

Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons und ihre Umsetzungen¹

Von

Reinhard Seka und Oskar Schmidt²

(Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1926)

Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons sind zum erstenmal durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf in konzentrierter Schwefelsäure suspendiertes Dinaphtanthracendichinon gewonnen worden.³ Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte nun darin bestehen, Methoden für die Darstellung der Nitrokörper auszuarbeiten, die gewonnenen Nitroderivate in ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und ihren Umsetzungen näher zu studieren. Es zeigte sich dabei bald, daß die Nitrierung unter Anwendung verschiedener Nitrierungsmethoden zu verschieden hoch nitrierten Derivaten führte. So führte die Einwirkung von Kaliumnitrat auf eine Lösung von Dinaphtanthracendichinon in konzentrierter Schwefelsäure zu Mononitroderivaten. In dem Gemisch der Nitrierungsprodukte konnte neben unangegriffenem Dinaphtanthracendichinon bis jetzt ein in Nitrobenzol schwerlöslicher Mononitrokörper (Z.-P. über 400°, Ausbeute 39·7% der Theorie) und aus seinen Mutterlaugen ein ihm isomerer, in Nitrobenzol leicht löslicher Mononitrokörper (Zp. 310°, Ausbeute 36·9% der Theorie) gewonnen werden.

Zu Dinitroderivaten des Dinaphtanthracendichinons gelangt man durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Dinaphtanthracendichinon. Es zeigte sich dabei, daß die Nitrierung durch direkte Einwirkung von Salpetersäure (Dichte 1·52) in etwas einfacher Weise zu denselben Derivaten führte, die von Philippi und Seka⁴ bei der Nitrierung des Dinaphtanthracendichinon in konzentrierter Schwefelsäure erhalten wurden. Bei der Aufarbeitung des bei Nitrierung gewonnenen Gemisches der Dinitrokörper des Dinaphtanthracendichinons konnte bis jetzt ein in Nitrobenzol schwerlösliches Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°, in einer Ausbeute von 40·9% der Theorie) und aus den Mutterlaugen ein in Nitrobenzol sehr leicht lösliches Dinitrodinaphtanthracen-

¹ X. Mitteilung zur Kenntnis des Dinaphtanthracendichinons von Ernst Philippi und Reinhard Seka. IX. Mitteilung gegenwärtig im Druck. Frühere Mitteilungen: E. Philippi, M. 32, 631 (1911); 34, 712 (1913); 35, 375 (1914); E. Philippi und F. Ausländer, M. 42, 3 (1921). E. Philippi und R. Seka, M. 43, 615, 621 (1922); 45, 261, 267 (1924).

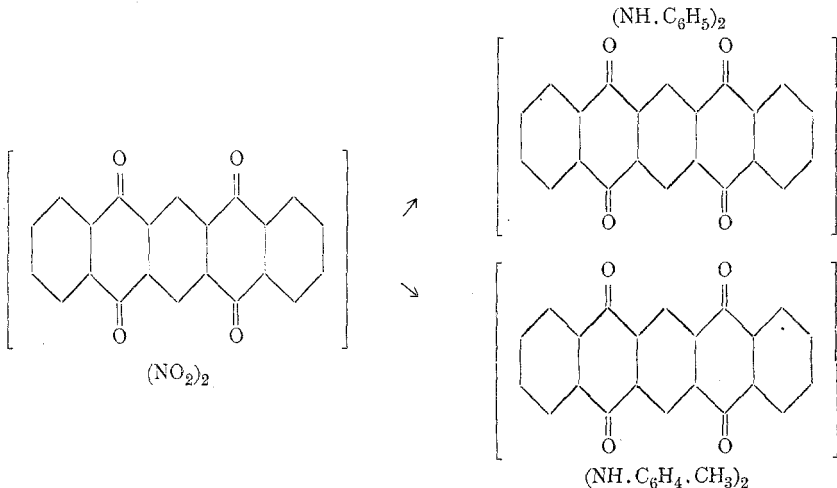
² Siehe Dissertationsarbeit von O. Schmidt, Wien, 1926.

³ E. Philippi und R. Seka, Monatshefte für Chemie, 43, 630 (1922).

⁴ L. c.

dichinon (Zp. zirka 340° , in einer Ausbeute von 45.6% der Theorie) gewonnen werden. Es ist nicht zu bezweifeln, daß bei Anwendung größerer Mengen Ausgangsmaterials sicher auch noch eine viel größere Zahl von verschiedenen Nitrierungsprodukten auffindbar sein dürfte, wenn auch der Möglichkeit der scharfen und deutlichen Identifizierung der einzelnen der zahlreichen möglichen Isomeren der Umstand hinderlich sein dürfte, daß diese Körper nicht mehr Schmelzpunkte, sondern nur sehr hoch gelegene Zersetzungspunkte aufweisen. Über die Konstitution dieser Körper kann bis jetzt noch nichts genaues ausgesagt werden.¹

Die Beschreibung der Nitroderivate wurde nun durch Versuche ergänzt, durch Umsetzung der Nitrogruppen zu neuen Körpern zu gelangen, die einerseits ein Bild der Reaktionsfähigkeit der eingetretenen Nitrogruppen, andererseits auch Anhaltspunkte für eine spätere Konstitutionsermittlung dieser Derivate vermitteln könnten. Am besten gelang, d. h. zu den bestkrystallisierenden Verbindungen führte der Austausch der Nitrogruppen der Dinitrodinaphtanthracendichinone gegen andere Reste, wie z. B. den Anilin-, beziehungsweise den *p*-Toluidinrest. Beim Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°) konnte das entsprechende Dianilodinaphtanthracendichinon, beziehungsweise das Di-*p*-toluidinodinaphtanthracendichinon gewonnen werden, eine Umsetzung, die im Sinne folgender Formelbilder verläuft:



Auch das leichtlösliche Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zersetzungspunkt zirka 340°) konnte in analoger Weise in das ent-

¹ Als Anhaltspunkt für eine spätere Konstitutionsaufklärung dieser Nitroderivate mag vielleicht auch die Feststellung dienen, daß die leichtlöslichen Nitrierungsprodukte eine bemerkenswerte Veränderlichkeit in ihren Eigenschaften aufweisen, die zweifelsohne durch die Stellung des Eintrittes der Nitrogruppen hervorgerufen erscheint, da schon ein gelindes Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure ihre Veränderung in intensiv blaue Produkte hervorruft.

sprechende Dianilodinaphtanthracendichinon übergeführt werden. Die so erhaltenen Körper sind bei sehr hohen Temperaturen sich zersetzende, intensiv gefärbte und sehr schwer verbrennbare Substanzen, die als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Farbstoffen in Betracht kommen, da der Austausch der Nitrogruppen gegen die entsprechenden Aniligruppen fast quantitativ verläuft. Bei der Umsetzung des Mononitrodinaphtanthracendichinons (Z.-P. zirka 400°) mit Anilin wird allem Anscheine nach in normaler Reaktion nicht nur eine Nitrogruppe gegen den Anilinrest ausgetauscht, sondern die Ergebnisse der Analysen führen zu der Feststellung, daß hier neben dem Austausch der Nitrogruppen auch noch der Eintritt eines zweiten Anilinrestes vor sich gegangen sein muß.

Der Versuch die Nitrogruppen der Dinaphtanthracendichinon-derivate gegen Piperidin auszutauschen, hat bis jetzt nur zu der Feststellung geführt, daß dabei ein intensiv dunkelblauer Körper entsteht, der aber weder durch Umkrystallisieren zu reinigen war, noch auch in seiner Konstitution aufgeklärt werden konnte.

In einem dieser Arbeit beigeschlossenem Anhang wird orientierend, wie dies bei den geringen bis jetzt zur Verfügung stehenden Materialmengen nicht anders möglich ist, zu der Frage Stellung genommen, ob von den Nitroderivaten des Dinaphtanthracendichinons durch Umsetzungen oder Veränderungen der bis jetzt dargestellten Derivate zu Körpern gelangt werden könne, die einerseits durch intensive Färbung, andererseits durch die Tendenz, die Faser anzufärben, ausgezeichnet wären. Die Darstellung derartiger Stoffe gelang durch Umsetzung der einzelnen Nitroderivate mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigte sich dabei, wenn auch auf die Isolierung einzelner in ihren Eigenschaften wohlcharakterisierter Verbindungen bis jetzt noch nicht eingegangen werden konnte, daß bei der Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure sehr intensiv gefärbte, zum Teil leicht wasserlösliche Stoffe gewonnen werden können, denen eine gewisse Tendenz die Faser anzufärben zukommt.

Beschreibung der Versuche.

Mononitrodinaphtanthracendichinon.

3 g Dinaphtanthracendichinon wurden in 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure (Dichte 1.83) gelöst, wobei zur Beschleunigung der Lösung schwach angewärmt wurde. Zu der erkalteten Lösung wurden $1\frac{1}{2}$ Mol fester, feinst pulverisierter Kalisalpeter zugesetzt. Nach zwölfstündigem Stehen unter Feuchtigkeitsabschluß zeigte es sich, daß ein gelber Körper teilweise auskrystallisiert war. Das Reaktionsgemisch wurde nun in viel destilliertes Wasser gegossen, der sich ausscheidende stark gelb gefärbte Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum bei 110° (10 mm)

getrocknet; Ausbeute an trockenem Rohprodukt: 3·2 g (90% der Theorie).

Das rohe Nitroprodukt wurde zur Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei ein in Nitrobenzol schwerer lösliches Mononitrodinaphthantracendichinon (Zp. über 400°) gewonnen werden konnte. Die Ausbeute betrug 1·4 g (i. e. 39·7% der Theorie). Es ist gut löslich in heißem Nitrobenzol, etwas löslich in heißem Essigsäureanhydrid, wenig löslich in heißem Eisessig und unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse:

4·687 mg Substanz gaben 11·78 mg CO₂, 1·03 mg H₂O.

6·80 mg Substanz gaben 0·2175 cm³ N (753 mm, 25°).

Ber. f. C₂₂H₉O₆N: C 68·74, H 2·62, N 3·64%;

gef.: C 68·55, H 2·46, N 3·64%.

Aus der Nitrobenzolmutterlauge wurde das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation entfernt, wobei 1·3 g eines grünlichbraunen amorphen Körpers zurückblieben (36 9% der Theorie), der sich durch die Analyse gleichfalls als ein isomeres Mononitrodinaphthantracendichinon erwies, das aber von geringen Mengen Dinaphthantracendichinon bis jetzt weder durch Sublimation, noch auch durch Umlösen befreit werden konnte. Der Mononitrokörper zeigt den Zp. 310°. In der Löslichkeit stimmt er im Wesentlichen mit dem zuerst beschriebenen Mononitrokörper überein, nur zeigt er eine bedeutend größere Löslichkeit in Nitrobenzol.

Analyse:

4·172 mg Substanz gaben 10·59 mg CO₂, 1·037 mg H₂O.

7·912 mg » » 0·2548 cm³ N (745 mm, 16°).

Ber. f. C₂₂H₉O₆N: C 68·74, H 2·62, N 3·64%;

gef.: C 69·23, H 2·78, N 3·72%.¹

Dinitrodinaphthantracendichinon.

13·5 g Dinaphthantracendichinon wurden in zirka 150 cm³ konzentrierter Salpetersäure (Dichte 1·52) gelöst und eine Stunde am Wasserbad erhitzt. Hierbei begann sich in dem Maße, als die Salpetersäure verdampfte, ein gelber Körper auszuschcheiden. Es wurde aber darauf geachtet, daß nicht die ganze Salpetersäure verdampfte, sondern, daß schließlich eine breiige Mischung von ausgeschiedener Substanz und konzentrierter Salpetersäure vorlag, die in viel Wasser gegossen wurde. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum bei 100° (10 mm)

¹ Die bei diesem Körper nicht genau stimmenden Kohlenstoffwerte lassen sich auf die Anwesenheit geringer Mengen unverändertem Dinaphthantracen zurückführen.

getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 16 g (93·6% der Theorie). Die Zerlegung dieses Gemisches der Dinitrodinaphthantracendichinone wurde folgendermaßen durchgeführt: Das fein pulverisierte Rohprodukt wurde in einer zur völligen Lösung gerade notwendigen Menge siedenden Nitrobenzols gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten das schwerlösliche Dinitrodinaphthantracendichinon krystallinisch ab, wurde nach dem Abfiltrieren und wiederholtem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol schließlich durch Extraktion mit Alkohol und Äther von den letzten anhaftenden Nitrobenzolgengen befreit und zeigte nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° (10 mm) einen über 400° liegenden Zersetzungspunkt. Es ist mit Ausnahme von Nitrobenzol in keinem der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln merklich löslich.¹

Analyse:

4·875 mg Substanz gaben 11·07 mg CO₂, 0·995 mg H₂O.
 8·945 mg » » 0·5174 cm³ N (743 mm, 14°).

Ber. f. C₂₂H₈O₈N₂: C 61·78, H 1·88, N 6·550%.
 gef.: C 61·83, H 2·28, N 6·700%.

Die Nitrobenzolmutterlauge wurde dann bis zur völligen Vertreibung des Nitrobenzols der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei die noch gelösten Dinitroderivate in Form einer braunen, amorphen Masse, die in einer lichtbraunen Lösung suspendiert war, ausfielen. Die Ausbeute betrug 8·5 g (45·6% der Theorie). Die aus der Mutterlauge gewonnenen Nitroprodukte zeigen einen Zersetzungspunkt 340° u. Z., sind außerordentlich leicht löslich in Nitrobenzol, sind beträchtlich löslich in Essigsäureanhydrid und lösen sich in Pyridin mit weinroter Farbe. Zur Analyse wurden sie aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei ein Körper gewonnen wurde, dem nach den Analysen die Zusammensetzung eines isomeren Dinitrodinaphthantracendichinons zukommt.

Analysen:

5·213 mg Substanz gaben 11·82 mg CO₂, 1·013 mg H₂O.
 6·575 mg » » 0·3743 cm³ N (752 mm, 16°).

Ber. f. C₂₂H₈O₈N₂: C 61·78, H 1·88, N 6·550%.
 gef.: C 61·84, H 2·17, N 6·650%.

Umsetzungen der Nitroderivate des Dinaphthantracendichinons. Dianilodinaphthantracendichinon.

0·3 g des in Nitrobenzol schwerlöslichen Dinitrodinaphthantracendichinons (Zp. über 400°) wurden in einem mit einem Steigrohr versehenen Kölbchen mit zirka 50 cm³ Anilin 10 Stunden

¹ Mit alkalischer Hyposulfitlösung bildet sich eine zunächst schwach violette, später lichtgrüne Küpe.

unter Rückfluß gekocht. Von dem beim Erkalten sich ausscheidenden, in verfilzten Nadeln krystallisierenden, dunkel violetten Reaktionsprodukt wurde abfiltriert (Ausbeute 0·27 g) und aus der Mutterlauge durch Ausfällen mit Alkohol weitere 0·1 g des violetten Körpers gewonnen. Das so erhaltene Dianilodinaphtanthracendichinon wurde aus Anilin umkrystallisiert, und zeigte einen über 400° liegenden Zersetzungspunkt. Es ist sehr gut löslich in heißem Nitrobenzol und Anilin, wenig löslich in heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In alkalischer Hydrosulfidlösung ist es kaum löslich. Hervorzuheben ist, daß bereits sehr verdünnte Lösungen intensiv violett gefärbt sind.

Analyse:

4·687 mg Substanz gaben 13·46 mg CO₂, 1·752 mg H₂O.

7·325 mg » » 0·3185 cm³ N (745 mm, 16·5°).

Ber. f. C₃₄H₂₀O₄N₂: C 78·43, H 3·88, N 5·390/10;

gef.: C 78·32, H 4·18, N 5·030/10.

In ganz analoger Weise konnte auch aus dem isomeren leichtlöslichen Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. zirka 340°) bei der Umsetzung mit Anilin ein dem oben beschriebenen isomeres Dianilodinaphtanthracendichinon gewonnen werden. Für diese Umsetzung wurden 0·2 g des Ausgangsmaterials mit zirka 35 cm³ Anilin zur Umsetzung gebracht, wobei sich bei der Aufarbeitung nur der eine Unterschied ergab, daß das dunkelblau gefärbte Reaktionsprodukt nicht krystallinisch ausfiel, sondern durch Alkohol zur Ausfällung gebracht werden mußte. Ausbeute 0·18 g (73% der Theorie). Der Körper wurde durch Umlösen aus Nitrobenzol gereinigt, zeigte analoge Löslichkeitsverhältnisse wie der früher beschriebene Dianilokörper und wies einen bei 320° liegenden Zersetzungspunkt auf. Mit alkalischer Hydrosulfidlösung konnte eine schwach grünliche Küpe festgestellt werden.

Analyse:

4·970 mg Substanz gaben 14·25 mg CO₂, 1·75 mg H₂O.

7·230 mg » » 0·343 cm³ N (753 mm, 23°).

Ber. f. C₃₄H₂₀O₄N₂: C 78·43, H 3·88, N 5·390/10;

gef.: C 78·20, H 3·94, N 5·420/10.

Umsetzung des Mononitrodinaphtanthracendichinons.

0·4 g Mononitrodinaphtanthracendichinon (schwerlösliches Produkt, Zp. 400°) wurden mit zirka 50 cm³ Anilin zirka 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei das Auftreten einer starken Dunkelviolett-färbung festgestellt werden konnte. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in Form eines dunkelblauschwarz gefärbten Niederschlages ausgefällt. Die Ausbeute betrug nach dem

Trocknen im Vakuum (100°, 10 mm) 0.2 g. Das Reaktionsprodukt ist sehr leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, sehr wenig löslich in heißem Essigsäureanhydrid und Eisessig, sonst unlöslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse wurde der Körper aus Nitrobenzol umgelöst. Er zeigte einen über 330° liegenden Zersetzungspunkt; die Analysen ergaben den Hinweis auf den Eintritt von zwei Anilinresten.

Analyse:

4.912 mg Substanz gaben 14.13 mg CO₂, 1.83 mg H₂O.

3.375 mg » » 0.1715 cm³ N (742 mm, 17°).

Ber. f. C₂₈H₁₅O₄N: C 78.30, H 3.52, N 3.720% (Eintritt von einem Mol Anilin);

ber. f. C₃₄H₂₀O₄N₂: C 78.43, H 3.92, N 5.390% (Eintritt von 2 Mol Anilin):

gef.: C 78.47, H 4.17, N 5.410%.

Umsetzung des Dinitrodinaphtanthracendichinons mit *p*-Toluidin.

0.3 g Dinitrodinaphtanthracendichinon (schwerlösliches Produkt, Zp. über 400°) wurden mit 50 g *p*-Toluidin 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Zur Verflüssigung des erstarrten Reaktionsgemisches wurde mit Alkohol aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. Das unverbrauchte *p*-Toluidin konnte durch Wasserdampfdestillation fast quantitativ zurückerhalten werden. Das gewonnene Di-*p*-toluidinodinaphtanthracendichinon krystallisierte in tief dunkelviolett gefärbten Nadelchen und konnte in einer Ausbeute von 0.35 g (i. e. 91% der Theorie) gewonnen werden. Es ist sehr leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, wenig löslich in heißem Eisessigsäureanhydrid und Eisessig, kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, zeigt es den Zp. 420°.

Analyse: 1

5.450 mg Substanz gaben 15.62 mg CO₂, 2.30 mg H₂O.

5.587 mg » » 0.2597 cm³ N (753 mm, 25°).

Ber. f. C₃₆H₂₄O₄N₂: C 78.80, H 4.41, N 5.110%:

gef.: C 78.18, H 4.72, N 5.270%.

Anhang.

Umsetzungen der Nitroderivate des Dinaphtanthracendichinons zu Stoffen, die intensiv gefärbt sind, beziehungsweise die Eigenschaften von Farbstoffen aufweisen.

Die Beschreibung der in diesem Zusammenhang angestellten Versuche soll nur bei dem schwerer löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°)

¹ Der Körper erwies sich bei der Analyse als äußerst schwer verbrennbar.

etwas ausführlicher erfolgen, die Ergebnisse bei den anderen Stoffen sind in einer beigeschlossenen Tabelle zusammengestellt:

0.5 g des schwerer löslichen Dinitrodinaphtanthracendichinons (Zp. über 400°) wurden in 7 g 50prozentigem Oleum (je 20 g des Oleums war bei ein Gramm reiner Schwefel zugesetzt worden) und 8 g konzentrierte Schwefelsäure (Dichte 1.83) in einem Öbad 3 Stunden auf 140°, hierauf 16 Stunden auf 160 bis 170° unter Feuchtigkeitsabschluß erwärmt. Die Farbe des Reaktionsgemisches war zuerst dunkelrot, später mehr dunkelbraun. Die erkaltete konzentrierte Lösung wurde vorsichtig in ein mit Wassergefülltes Becherglas gegossen, worin der Körper sich zum Teil mit einer intensiv himmelblauen Farbe¹ löste, während ein anderer Teil ungelöst blieb, von dem abfiltriert wurde. Der feste Körper zeigte einen Stickstoffgehalt von 1.710/0, die Reaktion war demnach nicht unter vollständiger Eliminierung des Stickstoffes vor sich gegangen. Er war in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, löste sich in Wasser mit blaugrüner, in Sodalösung mit tiefblauvioletter Farbe. Mit alkalischer Hyposulfidlösung behandelt, tritt eine intensive Rotfärbung auf.

Analyse:

27.61 mg Substanz gaben 0.4127 cm³ N (749 mm, 21°).

Gef.: N 1.710/0.

Das intensiv himmelblau gefärbte Filtrat des soeben beschriebenen Körpers wurde zur Aufarbeitung nahezu neutralisiert und am Wasserbad stark eingeengt, wobei sich eine tiefdunkelblau gefärbte Substanz abschied, von der abfiltriert wurde.

Das dabei gewonnene Filtrat zeigte eine violettblaue Färbung und eignete sich gut zur direkten Ausfärbung von Seide und Schafwolle, die dabei mit blaugrauen Farbtönen angefärbt wurden.

Ausgangsmaterial	Methode	Farbstoff	Eigenschaften
Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. über 400°)	Oleum mit S-Zusatz 170°	blau	wasserlöslich, färbt blaugrau aus
Dinitrodinaphtanthracendichinon (Zp. zirka 340°)	Oleum mit S-Zusatz 170°	dunkelblau	wasserlöslich, färbt bläulichgrau aus
Mononitrodinaphtanthracendichinon (Zp. zirka 340°)	Oleum mit S-Zusatz 80°	kobaltblau	wasserlöslich, färbt schwarzblau aus
Dianilindinaphtanthracendichinon	50prozentiges Oleum, 80°	schmutzig- violett	wasserlöslich, färbt stahlfarben aus
Ditoluidinodinaphtanthracendichinon	Deto	violett	wasserlöslich, färbt dunkelgrün aus

¹ Auf die Festlegung der Absorptionsspektren der einzelnen Derivate mußte vorläufig verzichtet werden, doch soll dies zu einem späteren Zeitpunkte nachgetragen werden.