

Über die Einwirkung von Dimethylanilin auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitramino- anthrachinon

von

Alois Zinke.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Aus ihren Beobachtungen über die Einwirkung von siedendem Dimethylanilin auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinon haben Scholl und Krieger¹ den Schluß gezogen, daß die Nitraminogruppen zunächst durch Azoxydimethylanilingruppen $-\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2$ ersetzt werden, daß aber das so gebildete primäre Reaktionsprodukt für sich über 200° erhitzt oder mit siedendem Nitrobenzol behandelt die Azoxydimethylanilinreste unter der reduzierenden Wirkung der Methyle, die dabei in Formaldehyd übergehen, gegen Amidogruppen austauscht und in 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,8-diaminoanthrachinon übergeht. Während die Annahme über die Natur des Endproduktes nicht angezweifelt zu werden braucht, erscheint die Annahme, daß in dem Zwischenprodukt ein Azoxykörper vorliege, nicht genügend begründet, da das fragliche Produkt nicht mit den Merkmalen der völligen Reinheit erhalten wurde und Analysen von Verbindungen mit so hohem Molekulargewicht ($782 \cdot 1$) keine allzugroße Beweiskraft innewohnt.

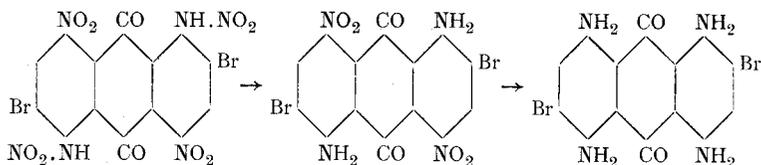
¹ B., 37, 4686 (1904).

Ich habe, um einen besseren Einblick in diese Vorgänge zu gewinnen, einige neue Versuche angestellt. Sie haben ergeben, daß die Einwirkung von siedendem Dimethylanilin auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon einen ziemlich verwickelten Verlauf nimmt und nach 2 Stunden, den von Scholl und Krieger eingehaltenen Versuchsbedingungen, trotzdem sich die Farbe der Lösung nach dieser Zeit nicht mehr verändert, noch nicht beendet ist. Auch mir ist es nicht gelungen, das erste Einwirkungsprodukt in reiner Form herauszuarbeiten. Aus der Analyse des nach $4\frac{1}{2}$ stündigem Sieden der Dimethylanilininlösung beim Erkalten ausgeschiedenen Rohproduktes muß geschlossen werden, daß es Dimethylanilinreste enthält, wahrscheinlich in Form von Azodimethylanilingroupen $-\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Ob diese aus Azoxydimethylanilingroupen durch die reduzierende Wirkung der Methyle entstanden sind, muß dahingestellt bleiben. Daß in der Reaktion Reduktionsvorgänge eine Rolle spielen, ist aber zweifellos, denn ich habe durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rohproduktes eine Verbindung in reinem Zustand isolieren können, die sich mit dem von Scholl und Krieger auf anderem Wege dargestellten 2, 6-Dibrom-1, 4, 5, 8-tetraminoanthrachinon¹ identisch erwiesen hat. Diese Verbindung entspricht dem von den Genannten aus dem primären Einwirkungsprodukte mit siedendem Nitrobenzol erhaltenen 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon und muß daraus durch Reduktion entstanden sein, was an die bekannte Tatsache erinnert, daß 1, 5-Dinitroanthrachinon durch siedendes Dimethylanilin zu 1, 5-Nitraminoanthrachinon reduziert wird.

Wenn man von den primären Einwirkungsprodukten, welche Dimethylanilinreste enthalten, absieht, wird die Einwirkung von Dimethylanilin auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon durch folgende Formeln zur Anschauung gebracht:

¹ B., 37, 4683 (1904).



Experimentelles.

2 g Ammonsalz des 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinons, dargestellt nach der Vorschrift von Scholl und Krieger,¹ wurden in einem mit Steigrohr versehenen kleinen Kolben mit 20 g frisch destilliertem Dimethylanilin langsam zum Sieden erhitzt oder in 20 g siedendes Dimethylanilin teilweise eingetragen. Am Anfange setzte eine ziemlich lebhaftere Reaktion ein. Die Lösung färbt sich zuerst violett, später blau. Im Kühlrohr setzten sich kleine Wassertropfen und weiße Krystallnadeln ab. Zu Beginn der Reaktion entweicht Stickstoffdioxid, nach 1 bis 1½ stündigem Erhitzen entsteht Ammoniak, das man am Geruch deutlich erkennen kann. Nach 4½ stündigem Sieden wurde heiß filtriert. Am Filter bleibt eine geringe Menge eines kohligten Produktes zurück. Das Filtrat wurde 48 Stunden stehen gelassen.

Das Kühlrohr wurde mit Wasser ausgespült, die wässrige Lösung durch Äther von etwas Dimethylanilin befreit und eingedampft. Aus dem salzartigen Rückstand entwickelte Natronlauge Ammoniak. Mittels Schwefelsäure und Ferrosulfat konnte Salpetersäure nachgewiesen werden. Die Krystalle im Kühlrohr waren demnach Ammoniumnitrat.

Aus dem Filtrat krystallisierte im Verlauf von 48 Stunden ein dunkelblaues Produkt in kugeligen Aggregaten. Es wurde durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt und mit Äther gewaschen. Es ist in den tiefer siedenden Mitteln nahezu unlöslich, ziemlich schwer, mit blauer Farbe, in siedendem Anilin und Chinolin. Um ungefähr eine Vorstellung über seine Natur zu erhalten, wurde es vor dem weiteren Umkrystallisieren analysiert.

¹ B., 37, 4682 (1904).

4·308 *mg* Substanz gaben 7·135 *mg* CO₂ und 1·81 *mg* H₂O.

4·688 *mg* Substanz gaben 0·55 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 739 *mm*.

3·698 *mg* Substanz gaben 2·89 *mg* Ag Br.

In 100 Teilen:

C 45·17, H 4·70, N 13·24, Br 33·26.

Diese Werte¹ liegen etwa in der Mitte zwischen den theoretischen Werten für 2,6-Dibrom-4,8-diamino-1,5-bisazoxydimethylanilin und 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraminoanthrachinon. Nur die zweite Verbindung hat sich sicher nachweisen und in reiner Form herausarbeiten lassen.

Das Rohprodukt wurde zu dem Zwecke wiederholt abwechselnd aus siedendem Anilin und Chinolin umkrystallisiert. Man erhält je nach der Konzentration der Lösung und der Schnelligkeit der Abkühlung Nadeln oder Rhomboeder von blauem Strich und prachtvoll dunkelbronzeglänzender Oberfläche. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die bei Wasserzusatz zuerst in Rot, dann in Violett und Blau umschlägt. Durch viel Wasser wird das freie Amin wieder ausgeschieden. Bei 360° konnte ein Schmelzen nicht beobachtet werden. Die Substanz stimmt in diesen Eigenschaften, sowie in der Zusammensetzung mit dem von Scholl und Krieger² beschriebenen 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraminoanthrachinon überein.

5·199 *mg* Substanz gaben 7·67 *mg* CO₂ und 1·12 *mg* H₂O.

0·1231 *g* Substanz gaben 14·5 *cm*³ Stickstoff bei 22° und 732 *mm*.

6·274 *mg* Substanz gaben 5·46 *mg* Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₄H₁₀O₂N₄Br₂</u> (425·96)
C	40·23	39·44
H	2·41	2·37
N	13·13	13·16
Br.....	37·04	37·52

¹ Der Wasserstoff ist sicher, wahrscheinlich infolge von mitabsorbiertem Brom oder Bromwasserstoff, zu hoch.

² B., 37, 4683 (1904).