

Über einige Nitramine der Anthrachinonreihe

Von
Ernst Terres

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Oktober 1920)

Die im folgenden mitgeteilten, schon vor dem Kriege ausgeführten, aber infolge äußerer Umstände nicht zum endgültigen Abschluß gelangten Versuche bilden eine Fortsetzung der von Scholl¹ und verschiedenen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen über durch direkte Nitrierung von Aminoanthrachinonen entstehende Nitramine der Anthrachinonreihe.

Diese Nitramine zeigen eine bedeutende Temperaturempfindlichkeit und verpuffen wenig über 100°. Ihre Zersetzlichkeit bereitet der Reinigung vielfach Schwierigkeiten, um so mehr als in der Regel Gemische verschiedener kernnitrierter Nitramine entstehen, deren Trennung an sich schon mit Umständlichkeiten verbunden ist.

Die stickstoffgebundenen (Nitramin-) Nitrogruppen lassen sich durch gewisse Mittel entfernen und durch Wasserstoff ersetzen, wofür sich Phenol in konzentrierter Schwefelsäure am besten bewährte,² und die so entstehenden Aminonitro-

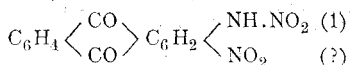
¹ B. 37, 4427 (1905); vgl. auch Scholl, Krieger, B. 37, 4686 (1905).

² Über eigenartige Umwandlungsprodukte der Nitramine der Anthrachinonreihe durch Säuren allein siehe Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 220032 (Friedlaender, Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation, IX, 718 [1908—1909]). Vgl. auch Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432 (Friedlaender, XI, 560 [1912—14]).

verbindungen werden durch die in der Anthrachinonreihe üblichen Mittel, z. B. Ammonium- oder Natriumsulfid, leicht zu den entsprechenden Polyamino-anthrachinonen reduziert.

I. Nitramine und Derivate aus 1-Aminoanthrachinon.

Nitro-1-nitramino-anthrachinon



1-Aminoanthrachinon wird von stärkster Salpetersäure viel langsamer angegriffen als 2-Aminoanthrachinon.¹ Nach 1 bis 1½ Stunden bei etwa -10° ist nur ein Zehntel in Nitramin verwandelt, das in der Hauptsache aus Mononitro-1-nitramino-anthrachinon besteht.

Man trägt 10 g 1-Amino-anthrachinon an der Turbine langsam in 100 cm³ entfärbte und bei -10 bis -12° gehaltene Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.50 ein, rührt nach 1½ stündigem Turbinieren die Flüssigkeit in die zehnfache Menge Wasser ein und entzieht dem Niederschlage, der zum Teil aus unverändertem 1-Amino-anthrachinon besteht, das Nitramin durch heiße 20prozentige Natriumacetatlösung. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheidet sich das Natriumsalz des Nitramins in gelbbraunen Krystallen aus. Nochmals aus Natriumacetat umkrystallisiert, ist es analysenrein,

0.1063 g Substanz gaben 0.0224 g Na₂SO₄.

Gef. Na 6.83, ber. für C₁₄H₆O₆N₃Na (335.13) 6.88

und scheidet mit verdünnter Salzsäure das freie Mononitro-1-nitramino-anthrachinon als hellbraunen Niederschlag aus, der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0.2020 g Substanz gaben 0.3995 g CO₂ und 0.0495 g H₂O.

0.1284 g Substanz gaben 16.4 cm³ Stickstoff (26°, 726 mm).

Gef. C 53.95, H 2.74, N 13.93; ber. für C₁₄H₇O₆N₃ (313.08) C 53.66, H 2.25, N 13.42.

¹ Schöll, B. 37, 4431 (1905).

Rasch erhitzt, verpufft das Nitramin bei 149 bis 151°, langsam erhitzt 10 bis 15° tiefer.

Versuche über die Stellung der kerngebundenen Nitrogruppe wurden nicht angestellt. Nach dem D. R. P. 156803 (Höchst)¹ soll 1-Nitramino-anthrachinon durch Salpetersäure in 4-Nitro-1-nitramino-anthrachinon übergeführt, nach dem D. R. P. 259432 (Griesheim-Elektron)² soll es durch konzentrierte Schwefelsäure in ein Gemisch von 1.2- und 1.4-Aminonitro-anthrachinon³ umgelagert werden. Der Verpuffungspunkt des 4(?) -Nitro-1-nitramino-anthrachinons ist in der erstgenannten Patentschrift zu »etwa 117°« angegeben, während wir für unser Nitro-1-nitramino-anthrachinon je nach Art des Erhitzens 135 bis 151° beobachtet haben. Die Angabe der Patentschrift bezieht sich aber auf rohe, unsere Beobachtung auf reine Substanz. Diestellungsfrage ist daher durch diesen Vergleich nicht entschieden.

2-4-Dinitro-1-nitramino-anthrachinon.

Bei längerer Einwirkungsdauer der Salpetersäure auf 1-Amino-anthrachinon entstehen Gemische von Mono- und Dinitro-1-nitramino-anthrachinon und es gelingt durch KrySTALLISATION der Natriumsalze die zweite Verbindung in reiner Form aus dem Gemische abzuscheiden.

Zu dem Zwecke wurden wieder 10 g 1-Amino-anthrachinon im Verlauf von 40 Minuten in 100 *cm*³ entfärbte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.50, der für einen regelmäßigen Reaktionsverlauf 1 g Harnstoff zugesetzt war, bei -10° eingetragen. Es wurde noch 2 Stunden bei dieser

¹ Friedlaender, VIII, 286 (1905—1907). Die in diesem Patent unter Hinweis auf das D. R. P. 146848 der B. A. S. F. (Friedlaender, VII, 178 [1902—1904]) gemachte Angabe, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aminoanthrachinone zuerst Nitrierung im Kern, dann erst in der Seitenkette stattfindet, steht im Gegensatze zu der Annahme von Schoil (B. 37, 4430 [1905]).

² Friedlaender, XI, 560 (1912—1914).

³ Ein 2-Nitro-1-amino-anthrachinon ist auch erwähnt im D. R. P. 167410 von Bayer u. Co. (Friedlaender, VIII, 298 [1905—1907]) als Verseifungsprodukt des zugehörigen Urethans.

Temperatur turbiniert und dann 15 Stunden bei 0° stehen gelassen. Ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes, dessen Menge durch Zufügen von Eisessig noch vermehrt werden konnte, hatte sich in kleinen gelben Krystallen an den Wandungen des Gefäßes angesetzt. Auf einem Asbestfilter gesammelt (Filtrat *A*) und für sich untersucht (Verpuffungspunkt des Nitramins und Analysen des Natriumsalzes) gab er sich als nur wenig verunreinigtes Dinitro-nitramino-anthrachinon zu erkennen.

Die Hauptuntersuchung wurde an dem Filtrat *A* ausgeführt. Es wurde in Eiswasser eingetragen, der gelbbraune Niederschlag durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und nun wiederholt aus heißer 20prozentiger Natriumacetatlösung umkrystallisiert, wobei das erstmal ein erheblicher Teil, der aus dunklen Zersetzungsprodukten bestand, ungelöst zurückblieb. Die fortschreitende Reinigung läßt sich daran erkennen, daß Proben der beim Erkalten sich abscheidenden Natriumsalze mit verdünnter Salzsäure Nitramine von immer hellerer Farbe, zuerst braun, dann gelb, schließlich hellgelb ergeben. Die ganze letzte Krystallisation wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und gab 2·5 g analysenreines 2-4-Dinitro-1-nitramino-anthrachinon, das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde.

0·1604 g Substanz gaben 0·2775 g CO_2 und 0·0279 g H_2O .

0·1090 g Substanz gaben 15·3 cm^3 Stickstoff bei 24° und 730 mm.

Gef. C 47·18, H 1·95, N 15·50; ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_4$ (358·09) C 46·92, H 1·69, N 15·65.

2-4-Dinitro-1-nitramino-anthrachinon verpufft je nach Art des Erhitzens zwischen 137 und 142° , zersetzt sich aber langsam schon bei längerem Verweilen bei 100° . Bei 50° kann es dagegen ohne Schaden getrocknet werden. Es löst sich ziemlich leicht in konzentrierter Salpetersäure und wird aus der konzentrierten Lösung durch Eisessig in krystallinischer Form gefällt. Wird es im Überschusse mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, so tritt bisweilen Verpuffung ein. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure

geht es in der Kälte langsam mit rotstichig brauner Farbe, in der Wärme leicht mit roter Farbe in Lösung. In den tiefer siedenden organischen Mitteln, auch Aceton, löst es sich schwer, in den höher siedenden tritt bei 120 bis 130° von Gasentwicklung begleitete Zersetzung ein.

Durch Alkalilaugen und Ammoniak wird es in der Kälte, durch Natriumacetatlösung in der Wärme¹ in die Salze der Aciform verwandelt, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind, aber durch letzteres rasch hydrolysiert werden unter Ausflockung des rückgebildeten Nitramins. Besonders das Ammonsalz scheidet sich leicht beim Erkalten und längeren Stehen der heiß bereiteten ammoniakalischen Lösung in büschelartig zusammengelagerten gelben Nadeln aus.

Von Anilin wird das Nitramin bei mäßiger Temperaturerhöhung leicht mit rotbrauner Farbe, offenbar unter Salz- bildung, gelöst. Oberhalb 100° wird die Lösung blaugrün und es bilden sich wahrscheinlich den von Scholl und Krieger² beschriebenen Einwirkungsprodukten von Anilin auf 2-6-Dibrom-4-8-dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon ähnliche Verbindungen.

Durch die üblichen denitrierenden Mittel wird das Nitramin verwandelt in

2-4-Dinitro-1-amino-anthrachinon.³

Man trägt 1 Teil Nitramin im Verlaufe von 10 Minuten in eine Lösung von 1 Teil Phenol in 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure ein, läßt 4 Stunden stehen, gießt die Flüssigkeit in Eiswasser und krystallisiert den hellziegelroten Niederschlag aus siedendem Aceton.

¹ Da umgekehrt freie Essigsäure das Natriumsalz zum Teil zersetzt, bleibt hierbei immer ein Teil des Nitramins unverändert und wird in der heißen wässrigen Lösung zersetzt. Aus diesem Grunde dürfte es vielleicht zweckmäßig sein, zum Umkrystallisieren an Stelle von Natriumacetat Natriumcarbonat zu verwenden.

² B. 37, 4686 (1905). Vgl. auch A. Zinke, M. 34, 1007 (1913).

³ Ist schon in dem D. R. P. 171588 Elberfeld (C. 1906, II, 468) als Verseifungsprodukt des zugehörigen Urethans angeführt.

0·1884 g Substanz gaben 0·3735 g CO₂ und 0·0439 g H₂O.

0·1214 g Substanz gaben 14·8 cm³ Stickstoff bei 23° und 732 mm.

Gef. C 54·07, H 2·61, N 13·54; ber. für C₁₁H₇O₆N₃ (313·08) C 53·66,
H 2·25, N 13·42.

Die Verbindung schmilzt bei 270 bis 272° uncorr. und löst sich sehr schwer in den üblichen tiefersiedenden Mitteln, leicht in heißem Pyridin und Nitrobenzol.

Die Reduktion zum

1-2-4-Triamino-anthrachinon¹

erfolgt bei zweistündigem Turbinieren von 2-4-Dinitro-1-amino-anthrachinon mit einer frisch bereiteten Lösung von Ammonsulfid im Überschuß im siedenden Wasserbade. Niederschlag und Flüssigkeit werden dabei blaurot, der in Lösung befindliche Anteil ist aber sehr gering. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol, Äther und schließlich zur Entfernung beigemengten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und nach dem Trocknen wegen der geringen Menge in rohem Zustande zur Analyse gebracht.

0·1520 g Substanz gaben 22·1 cm³ N₂ bei 23° und 734 mm.

Gef. N 16·19; ber. für C₁₄H₁₁O₂N₃ (253·11) N 16·61.

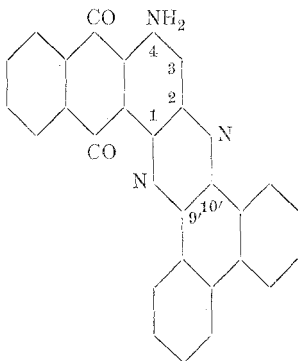
1-2-4-Triamino-anthrachinon ist ein blaurotes Pulver und bei 300° noch nicht geschmolzen. Mit zunehmender Zahl der Amidogruppen im Anthrachinon verschiebt sich demnach die Farbe von rot im 1- und braun im 2-Aminoanthrachinon gegen blau; das unten beschriebene Tetramino-anthrachinon ist rein blau.

1-2-4-Triamino-anthrachinon löst sich in siedendem Eisessig leicht violettrot (1-2-Diaminoanthrachinon rot), in konzentrierter Schwefelsäure bläulich rotbraun, in alkalischer Natriumhydrosulfidlösung zu einer braunroten Küpe, die fast keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

¹ Vgl. hierzu die D. R. P. 225232 (C. 1910, II, 932), 238981 und 238982 (C. 1911, II, 1288—1289), 251956 (C. 1912, II, 1592) und 264290 (C. 1913, II, 1350) der Farbenfabr. Elberfeld.

Als *o*-Diamidoverbindung reagiert es leicht mit *ortho*-Diketonen und wird z. B. in Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon erwärmt sofort in das entsprechende Azin,

4-Amino-1-2-(9', 10')phenanthrazino-anthrachinon¹



verwandelt, das sich in einem braunen Krystallbrei abscheidet.

II. Nitramine und Derivate aus 1,5-Diamino-anthrachinon.

Scholl² hat in einem als vorläufige Mitteilung bezeichneten Berichte über die Einwirkung hochkonzentrierter Salpetersäure auf 1-5-Diaminoanthrachinon ein Reaktionsprodukt erhalten, das im wesentlichen aus Tetranitro-1-5-dinitraminoanthrachinon bestand, aber nicht weiter gereinigt worden ist. Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen und das Rohprodukt durch Aceton in einen leicht löslichen, höher nitrierten, nicht näher untersuchten, und einen schwer löslichen, aus

Dinitro-1, 5-dinitramino-anthrachinon

bestehenden Teil getrennt.

Für die Versuche diente ein von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in dankenswerter Weise zur Verfügung gestelltes 1-5-Diamino-anthrachinon, das von mir aus Nitrobenzol umkrystallisiert, dann oberhalb 300° sublimiert,

¹ Über das Isomere aus 1.2.3-Triamino-anthrachinon siehe Scholl, Eberle, Tritsch, M. 32, 1043 (1911).

² B. 37, 4446 (1905).

wieder aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schließlich elementaranalytisch auf seine Reinheit geprüft worden war (gef. N 12·03, ber. 11·77 %).

10 g dieses 1-5-Diaminoanthrachinons wurden im Verlaufe einer halben Stunde in 125 g entfärbte, in einer Kältemischung auf -12° gekühlte und beständig in Bewegung gehaltene Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·50 eingetragen. Man läßt 4 Stunden in der wiederholt erneuerten Kältemischung stehen, rührt dann in 500 cm^3 Eisessig ein, was den Niederschlag bedeutend vermehrt, wäscht letzteren nach dem Filtrieren¹ mit Eisessig und Alkohol und schüttelt ihn schließlich mit dem Zehnfachen seines Gewichtes an Aceton 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur, wodurch die kleine Menge des höher nitrierten leichtlöslichen Anteiles entfernt wird (Ausbeute an Ungelöstem 6 g).

Das Produkt ist ein krystallinisches Pulver von grünlich-gelber Farbe. Rasch erhitzt verpufft es zwischen 121 und 122° , langsam erhitzt zersetzt es sich allmählich von 116° an, ohne zu verpuffen. Für die Analyse wurde bei 50° getrocknet.

0·1606 g Substanz gaben 0·2392 g CO_2 und 0·0252 g H_2O .

0·2222 g Substanz gaben 39·6 cm^3 Stickstoff bei 18° und 734 mm.

Gef. C 40·62, H 1·76, N 20·19; ber. für $C_{14}H_6O_{10}N_6$ (418·11) C 40·18, H 1·45, N 20·10.

Dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon ist in organischen Mitteln in der Kälte sehr schwer oder gar nicht löslich, beim Erhitzen damit auf höhere Temperatur tritt von Gasentwicklung begleitete Zersetzung ein. Tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, verpufft es leicht, in die Säure eingetragen, geht es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, zunächst mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Gegen Alkalien, Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumacetat verhält es sich ähnlich dem oben beschriebenen 2-4-Dinitro-1-nitramino-anthrachinon, desgleichen gegenüber Anilin.

¹ Aus dem Filtrat krystallisierten nach einigen Tagen braunrote kleine Blätter vom Verpuffungspunkt 143° , die nicht weiter untersucht worden sind.

Angenommen die Kernnitrogruppen verteilen sich auf die zwei endständigen Kerne, so sind drei Isomere möglich, ein 2-6-, ein 4-8- und ein 2-8-Dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon. Falls die wohl der Nachprüfung bedürftige Patentangabe¹ richtig und auch für die von mir benutzten Temperaturbedingungen gültig ist, wonach durch Nitrierung des 1-5-Dinitramino-anthrachinons 4-8-Dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon vom Verpuffungspunkt 134° entsteht, wäre die von mir erhaltene Verbindung mit Rücksicht auf ihren Bildungsmechanismus (vgl. Scholl, B. 37, 4430 [1905]) mit dieser trotz der Differenz von 12° in den Verpuffungspunkten für identisch zu erklären. Durch äußere Umstände veranlaßt, die Arbeit abzubrechen, habe ich diese Frage nicht mehr endgültig entscheiden können. Aber die von mir gemachte gleich zu beschreibende Beobachtung, daß das aus meinem Dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon durch Denitrierung und Reduktion erhältliche Tetraminoanthrachinon leicht mit Phenanthrenchinon reagiert, also zueinander in *ortho*-Stellung befindliche Amidgruppen enthält, führt zu dem Schlusse, daß diese Identität nicht besteht oder in einem der beiden Fälle eine Mischung vorliegt oder die Patentangabe ungenau ist.

Dinitro-1-5-diaminoanthrachinon.²

Entsteht aus dem Nitramin, wenn man 1 Teil davon, mit wenig Eisessig angerührt (zur Vermeidung von Explosionen), allmählich bei Zimmertemperatur in eine Lösung von 1 Teil Phenol in 45 Teilen konzentrierter Schwefelsäure einträgt,

¹ Höchst, D. R. P. 156803, Friedlaender, 8, 286). Nach dem D. R. P. 259432 der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron (Friedlaender, XI, 569 [1912—1914]) soll bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auch auf 1.5-Dinitramino-anthrachinon durch Umlagerung ein Gemisch, und zwar von 2.6-Dinitro- und 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon entstehen.

² Ein 2-6-Dinitro-1-5-diamino-anthrachinon kann erhalten werden nach D. R. P. 167410 von Bayer u. Co. (Friedlaender, VIII, 297 [1905—1907]) durch Verseifung des zugehörigen Urethans, ein 4.8-Dinitro-1.5-Diamino-anthrachinon nach D. R. P. 127780 (C. 1902, I, 337) durch Verseifung des zugehörigen Diacetylkörpers oder nach D. R. P. 158076 der Höchster Farbwerke (C. 1905, I, 635) aus der zugehörigen Dioxaminsäure siehe auch Noelting und Wortmann, B. 39, 644 [1906].

die dunkelrote Lösung nach 5 Tagen in Eiswasser einrührt und den dunkelroten Niederschlag mit Wasser und Alkohol auswäscht.

0·1722 g Substanz gaben 0·3225 g CO₂ und 0·0327 g H₂O.

0·1328 g Substanz gaben 20·1 cm³ Stickstoff bei 17° und 732 mm.

Gef. C 51·08, H 2·12, N 17·16; ber. für C₁₄H₈O₆N₄ (328·10) C 51·20, H 2·46, N 17·08.

Die Verbindung ist in allen organischen Mitteln schwer löslich, auch siedendem Nitrobenzol, das sie sehr langsam und ungenügend wieder ausscheidet. Sie löst sich ähnlich dem von Scholl¹ beschriebenen 1-3-Dinitro-2-aminoanthrachinon in siedender verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Säuren in roten Flocken wieder gefällt.

1-5-?-?-Tetraminoanthrachinon.²

Durch zweistündiges Turbinieren des Dinitro-1-5-diaminoanthrachinons mit frisch bereiteter Ammonsulfidlösung im siedenden Wasserbad, Trocknen des ausgewaschenen Niederschlages bei 120°, Auskochen mit Schwefelkohlenstoff und Waschen mit Alkohol.

0·2300 g Substanz gaben 42·9 cm³ Stickstoff bei 25° und 734 mm.

Gef. N 20·63, ber. für C₁₄H₁₂O₂N₄ (268·13) N 20·90.

Das Produkt stellt ein blaues Pulver dar, schwerlöslich in den üblichen organischen Mitteln, auch siedendem Eisessig. Seine Hydrosulfittküpe ist braunrot. Wird die Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon erhitzt, so schlägt die violettrote Farbe sofort in ein grünstichiges Braun um und alsbald scheidet sich ein dunkelbraunes Azin (?) aus.

¹ B. 37, 4438 (1905).

² Ein 1.4.5.8-Tetraminoanthrachinon ist angeführt in den D. R. P. 127780 (C. 1902, I, 338), 143804 (C. 1903, II, 475) und 220627 (C. 1910, I, 1472) der Farbenfabr. Elberfeld sowie von Noeltig und Wertmann, B. 39, 644 (1906); vgl. auch D. R. P. 126804 (C. 1902, I, 86) der Höchster Farbwerke. Ein 1.2.5.6-Tetraminoanthrachinon in dem D. R. P. 259432 (C. 1913, I, 1742) der Chem. Fabr. Griesheim-Elektron.