

Zur Kenntnis der Anthrimide

von

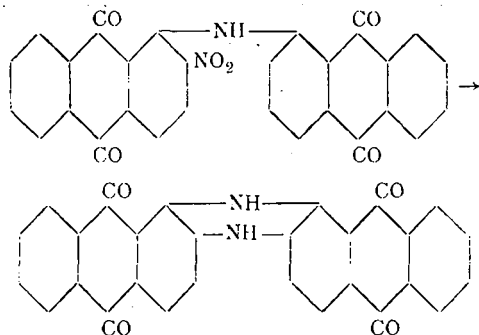
Alfred Eckert und Karl Steiner.

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Durch zahlreiche Patente der B. A. S. F., der Farbfabriken vormals Bayer & Co. und der Höchster Farbwerke ist eine Reihe von Substanzen bekannt geworden, die durch Verkettung zweier oder dreier Anthrachinonreste durch eine oder zwei NH-Gruppen entstehen. Diese Substanzen, kurzweg Anthrimide genannt, sind teils schon an und für sich Küpenfarbstoffe, teils sind sie wichtige Ausgangsmaterialien zur Darstellung solcher. Diese Körperklasse, der eine große technische Bedeutung zukommt, ist vorläufig noch nicht Gegenstand einer wissenschaftlichen Untersuchung gewesen, obwohl einige solcher Anthrimide in mehreren, Anthrachinonderivate betreffenden Arbeiten Erwähnung fanden. Besonders interessant erschien es auch, daß die nach Angabe einiger Patente leicht darstellbaren Nitroanthrimide durch einfache Reduktion in Indanthrenderivate überführbar seien. Im D. R. P. 213.501 ist die Nitrierung von 1-1'-Anthrimid, im D. R. P. 178.129 und 186.465 die von 1-2'-Anthrimid beschrieben. Über die Konstitution der erhaltenen Produkte ist jedoch keine Angabe gemacht. Nach dem D. R. P. 254.186 erhält man durch Nitrieren von 1-1'-Anthrimid in Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure ein Dinitroanthrimid, von dem gezeigt wird, daß es ein 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid ist. Die nach beiden eben erwähnten Patenten dargestellten Nitrokörper geben bei der Reduktion gute Küpenfarbstoffe. In Friedländer's »Fort-

schritte der Teerfarbenfabrikation¹ ist die Ansicht ausgesprochen, daß diese Küpenfarbstoffe Indanthrenderivate sind. Der Übergang der Nitroanthrimide in Azine wäre ja leicht verständlich. Wenn bei der Nitrierung Ortho-Nitroderivate entstehen, so könnte bei der Reduktion die Bildung des Azinringes stattfinden:



Man könnte so natürlich von allen drei Anthrimiden zu Indanthrenderivaten gelangen. Daß eine solche Überführung möglich ist, wird im D. R. P. 239.211 gezeigt, wo man durch Oxydation von *o*-Aminoanthrimiden in leicht verständlicher Reaktion zum Indanthren gelangt. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Reduktion von Nitroanthrimiden. Nimmt man an, daß sich bei der Reduktion Aminoderivate bilden, so ist nicht zu verstehen, warum diese dann in der Reduktionsflüssigkeit zum Azin oxydiert werden sollten. Es wäre allerdings denkbar, daß primär bei der Reduktion Hydroxylaminoderivate entstehen, aus denen der Azinring durch Wasserabspaltung gebildet werden könnte. Die Sache wird noch dadurch erschwert, daß bei der Nitrierung der Anthrimide keine Mononitroderivate, sondern höher nitrierte Produkte entstehen. So erhielten wir durch Nitrieren von 1-1'-Anthrimid je nach den eingehaltenen Bedingungen Di- oder Tetranitroanthrimid. Aus 1-2'-Anthrimid erhielten wir Di- oder Trinitroanthrimid. Bei der Nitrierung von 2-2'-Anthrimid haben wir bisher noch keine einheitlichen Substanzen erhalten.

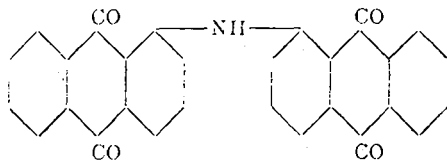
¹ Bd. VIII, p. 221; Bd. IX, p. 656.

Wir haben nun die in den erwähnten Patenten beschriebenen Reduktionsprodukte dieser Nitroderivate untersucht und konnten feststellen, daß dieselben keine Indanthren-derivate, sondern Oxyanthrimide sind, wenn man die Reduktion in alkalischer Lösung vornimmt. Zu einem anderen Resultate gelangten wir, als wir das Tetranitro-1-1'-Anthrimid mit sauren Reduktionsmitteln behandelten. Dabei erhielten wir ein Diamidoindanthren, analog wie man aus 2-2'-Dinitrodiphenylamin bei gleicher Reduktion Phenazin bekommt.¹

Wir haben in der vorliegenden Arbeit die drei einfachsten Dianthrachinoylimide durch Kondensation von Halogenanthrachinon mit Aminoanthrachinon unter Verwendung eines Kupfersalzes als Katalysator dargestellt. Dabei ist 2-ständiges Halogen nur schwer in Reaktion zu bringen, so daß z. B. beim 2-2'-Anthrimid ein etwas modifiziertes Verfahren angewendet werden mußte. Bei Verwendung von 1-Chlor- und 1-Aminoanthrachinon erhielten wir nahezu theoretische Ausbeute an 1-1'-Anthrimid. 2-Chlor- und 1-Aminoanthrachinon lieferte etwa 60% des erwarteten 1-2'-Anthrimids. Die schlechtesten Ausbeuten an reinem Material erhielten wir bei der Darstellung des 2-2'-Anthrimids. Die Menge des gebildeten Anthrimids konnte hier nicht genau bestimmt werden, da die Reinigung desselben sehr verlustreich ist.

Experimenteller Teil.

1-1'-Anthrimid.



Die Darstellung geschah mit einigen kleinen Abänderungen nach den Angaben des D. R. P. 162.824.

Es wurden also 4·4 Teile 1-Aminoanthrachinon, 4·8 1-Chloranthrachinon, 2·4 Natriumacetat, 0·4 Kupfer in zirka

¹ Siehe die folgende Mitteilung.

30 bis 40 Teilen Nitrobenzol 12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das abgeschiedene 1-1'-Anthrimid abgesaugt und der Reihe nach mit Alkohol, Wasser, Ammoniumchlorid, Ammoniak und schließlich wieder mit Wasser gewaschen.

Das in fast theoretischer Ausbeute entstandene Reaktionsprodukt ist ziemlich rein; geringe Mengen von nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien können durch Wegsublimieren im Vakuum bei höchstens 200° entfernt werden.

Das 1-1'-Anthrimid ist fast unlöslich in niedrigsiedenden Mitteln, etwas leichter in Chlor- und Nitrobenzol, aus welchem es in dunkelroten Nadelchen erhalten wird.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

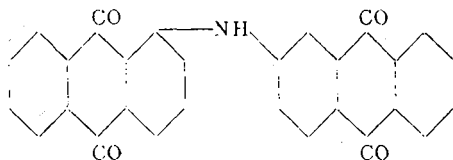
- I. 0·1497 g gaben 0·4253 g CO₂ und 0·0497 H₂O.
- II. 0·1415 g gaben 4·9 cm³ feuchten N (16°, 742 mm).
- III. 7·280 mg gaben 0·216 cm³ N (23°, 735 mm) nach Pregl.¹

In 100 Teilen:

Berechnet für C ₂₈ H ₁₅ NO ₄ :	C = 78·32,	H = 3·50,	N = 3·26.
Gefunden:	I. C = 77·49,	H = 3·72.	
	II.		N = 3·94.
	III.		N = 3·31.

Die Lösung in Schwefelsäure ist olivgrün und wird auf Zusatz von Borsäure tiefblau. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung tritt ein Farbenumschlag in Rot ein.

1-2'-Anthrimid.



Diese Substanz haben wir sowohl durch Kondensation von 1-Chloranthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon als auch von 2-Chloranthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon erhalten.

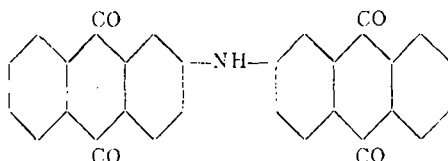
¹ Wir haben uns in der vorliegenden Arbeit mit großem Vorteil zumeist der ausgezeichneten mikroanalytischen Methoden von Pregl bedient.

Die Aufarbeitung erfolgt in der angegebenen Weise. Es krystallisiert aus Nitrobenzol in kupferroten Nadeln. Die Lösung in Schwefelsäure ist blaugrün und wird auf Zusatz von Borsäure blau, beim Erwärmen färbt sich diese Lösung violett.

0·1418 g gaben 4·4 cm^3 feuchten Stickstoff (13°, 748 mm).

In 100 Teilen ber. für $C_{23}H_{15}NO_4$: N = 3·26, gef. N = 3·58.

2-2'-Anthrimid.



Die Darstellung machte einige Schwierigkeiten. Nach D. R. P. 216.083 tritt 2-Chlor- und 2-Bromanthrachinon nicht in Reaktion. Wir haben dann auch versucht, 2-Jodanthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon zu kondensieren, erhielten aber höchstens Spuren des zu erwartenden Anthrimids. Wir konnten also auch in diesem Falle die schwere Beweglichkeit des 2-ständigen Halogens¹ konstatieren. In dem obgenannten Patent wird darum empfohlen, von der 2-Anthrachinonsulfosäure auszugehen. Doch konnten wir bei der Verwendung derselben keineswegs befriedigende Ausbeuten erhalten. Nach einem späteren D. R. P. 257.811 gelingt die Darstellung des 2-2'-Anthrimids auch aus 2-Chloranthrachinon, wenn man unter Ausschluß von Schwermetallsalzen und Verdünnungsmitteln arbeitet.

Wir haben daher molekulare Mengen von 2-Chloranthrachinon und 2-Aminoanthrachinon, mit Kaliumcarbonat gemischt, im Einschlußrohre mehrere Stunden auf 280° erhitzt. (Diese Temperatur muß genau eingehalten werden.) Aus dem stark verunreinigten Reaktionsprodukt entfernt man die

¹ Kauffler, Berl. Ber., 37, 59 (1904); Scholl und Holdermann, Berl. Ber., 44, 1089 (1911); Ullmann und Minajeff, Berl. Ber., 45, 687 (1912).

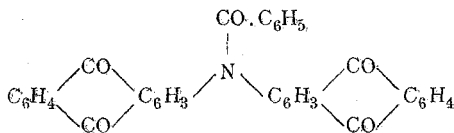
nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien durch Sublimation. Die weitere Reinigung erfolgt entweder durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder durch Sublimation des 2-2'-Anthrimids im Vakuum bei zirka 300°. Doch sind beide Methoden sehr mühsam und verlustreich. Das reine 2-2'-Anthrimid, das wohl noch nicht in reinem Zustande erhalten worden war, ist in Nitrobenzol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in hellen, kupferroten Nadelchen.

0·1161 g gaben 3·5 cm³ feuchten Stickstoff (10°, 750 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₅NO₄: N = 3·26, gef. 3·54.

Die Lösung in Schwefelsäure ist blau und bleibt sowohl beim Erhitzen als auch auf Zusatz von Borsäure unverändert. Durch Zusatz von Formaldehyd färbt sich die schwefelsaure Lösung olivgrün.

Benzoyl-1-1'-Anthrimid.



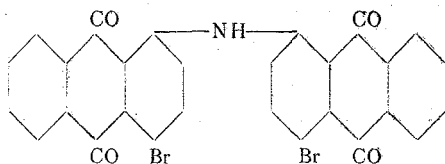
1-1'-Anthrimid wurde mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid ein bis zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich rote Lösung färbte sich sehr bald gelbbraun. Dann wurde in Wasser gegossen und wiederholt ausgekocht. Das entstandene Benzoylprodukt wurde aus Xylol oder Chlorbenzol umkrystallisiert; gelbe Nadelchen.

I. 6·186 mg gaben 0·173 cm³ N (19°, 724 mm).

II. 5·288 mg gaben 0·143 cm³ N (20°, 732 mm).

In 100 Teilen ber. für C₃₃H₁₉NO₅: N = 2·68, gef. I. N = 3·11, II. N = 3·03.

Die Substanz ist leicht löslich in Xylol und Chlorbenzol. In Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe. Beim schwachen Erwärmen tritt Verseifung ein, wobei sich die Schwefelsäure grün färbt. Die Küpe ist gelb.

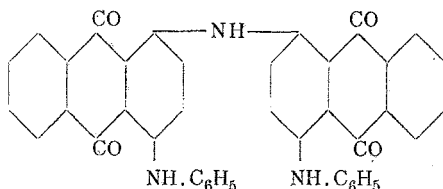
4-4'-Dibrom-1-1'-Anthrimid.

Ein Gemisch von gleichen Teilen fein gepulvertem 1-1'-Anthrimid und Natriumbicarbonat wird 2 bis 3 Tage lang unter einer Glasglocke der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wird die zusammenbackende Masse fein zerrieben. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht und aus Xylol umkrystallisiert. Dabei bleibt eine geringe Menge eines wahrscheinlich höher bromierten Produktes ungelöst. Dunkelrote Nadelchen, unzerstört sublimierbar.

0·1718 g gaben 0·1101 g AgBr.

In 100 Teilen ber. für $C_{28}H_{13}NO_4Br_2$: Br = 27·23, gef. Br = 27·27.

1-1'-Anthrimid nimmt also bei dieser Behandlung zwei Bromatome auf. Das entstandene Produkt ist wohl analog der Bildung von 1-Amino-4-Bromanthrachinon bei der Bromierung von 1-Aminoanthrachinon als 4-4'-Dibrom-1-1'-Anthrimid aufzufassen. Diese Vermutung konnte bewiesen werden durch die Darstellung des 4-4'-Dianilido-1-1'-Anthrimids, welches wir sowohl aus dem später zu beschreibenden 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid durch Kochen mit Anilin als auch aus dem eben erwähnten Bromsubstitutionsprodukt erhielten.

4-4'-Dianilido-1-1'-Anthrimid.

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man 1 g Dibromanthrimid, 0·2 g Natriumcarbonat und eine Spur Kupfer-

chlorür 4 bis 6 Stunden lang mit 30 cm^3 Anilin. Die zuerst rote Lösung wird sehr bald violett und endlich blau. Man gießt hierauf in verdünnte Salzsäure und reinigt durch Umkrystallisieren aus Xylol. Ganz rein erhält man die Verbindung durch Lösen in Pyridin und Versetzen der heißen Lösung mit Wasser.

5·006 mg gaben 0·316 cm^3 Stickstoff (24°, 727 mm).

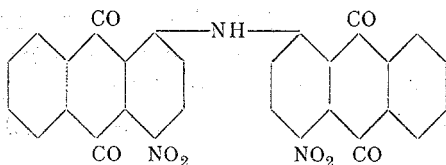
In 100 Teilen ber. für $C_{40}H_{25}N_3O_4$: N = 6·88, gef. N = 6·94.

Dunkelblaugrüne Nadeln, die sich leicht in Xylol, Chlorbenzol, Pyridin mit rein blauer Farbe lösen. Die Lösung in Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Erhitzen rotviolett. Mit Hydrosulfit erhält man eine rote Küpe. Doch hat die Verbindung nur geringe Affinität zur Faser.

Dasselbe Dianilidoanthrimid erhält man auch aus dem 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid durch Kochen mit Anilin. 0·5 g Dinitroanthrimid wurden mit 0·1 g Natriumcarbonat und überschüssigem Anilin 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung geschah genau so wie bei Verwendung des Bromids.

Nitrierung der Anthrimide.

4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid.



Bei der Nitrierung nach dem D. R. P. 254.816 erhielten wir hauptsächlich das später beschriebene Tetranitro-1-1'-Anthrimid. Durch Abänderung der Bedingungen konnten wir jedoch durch Nitrierung von 1-1'-Anthrimid direkt ein Dinitroanthrimid darstellen. 5 g Anthrimid und 5 g Borsäure wurden in 50 cm^3 Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wurde unter guter Kühlung genau mit der berechneten Menge 10% Mischsäure versetzt. Nach zweistündigem Stehen in der Kältemischung gießt man auf Eis. Das Reaktionsprodukt enthält

noch sehr viel unverändertes Anthrimid. Zur Entfernung desselben krystallisiert man es 5- bis 6mal aus Nitrobenzol um. Ein etwas reineres Dinitroanthrimid erhält man, wenn man bei der Nitrierung etwas weniger Schwefelsäure, wie oben angegeben, verwendet und den nach beendeter Nitrierung ausgeschiedenen Nitrokörper auf Asbest abfiltriert. Da derselbe in Schwefelsäure sehr schwer löslich ist, so kann man ihn etwas mit Schwefelsäure waschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitro- oder Chlorbenzol ist das Dinitroanthrimid völlig rein.

7.089 mg gaben 0.491 cm^3 Stickstoff (20°, 741 mm).

In 100 Teilen ber. für $C_{28}H_{13}N_3O_8$: N = 8.07, gef. N = 7.87.

Das 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimid ist schwer löslich in kaltem Nitro- oder Chlorbenzol und krystallisiert in kleinen, braunroten Schüppchen. In Schwefelsäure ist es schwer mit gelbgrüner Farbe löslich. Beim Erwärmen färbt sich diese Lösung rot, mit Borsäure wird sie schön rotviolett.

Da wir die Reaktionsbedingungen zur Darstellung dieser Verbindung etwas abgeändert hatten, erschien es uns nicht unwichtig, die Konstitution derselben durch Synthese zu beweisen. Wir haben zu diesem Zwecke 1-Amino-4-Nitroanthrachinon mit 1-Chlor-4-Nitroanthrachinon in derselben Weise kondensiert, wie dies bei der Darstellung der Anthrimide beschrieben worden ist.

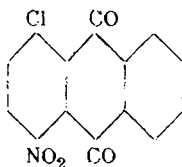
Das 1-Amino-4-Nitroanthrachinon haben wir uns nach den Angaben der D. R. P. 125.391 und 135.561 dargestellt. Wir erhielten durch Nitrieren von 1-Acetylaminoanthrachinon in Schwefelsäure bei tiefer Temperatur das 1-Acetylamino-4-Nitroanthrachinon. Die Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisiert; gelbe Nadeln die bei 258° schmelzen. Die Lösung in Schwefelsäure ist rein gelb.

Zur Verseifung wird in der fünffachen Menge Schwefelsäure gelöst und eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das rotgelbe 1-Amino-4-Nitroanthrachinon aus. Den Schmelzpunkt haben wir in Übereinstimmung mit Noelting und Wortmann¹ bei 296°

¹ Berl. Ber., 39, 642 (1906).

gefunden. Durch Reduktion konnten wir daraus außerdem noch das wohlcharakterisierte 1-4-Diamidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 268° darstellen.¹

1-Chlor-4-Nitroanthrachinon.



Diese Verbindung entsteht nach D. R. P. 137.782 durch Nitrieren von 1-Chloranthrachinon. Wir haben 20 g Chloranthrachinon in 200 g Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit 11 g 50% Nitriersäure langsam versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte wird das ausgeschiedene Chlornitroanthrachinon abgesaugt. Die Substanz ist stark durch mit-entstandene Isomere verunreinigt. Da sie von allen am schwersten löslich zu sein scheint, so wurde das Produkt erst mit wenig Eisessig ausgekocht und dann mehrmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

4·584 mg gaben 0·197 cm³ Stickstoff (15°, 732 mm).

In 100 Teilen ber. für C₁₄H₆NO₄Cl: N = 4·87, gef. N = 4·91.

Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig und Chlorbenzol, leicht in der Hitze und krystallisiert in großen, gelben Krystallen, die bei 259° schmelzen. In Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Wir erhielten von dieser Verbindung etwa 30% der Theorie.

Um sicherzustellen, daß die Stellung der Substituenten tatsächlich die angenommene ist, haben wir daraus das charakteristische 1-4-Di-*p*-Toluidioanthrachinon dargestellt. Diese technisch äußerst wichtige Substanz hatten wir aus Chinzarinhydrür nach D. R. P. 91.149 durch Kondensation mit *d*-Toluidin dargestellt. 10 g Leukochinzarin, 100 g *p*-Toluidin

¹ Noelting und Wortmann, l. c.; Ullmann, A., 318, 18 (1911).

und 100 g Borsäure wurden im Wasserstoffstrom 4 Stunden auf 120° erhitzt. Man löst dann die Schmelze in Salzsäure. Das zunächst gebildete Leuko-di-*p*-Toluidioanthrachinon oxydiert sich beim Umkrystallisieren leicht zum Anthrachinonderivat. Man erhält die Substanz aus Chlorbenzol in langen, blauen Nadeln, die bei 213° schmelzen.

4·330 mg gaben 0·270 cm³ N (22°, 735 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₃H₂₂N₂O₂: N = 6·70, gef. N = 6·97.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Chlorbenzol, leicht in heißem. Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe.

Die Darstellung dieser Verbindung aus dem obigen Chlornitroanthrachinon stößt auf Schwierigkeiten. Kocht man dasselbe nämlich mit *p*-Toluidin, so verfärbt sich zwar die anfangs helle Lösung sehr bald, doch konnten wir daraus kein reines Toluidioanthrachinon darstellen. Erst als wir nach den Angaben des D. R. P. 92.591 arbeiteten, gelang es ohne Schwierigkeiten. Es wurden 1 g Chlornitroanthrachinon, 1 g Zinnchlorür, 0·5 g Natriumcarbonat, 1 g Borsäure und 10 g *p*-Toluidin 3 Stunden erhitzt. Die Aufarbeitung der Schmelze geschah genau so, wie oben beschrieben. Das so dargestellte Di-*p*-Toluidioanthrachinon ist mit dem aus Chinizarin erhaltenen identisch. Es schmilzt bei 213°, ein Gemisch beider schmilzt ebenfalls bei dieser Temperatur. Damit ist auch bewiesen, daß das verwendete Chlornitroanthrachinon als 1-Chlor-4-Nitroanthrachinon anzusprechen ist.

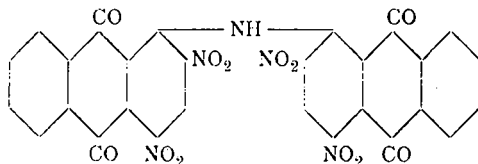
Die Kondensation des 1-Amino-4-Nitroanthrachinons mit dem 1-Chlor-4-Nitroanthrachinon geschah in bekannter Weise durch zwölfstündiges Erhitzen gleicher Teile der beiden Komponenten mit Kaliumcarbonat und Kupferchlorür in Nitrobenzollösung.

3·512 mg gaben 0·246 cm³ Stickstoff (14°, 726 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₃O₈N₃: N = 8·09, gef. N = 7·96.

Das so dargestellte 4-4'-Dinitroanthrimid ist mit dem durch Nitrieren erhaltenen vollständig identisch, womit die Konstitution des letzteren erwiesen ist.

4-4', 2-2'-Tetranitro-1-1'-Anthrimid.



Dieses erhält man, wenn man einen Teil fein gepulvertes 1-1'-Anthrimid in die fünffache Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·5 einträgt und 1 Stunde am Wasserbade erwärmt. Bald beginnt sich das in der Säure schwer lösliche Nitroprodukt in roten, glänzenden Krystallen abzuschneiden. Man verdünnt nach dem Erkalten mit 15 Teilen Eisessig und saugt ab. Ausbeute zirka 80%. Beim Verdünnen der Mutterlauge erhält man eine geringe Menge einer roten, äußerst zersetzlichen Substanz, deren Reindarstellung uns nicht gelungen ist. Das Rohprodukt, das schon fast rein ist, wird aus Eisessig, in welchem es sehr schwer löslich ist, oder aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

I. 0·1108 g gaben 0·2261 g CO₂ und 0·0198 g H₂O.

II. 0·1684 g gaben 16·9 cm³ feuchten Stickstoff (19°, 750 mm).

III. 4·046 mg gaben 0·406 cm³ Stickstoff (22°, 736 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₁O₁₂N₅: C = 55·16, H = 1·82, N = 11·50;
gef. I. C = 55·65, H = 2·00,

II. N = 11·34,

III. N = 11·27.

Es entsteht also bei dieser Arbeitsweise ein Tetranitroanthrimid und dürfte dieses mit dem im D. R. P. 213.501 beschriebenen Nitrokörper identisch sein. Es ist leicht löslich in heißem Nitro- und Chlorbenzol, etwas schwerer in Eisessig. Es krystallisiert in rotorange gefärbten Nadeln. In kalter Schwefelsäure ist es in der Kälte unlöslich. In warmer Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Blutrot umschlägt.

Die Konstitution dieser Substanz konnten wir allerdings nicht durch Synthese feststellen. Da man aber bei gelinder Nitrierung des 1-1'-Anthrimes ein 4-4'-Dinitroanthrimid erhält, so ist zu erwarten, daß sich primär auch bei energischer Nitrierung dieses Derivat bilden wird. Da das 4-substituierte

1-Aminoanthrachinon bei Versuchen, weitere Wasserstoffe zu ersetzen, auch stets in der 2-Stelle angegriffen wird, und da man ja nach einer Patentanmeldung der B. A. S. F. (Kl. 12 q, B. 73.033) bei der direkten Nitrierung von 1-Aminoanthrachinon auch ein Gemisch von 1-Amino-4-Nitroanthrachinon und 1-Amino-2-Nitroanthrachinon erhält und da man ferner durch Nitrieren von 1-Amino-4-Chloranthrachinon nach derselben Patentanmeldung 1-Amino-2-Nitro-4-Chloranthrachinon bekommt, so ist es mit größter Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß die Substanz die oben angegebene Konstitution besitzen wird. Sie ergibt sich auch durch die weiter unten zu besprechende Überführung des Tetranitroanthrimids in Diamidoindanthren.

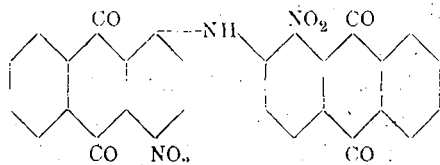
Nitrierung von 1-2'-Anthrimid.

Ein Dinitro-1-2'-Anthrimid erhält man beim Nitrieren von 1-2'-Anthrimid in Nitrobenzollösung nach D. R. P. 186.465. Wir haben 3 g fein gepulvertes Anthrimid in 20 cm³ Nitrobenzol suspendiert und 2 cm³ Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.5 eingetropf. Die Mischung wird dann 1 Stunde am Wasserbade erwärmt. Schon in der Hitze beginnt die Ausscheidung kleiner, gelber Krystalle, die man nach dem Erkalten abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

6.104 mg gaben 0.423 cm³ Stickstoff (20°, 744 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₀O₈N₂: N = 8.07, gef. N = 7.91.

Das Dinitro-1-2'-Anthrimid ist schwer löslich in Eisessig und Chlorbenzol, leichter in Nitrobenzol, aus dem man es in orangefarbenen Blättchen erhält. In Schwefelsäure ist es schwer mit blutroter Farbe löslich. Die Konstitution konnten wir noch nicht durch Synthese beweisen. Aus dem Verhalten bei der Reduktion kann man schließen, daß sich die beiden Nitrogruppen in einer 1-Stellung befinden, daß es also wahrscheinlich ein 1'-4-Dinitro-1-2'-Anthrimid ist.

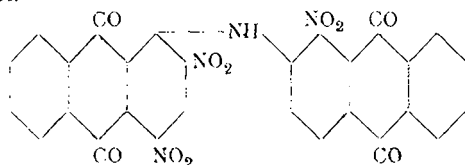


Nitriert man das 1-2'-Anthrimid nach den Angaben des D. R. P. 178.129, so erhält man ein Trinitroderivat. Wir haben das fein gepulverte Anthrimid in die fünffache Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·5 in der Kälte eingetragen, dann wurde am Wasserbad erwärmt. Dabei löst sich das Anthrimid vollständig auf. Das in der Kälte abgeschiedene Nitroprodukt wird abgesaugt und aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

3·498 mg gaben 0·322 cm³ Stickstoff (23°, 727 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₂O₁₀N₄: N = 10·13, gef. 10·15.

Das so dargestellte Trinitro-1-2'-Anthrimid krystallisiert in gelben Nadelchen, die sich in Schwefelsäure mit roter Farbe lösen. Aus seinem Verhalten bei der Reduktion kann man schließen, daß es wahrscheinlich ein 2-4-1'-Trinitro-1-2'-Anthrimid ist.



Nitroderivate des 2-2'-Anthrimids haben wir bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten, da die Darstellung größerer Mengen reinen Anthrimids sehr mühsam ist und die Nitrierung des Rohproduktes nur geringe Ausbeute an krystallisierten Substanzen ergab.

Reduktion der Nitroanthrimide.

Behandelt man Nitroanthrimide mit alkalischen Reduktionsmitteln nach D. R. P. 178.129, so entstehen sehr bald grün oder blau gefärbte Lösungen der primär gebildeten Hydroxylaminverbindungen. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich dann ein Niederschlag ab und gleichzeitig nimmt man wahr, daß Ammoniak abgespalten wird.

Da es uns viel wichtiger schien, die durch Ammoniakabspaltung entstehenden Derivate zu untersuchen, so haben wir nicht auf die Gewinnung der den Nitroderivaten entsprechenden Aminverbindungen hingearbeitet.

Wir haben zunächst eine

Reduktion des 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrimids,

also des einfachsten, synthetisch dargestellten Anthrimids vorgenommen. Es wurde zu diesem Zwecke das Anthrimid mit überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlösung längere Zeit gekocht. Die Lösung färbt sich grün und es scheidet sich zunächst das Diaminoanthrimid in dunklen Flocken ab. Als bald kann man eine Abspaltung von Ammoniak wahrnehmen. Diese ist erst nach achtstündigem Kochen beendet.

Wir haben das Ammoniak quantitativ bestimmt, indem wir die Reduktion in dem gewöhnlich für die Bestimmung von Ammoniak verwendeten Apparat vorgenommen haben. Das aus 0.4269 g abgespaltenem Ammoniak verbrauchte $16.07 \text{ cm}^3 \text{ } n/_{10} \text{ HCl} = 0.02732 \text{ g NH}_3$.

1 Mol (= 519.1 g) spaltet also ab = 33.2 g NH₃ statt ber. 34.0 g NH₃.

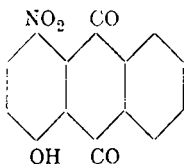
Bei der Reduktion sind also die beiden *p*-ständigen Nitrogruppen als Ammoniak abgespalten worden. Die entstandene Substanz, ein 4-4'-Dioxy-1-1'-Anthrimid, wird zunächst mit Salzsäure ausgefällt und zur weiteren Reinigung einmal mit Alkohol und Xylol ausgekocht. Dann wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

5.752 mg gaben 0.138 cm³ Stickstoff (19°, 724 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₅O₆N: N = 3.04, gef. N = 2.67.

Wir haben, um das so dargestellte 4-4'-Dioxy-1-1'-Anthrimid noch besser zu charakterisieren, auch die Synthese desselben ausgeführt. Es wurde nach den Angaben des D. R. P. 162.824 1-Amino-4-Oxyanthrachinon mit 1-Chlor-4-Oxyanthrachinon kondensiert.

Zur Darstellung des 1-Amino-4-Oxyanthrachinons haben wir das nach dem D. R. P. 163.024 durch Nitrieren dargestellte Nitrooxyanthrachinon reduziert. Damit ist gleichzeitig auch gezeigt worden, daß bei der Nitrierung von 1-Oxyanthrachinon

1-Nitro-4-Oxyanthrachinon

entsteht.

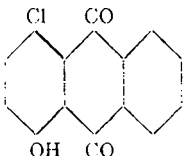
Es wurden 10 g Erythroxyanthrachinon in 100 cm^3 Schwefelsäure gelöst und diese Lösung zur Bildung des Borsäureesters mit 5 g Borsäure kurze Zeit erwärmt; nach dem Erkalten werden langsam 10 cm^3 50% Nitriersäure eingetragen. Man läßt noch 3 Stunden in der Kälte stehen und gießt dann auf Eis. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Substanz rein.

6·836 mg gaben 0·308 cm^3 Stickstoff (19°, 750 mm).

In 100 Teilen ber. für $C_{14}H_7O_3N$: N = 5·21, gef. N = 5·32.

Das so dargestellte 1-Nitro-4-Oxyanthrachinon krystallisiert aus Eisessig in goldgelben Nadeln, die bei 267° schmelzen. In heißer Lauge löst es sich mit orangeroter Farbe. Bei der angegebenen Arbeitsweise entstehen Isomere nur in ganz untergeordneter Menge.

Durch Reduktion mit Schwefelnatrium erhielten wir das von Schmidt und Gattermann¹ dargestellte 1-Amino-4-Oxyanthrachinon.

1-Chlor-4-Oxyanthrachinon.

wurde durch Chlorieren von Erythroxyanthrachinon nach dem D. R. P. 131.403 dargestellt. Man löst 10 g Erythroxyanthrachinon in 200 g Eisessig und verdünnt mit 400 cm^3 Wasser, in dem man vorher 8 g Natriumchlorat gelöst hat. In die so

¹ Berl. Ber., 29, 2943 (1896); Wacker, Berl. Ber., 35, 3923 (1902).

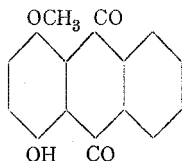
dargestellte Suspension von fein verteiltem Erythroxyanthrachinon werden bei Wasserbadtemperatur 12 cm^3 konzentrierter Salzsäure zugesetzt. Die gelbe Farbe des Oxyanthrachinons schlägt bald in Orange um. Nach dem Absaugen wird aus Eisessig umkrystallisiert.

$6\cdot277\text{ mg}$ gaben $3\cdot476\text{ mg}$ AgCl.

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$: Cl = $13\cdot56$, gef. Cl = $13\cdot70$.

Das so dargestellte 1-Chlor-4-Oxyanthrachinon ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Chlorbenzol. Es krystallisiert in orangegelben Nadeln, die bei 186° schmelzen. In heißer Lauge löst es sich mit roter Farbe. Bemerkenswert ist die große Beständigkeit dieser Verbindung. Man muß daher bei der Analyse besonders stark anheizen und langsam verbrennen, da sonst ein großer Teil unverändert über die glühenden Platinsterne destilliert.

Um die Stellung des Chlors zu ermitteln, haben wir dasselbe durch Methoxyl ersetzt. Es wurde 1 g der Verbindung nach dem D. R. P. 229.316 mit 2 g Kaliumhydroxyd und 25 cm^3 Methylalkohol 12 Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 189° , die sich in Schwefelsäure mit roter Farbe lösen. Da die Substanz beim Verseifen Chinizarin lieferte, ist sie als Chinizarinmethylether,

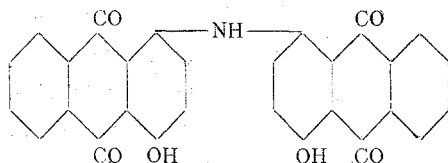


anzusprechen. Zur Verseifung wurde mit der 10fachen Menge Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure mehrere Stunden auf 140° erhitzt. Die schwere Verseifbarkeit ist bemerkenswert. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und das Chinizarin aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Es wurde als solches durch den Schmelzpunkt, Mischungsschmelzpunkt mit reinem Chinizarin und durch Vergleich seiner Lösung in Lauge mit einer solchen von reinem Chinizarin charakterisiert.

Man erhält also beim Chlorieren von Erythroxyanthrachinon 1-Chlor-4-Oxyanthrachinon, und zwar als einziges Produkt, frei von Isomeren.

Zur Darstellung des

4-4'-Dioxy-1-1'-Anthrims



wurden wie gewöhnlich die beiden Komponenten in Nitrobenzollösung unter Zusatz eines Kupfersalzes und eines salzsäurebindenden Mittels erhitzt. Die Reinigung des entstandenen Produktes ist etwas schwieriger, da von dem gesuchten Anthrimid nur wenig entsteht. Während unverändertes Chloroxyanthrachinon sehr leicht zu entfernen ist, muß man zur Beseitigung des nicht in Reaktion getretenen Aminoxyanthrachinons sehr lange (6 bis 8 Stunden) auf 250° im Vakuum erhitzen. Doch auch dann sind noch nicht alle Verunreinigungen wegsublimer, wie aus den viel zu hohen Werten der Stickstoffbestimmung zu ersehen ist. Man kocht darum mit wenig Nitrobenzol aus und krystallisiert dann den ungelöst gebliebenen Anteil noch zweimal aus Nitrobenzol um.

6·095 mg gaben 0·169 cm³ Stickstoff (20°, 742 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₅O₆N: N = 3·04, gef. N = 3·15.

Violett schimmernde Nadeln. Dieses Oxyanthrimid löst sich in Nitrobenzol mit blauer Farbe, die Lösung in Schwefelsäure ist schön grün und schlägt auf Zusatz von Borsäure in Rotviolett um. In Alkalien löst es sich nur schwer mit violetter Farbe.

Wir haben nun das aus 4-4'-Dinitro-1-1'-Anthrims dargestellte Oxyanthrimid mit dem synthetisch erhaltenen verglichen und konnten feststellen, daß es sich in Schwefelsäure, Schwefelsäure und Borsäure und in Alkalien mit genau der gleichen Farbe löst. Nur die Farbe der Lösung

in Nitrobenzol war etwas verschieden. Während sich nämlich das synthetisch bereitete Oxyanthrimid darin rein blau löst, war die Lösung des aus dem Dinitroanthrimid dargestellten Produktes rotviolett. Diese Verschiedenheit ist wohl nur auf eine geringe Verunreinigung zurückzuführen.

Reduktion des 4-4'-2-2'-Tetranitro-1-1'-Anthrimids.

Behandelt man dieses Nitroanthrimid mit Zinnoxidkalki, so erhält man eine blaugüne Lösung, aus der sich beim Kochen ein dunkler, blaugrüner Niederschlag abscheidet. Dabei werden 2 Moleküle Ammoniak abgespalten, quantitativ jedoch nur bei sehr langem, mindestens achtstündigem Kochen. Wir haben diese Ammoniakabspaltung genau so, wie früher angegeben, quantitativ gemessen.

Das aus 0.6530 g abgespaltene Ammoniak verbrauchte $21.59 \text{ cm}^3 \text{ } n/_{10} \text{ HCl} = 0.0367 \text{ g NH}_3$.

1 Mol (= 609.1 g) spaltet ab 34.2 g NH_3 statt ber. 34.0 g NH_3 .

Nur bei sehr langem Kochen erhielten wir eine Substanz von konstanter Zusammensetzung. Sie wurde zunächst mit Salzsäure, dann wiederholt mit Alkohol und Xylol ausgekocht. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man 2- bis 3mal aus Nitrobenzol um.¹

I. 5.085 mg gaben 12.65 mg CO_2 und 1.64 mg H_2O .

II. 5.043 mg gaben 12.57 mg CO_2 und 1.64 mg H_2O .

III. 0.1122 g gaben 7.8 cm^3 feuchten Stickstoff (17°, 734 mm).

IV. 5.072 mg gaben 0.375 cm^3 Stickstoff (22°, 744 mm) mit Kaliumchlorat.

V. 0.1345 g ergaben nach der Methode von Varrentrapp-Will eine 8.10 $\text{cm}^3 \text{ } n/_{10}$ Salzsäure entsprechende Menge Ammoniak.

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$: C = 68.25, H = 3.48, N = 8.54

gef. I. C = 67.85, H = 3.61,

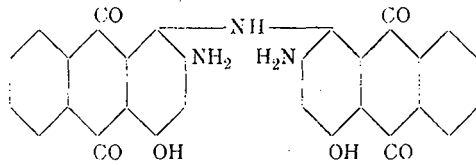
II. C = 67.95, H = 3.64,

III. N = 7.77, IV. N = 8.37, V. N = 8.42.

¹ Zur Analyse dieser äußerst schwer verbrennlichen Substanz möchten wir bemerken, daß wir bei der Dumas'schen N-Bestimmung nur bei Verwendung von Kaliumchlorat richtige Werte erhielten. (Siehe dazu Scholl, Berl. Ber., 43, 342 [1910].) Wir haben auch die alte Varrentrapp-Will'sche Methode versucht und bekamen sofort richtige Resultate. Es dürfte daher für schwer zersetzliche Substanzen diese Methode mit Vorteil anzuwenden sein. Siehe auch Grünhagen, A., 256, 289, 293 (1889).

Nimmt man an, daß die Reduktion analog der früher beschriebenen unter Abspaltung der beiden *p*-ständigen Nitrogruppen erfolgt, so kann man die Substanz als

4-4'-Dioxy, 2-2'-Diamido-1-1'-Anthrimid



ansprechen. Sie krystallisiert aus Nitrobenzol in undeutlichen, mikroskopisch kleinen, dunkelgrünen Nadelchen. In niedrig siedenden Lösungsmitteln ist dieses Amidooxyanthrimid äußerst schwer löslich, leichter in Nitrobenzol und Chinolin mit blaugrüner Farbe. Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe, Alkalien nur schwer mit rotvioletter Farbe. Die Küpe ist blaugrün gefärbt.

Daß wir es bei dem vorliegenden Derivat nicht mit einem Abkömmling des Indanthrens zu tun haben, ergab sich auch aus dem Verhalten bei der Oxydation. Während bekanntlich die stark gefärbten Indanthrenderivate bei gelinder Oxydation in gelbe Azinderivate übergehen, trat bei Behandlung unseres Produktes mit Oxydationsmitteln keine Aufhellung ein. Wir haben eine Lösung in Schwefelsäure mit einem großen Überschuß an Salpetersäure versetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit sehr schön rotviolett. Nach zwölfstündigem Stehen wurde in Wasser gegossen. Es fielen dunkle Flocken aus, die nicht näher untersucht wurden. Auch bei Verwendung von Chromsäure erhält man dasselbe Resultat. Doch darf man in diesem Falle keinen zu großen Überschuß an Oxydationsmitteln anwenden, da sonst vollständige Verbrennung eintritt.

Der Versuch, aus dem Aminooxyanthrimid weiter Ammoniak abzuspalten¹ und so den Azinring zu schließen, gelang nicht.

¹ Nach Täubner, Berl. Ber., 24, 197 (1891).

Man erhält dieselbe Substanz übrigens auch, wenn man statt Zinnoxidkalk Schwefelnatrium als Reduktionsmittel anwendet. Setzt man das Kochen bis zur Beendigung der Ammoniakabspaltung fort, so erhält man die eben beschriebene Substanz.

Ganz anders verläuft die Reduktion in saurer Lösung. Läßt man in die siedende Lösung von Tetranitroanthrimid in Eisessig, Zinnchlorür, in konzentrierter Salzsäure gelöst, einfließen, so findet stürmische Reaktion statt. Die Flüssigkeit färbt sich grün und scheidet bald einen graugrünen Niederschlag ab. Nach einstündigem Kochen filtriert man heiß ab. Beim Waschen mit Wasser wird das ursprünglich ausgeschiedene Chlorhydrat zersetzt und die Farbe geht in Blaugrün über. Man kocht dann noch mit Xylol aus und krystallisiert aus Nitrobenzol um.

I. 4·236 *mg* gaben 10·99 *mg* CO₂ und 1·39 H₂O.

II. 5·608 *mg* gaben 0·581 *cm*³ N (24°, 748 *mm*).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₆O₄N₄: C = 71·16, H = 3·42, N = 11·87.

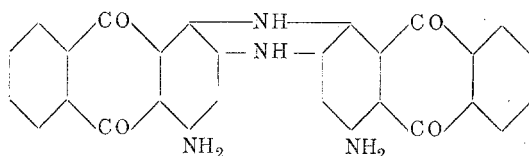
gef. I.

C = 70·76, H = 3·67,

II.

N = 11·72

Das 4-4'-Diamidoindanthren



krystallisiert in kleinen grünen Nadelchen mit blauem Oberflächenschimmer. In kaltem Nitrobenzol ist es sehr schwer löslich, leichter in heißem mit grüner Farbe. Schwefelsäure löst mit rein grüner Farbe. Die Küpe ist ebenfalls grün gefärbt.

Reduktion des 1'-4-Dinitro-1-2'-Anthrimids.

Dieselbe wurde genau so ausgeführt, wie oben angegeben. Wir konnten feststellen, daß beide Nitrogruppen als Ammoniak abgespalten wurden.

Das aus 0·2370 *g* abgespaltene Ammoniak neutralisierte 8·89 *cm*³ $\frac{n}{10}$ HCl = 0·01512 *g* NH₃.

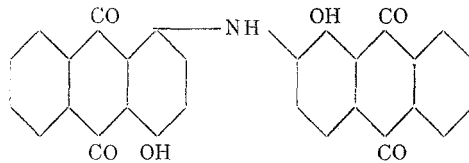
1 Mol (= 519·1) spaltet ab 33·1 g NH_3 statt ber. 34·0 g NH_3 .

Das Reduktionsprodukt wird mit Wasser und Salzsäure ausgekocht. Es ist schwer löslich in Chlorbenzol, leichter in heißem Nitrobenzol, mit braunroter Farbe. Braunrote Kryställchen.

6·085 mg gaben 0·162 cm^3 Stickstoff (24°, 747 mm).

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$: N = 3·04, gef. N = 3·01.

Das 1'-4-Dioxy-1-2'-Anthrimid



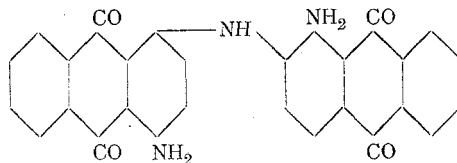
ist in Lauge mit rotvioletter, in Schwefelsäure mit bläulich-roter Farbe löslich.

Reduziert man das oben genannte Nitroanthrimid mit Zinnchlorür in saurer Lösung, so erhält man die entsprechende Aminoverbindung. Zu diesem Zwecke wurde das Nitroanthrimid in Eisessig gelöst und eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure zugesetzt. Zur Beendigung der Reduktion wurde 1 Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

3·678 mg gaben 0·295 cm^3 Stickstoff (24°, 744 mm).

In 100 Teilen ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$: N = 9·15, gef. N = 9·02.

Das 1'-4-Diamido-1-2'-Anthrimid ist schwer löslich in Chlorbenzol, leichter in Nitrobenzol und krystallisiert daraus



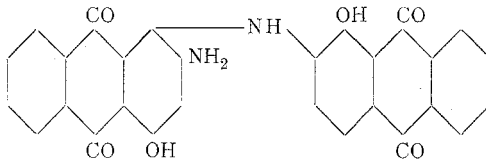
in braunen, glänzenden Kryställchen. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe.

Wir haben also bei der Reduktion kein Azin erhalten, wie dies ja auch zu erwarten war.

Analog der beschriebenen Reduktion verläuft auch die des 2-4-1'-Trinitro-1-1'-Anthrimids. Es werden ebenfalls zwei Nitrogruppen als Ammoniak abgespalten.

Das aus 0·2038 g frei werdende Ammoniak neutralisierte $7\cdot48\text{ cm}^3\text{ }n_{10}\text{ HCl} = 0\cdot01272\text{ g NH}_3$.

1 Mol (= 564·1) spaltet ab 35·2 g NH₃ statt ber. 34·0 g NH₃.



Das so erhaltene 1'-4-Dioxy-2-Amido-1-2'-Anthrimid ist, nachdem es in üblicher Weise gereinigt worden ist, ein amorphes braunes Pulver, das sich in Schwefelsäure mit rotbrauner, in Alkalien mit rotvioletter Farbe löst.

4·460 mg gaben 0·256 cm³ Stickstoff (19°, 748 mm).

In 100 Teilen ber. für C₂₈H₁₆O₆N₂: N = 5·93, gef. N = 6·60.