<sub>2</sub> und 0·0124 g H<sub>2</sub>O.

0·1579 g Substanz gaben 7·1 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° und 766 mm.

0·1149 g Substanz gaben 0·1303 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>
C .....	34·50	33·41
H .....	1·08	0·60
N .....	5·26	5·57
Br.....	48·26	47·70

Die Verbindung löst sich schon in kalter verdünnter Natronlauge, leichter beim Erwärmen, dunkelbraun und wird dabei unter Gasentwicklung zersetzt. Mit  $\beta$ -Naphthol und *R*-Salz läßt sie sich nicht zu Azofarbstoffen kuppeln. Gegen Resorcin in sodaalkalischer Lösung verhält sie sich wie Anthrachinon-2.1,6.5-bis-chinondiazid.

Da nach Orton und Reed<sup>1</sup> sowohl ortho- als auch para-ständiges Halogen zur Bildung der Chinondiazidgruppe Veranlassung geben kann, ist obige Formel nur unter hierauf bezüglichem Vorbehalte aufgestellt. Bemerkt sei noch, daß der sozusagen normale Ersatz der Diazoniumgruppe durch Hydroxyl beim Verkochen *o*- und *p*-halogensubstituierter Diazoniumsalze mit Wasser auch von anderer Seite beobachtet worden ist.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> J. chem. Soc. London, 91, 1554 (1907); vgl. auch Bamberger und Kraus, B., 39, 4248, Fußnote 3 (1906).

<sup>2</sup> Zum Beispiel Orton, Coates und Burdelt, Proc. chem. Soc., 21, 168 (1905).