

## Zur Kenntnis der Dinitro-anthrachinone

von Eugen Hefti.

(2. XI. 31.)

Bei der Disulfuration des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilbersalzen werden in der Hauptsache die 1,5- und 1,8-Anthrachinon-disulfosäuren gebildet, daneben entstehen noch in bedeutend geringern Mengen die 1,6-Disulfosäure und die 1,7-Disulfosäure<sup>1)</sup>. Ganz ähnlich gestalten sich die Verhältnisse bei der Dinitrierung des Anthrachinons.

Es ist darüber allerdings schon sehr viel gearbeitet worden, aber die einzelnen Angaben der verschiedenen Autoren weichen zum Teil voneinander sehr stark ab. Der Zweck vorliegender Arbeit ist, eine für das Laboratorium und den Betrieb brauchbare Methode zu schaffen, um die verschiedenen möglichen isomeren Dinitro-anthrachinone rein darzustellen. Es sei absichtlich erwähnt, dass die Prozentzahlen, die den Gehalt der bei der Dinitrierung des Anthrachinons erhaltenen isomeren Dinitro-anthrachinone angeben, nicht analytisch genau sind, sondern zwischen 1—2% schwanken können. Es ist allgemein zu sagen, dass bei normalen Versuchen in der Anthrachinonchemie immer Schwankungen auftreten können, *Fierz-David*<sup>2)</sup> hat erneut darauf hingewiesen.

### Allgemeines über die Dinitrierung des Anthrachinons.

Dinitro-anthrachinone entstehen durch Nitrierung von Nitro-anthrachinon oder durch energische Dinitrierung von Anthrachinon mit Salpeter-Schwefelsäure. Dabei ist der Eintritt der Nitrogruppen in  $\alpha$ -Stellung ausserordentlich bevorzugt.

Die ältesten Angaben über die Herstellung der Dinitro-anthrachinone stammen aus den Jahren 1860, also aus den Entwicklungsjahren der modernen Teerfarbenindustrie<sup>3)</sup>. Jene Angaben sind aber meistens ungenügend und die Produkte nicht einheitlich. Die beste Methode ist die von *Römer*<sup>4)</sup>. Die ersten zuverlässigen Angaben sind aus dem Jahre 1904 in einem Patente der *Höchster Farbwerke* niedergelegt<sup>5)</sup>. Danach entstehen bei der energischen Dinitrierung von Anthrachinon in Lösung von konz. Schwefelsäure (ohne nähere Versuchsbedingungen) als Hauptprodukte das 1,5- und das 1,8-Dinitro-anthrachinon, und zwar ca. 60% der Gesamtausbeute. Von den  $\alpha,\beta$ -Derivaten wird vorwiegend das 1,6-Dinitro-anthrachinon gebildet. Die  $\beta,\beta$ -Dinitro-anthrachinone (2,6- und 2,7-) treten in so untergeordneter Rolle auf, dass sie technisch nicht in Betracht fallen. Es ist dazu zu sagen, dass die  $\beta,\beta$ -Dinitro-anthrachinone wahrscheinlich über-

<sup>1)</sup> Helv. **10**, 197 (1927).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] **131**, 373 (1931).

<sup>3)</sup> *Anderson*, A. **122**, 302 (1862); *Fritsche*, J. **1868**, 395; *Liebermann*. B. **3**, 905 (1870); *Böttger* und *Petersen*, A. **160**, 145 (1871). B. **6**, 16 (1873).

<sup>4)</sup> B. **16**, 366 (1883).

<sup>5)</sup> D.R.P. 167 699; *Frdl.* **10**, 266.

haupt nicht gebildet werden, wenigstens konnten dieselben bei den nachfolgenden Versuchen nie isoliert werden.

*Eckert*<sup>1)</sup> nitriert eine Lösung von Anthrachinon in Monohydrat, welches wohl die beste Methode sein dürfte, erhält aber 75% 1,5-Dinitro-anthrachinon und nur 5% 1,8-Dinitro-anthrachinon, während in Wirklichkeit sein 1,5-Dinitro-anthrachinon ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Derivat darstellt. Früher herrschte immer die Auffassung, dass der schwerlösliche Teil des technischen Dinitro-anthrachinons aus reinem 1,5-Dinitroanthrachinon bestehe, schon die alten Anthracenblaupatente sprechen immer von 1,5-Dinitro-anthrachinon, während dasselbe ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Derivat darstellt<sup>2)</sup>.

Ganz andere Resultate, als bisher bekannt waren, bekommt *Nath Dhar*<sup>3)</sup>, nämlich durch Bromierung des Rohdinitro-anthrachinons im Rohr hat er 1,2-, 1,3-, 1,5- und 2,6-Dibrom-anthrachinon nachgewiesen, was aber zweifelhaft erscheint, da er die einzelnen isomeren Dinitro-anthrachinone nicht hat isolieren können.

*Battegay* und *Claudin*<sup>4)</sup> haben hingegen das rohe Dinitrierungsprodukt des Anthrachinons reduziert, diazotiert und in die Dioxyverbindungen übergeführt, und dieselben voneinander getrennt. Sie haben 37% 1,5-, 37% 1,8-, 3,6% 1,6-, 4,2% 1,7-6,0% 2,6-, 4,0% 2,7-Dinitro-anthrachinon gefunden. Die Prozentgehalte von 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon stimmen im wesentlichen mit denen unserer Versuche überein, hingegen geben sie für die übrigen isomeren Dinitro-anthrachinone viel genauere Werte an, als ihnen ihre Bestimmungsmethode liefern wird.

#### 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Dinitro-anthrachinon.

Wohl die zweckmässigste Methode, um zu reinem 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon zu gelangen, ist folgende: Anthrachinon wird in der 10-fachen Menge Monohydrat gelöst und mit einer Mischsäure bei gewöhnlicher Temperatur nitriert. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei und es beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen, der im wesentlichen aus 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon besteht. Zur vollständigen Dinitrierung erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, nachher wird auf einer Tonnutsche abgesaugt. Dieser gelbe Niederschlag beträgt 80% der Gesamtausbeute, besteht aber fast ausschliesslich aus einem Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon. Sehr einfach gelingt die Trennung dieser beiden Isomeren unter Benützung der Löslichkeitsunterschiede in Monohydrat. Am besten wird das Gemisch in der 20-fachen Menge Monohydrat unter Rühren auf 120—125° erhitzt, wobei das 1,8-Dinitro-anthrachinon in Lösung geht, ohne sich dabei wesentlich zu verändern, während das 1,5-Dinitro-anthrachinon, das in Monohydrat praktisch unlöslich ist, als Niederschlag zurückbleibt. Beim Erkaltenlassen fällt nun das in Monohydrat gelöste 1,8-Dinitro-anthrachinon nicht mehr aus, so dass das 1,5-Dinitro-anthrachinon abfiltriert werden kann, bei einer Ausbeute von 41% der Theorie.

Um dasselbe chemisch rein darzustellen, wird es aus besonders für diesen Zweck gereinigtem Nitrobenzol<sup>5)</sup> umkrystallisiert, oder

<sup>1)</sup> M. 35, 297 (1914).

<sup>2)</sup> *Fierz*, Künstl. org. Farbstoffe, S. 486.

<sup>3)</sup> Soc. 117, 1001 (1920).

<sup>4)</sup> Bl. Mulh. 86, 628 (1921).

<sup>5)</sup> Wird im experim. Teil beschrieben.

mit viel konz. Schwefelsäure auf  $170^{\circ}$  erhitzt, wobei das 1,5-Dinitro-anthrachinon beim Erkalten in langen, glänzenden, hellgelben Nadeln auskrystallisiert, die im elektrisch geheizten *Berl*-Block mit Normalthermometer nach *Monsch*<sup>1)</sup> einen scharfen Smp. von  $384,5\text{—}385^{\circ}$  zeigen, ohne sich vorher zu zersetzen oder schwarz zu werden. *Ullmann*<sup>2)</sup> gibt für das 1,5-Dinitro-anthrachinon den Smp.  $422^{\circ}$  an, hat aber dasselbe nicht selbst hergestellt, sondern von den *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*<sup>3)</sup> bezogen.

Aus dem Filtrat, das man beim Absaugen des 1,5-Dinitro-anthrachinons erhält, lässt sich das 1,8-Dinitro-anthrachinon durch vorsichtiges fraktioniertes Fällen mit Eis gewinnen. Man erhält so ein 1,8-Dinitro-anthrachinon vom Smp.  $285\text{—}290^{\circ}$ , bei einer Ausbeute von 37—38% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf  $140\text{—}150^{\circ}$  wird dasselbe in glänzenden, tiefgelben Prismen vom Smp.  $311\text{—}312^{\circ}$  erhalten. Durch das fraktionierte Fällen des Filtrates mit Eis bekommt man das 1,8-Dinitro-anthrachinon viel reiner, als wenn man dasselbe in viel Wasser giesst und nachher abfiltriert. Es ist allerdings zu bemerken, dass es sehr schwer ist, das 1,8-Dinitro-anthrachinon vollständig vom 1,5-Dinitro-anthrachinon zu befreien.

Es wurde nun gefunden, dass man auf spektroskopischem Wege nach einer einfachen Methode fast analytisch genau zeigen kann, ob das 1,8-Dinitro-anthrachinon kein 1,5-Dinitro-anthrachinon mehr enthält. Wenn man diese beiden isomeren Dinitro-anthrachinone zu den entsprechenden Diaminokörpern reduziert mittelst Natriumsulfid und dieselben in Oleum von 40—45%  $\text{SO}_3$ -Gehalt löst, so besitzt reines 1,5-Diamino-anthrachinon im Spektroskop im sichtbaren Gebiete einen starken scharfen Absorptionsstreifen von Violett bis Gelb, während der reine 1,8-Diaminokörper einen scharfen Absorptionsstreifen von Violett bis Blau zeigt. Bei der geringsten Verunreinigung des 1,8-Dinitro-anthrachinons mit 1,5-Dinitro-anthrachinon lässt sich neben einem starken Streifen bei Blau noch ein schwächerer bei Gelb erkennen. Benützt man verdünnteres Oleum oder konz. Schwefelsäure zum Lösen der Diaminokörper, so werden die Absorptionsbanden viel schwächer oder auch unsichtbar, dagegen bei Oleum von 50—60%  $\text{SO}_3$ -Gehalt bedecken dieselben fast das ganze sichtbare Spektrum.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge, in welcher die übrigen isomeren Dinitro-anthrachinone gelöst sind, konnte noch das 1,6-

<sup>1)</sup> *Helv.* **13**, 509 (1930).

<sup>2)</sup> *A.* **388**, 209 (1912).

<sup>3)</sup> Nach einer mündl. Mittgl. von *R. E. Schmidt* besitzen obige Fabriken kein 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp.  $422^{\circ}$ , sondern vom Smp.  $375^{\circ}$ , wie ich selbst an 2 Präparaten feststellen konnte.

Dinitro-anthrachinon einwandfrei gewonnen werden, dagegen liess sich das 1,7-Dinitro-anthrachinon nur annähernd rein darstellen, während für die Gewinnung des 2,6- und 2,7-Dinitro-anthrachinons die Versuchsergebnisse negativ ausgefallen sind, trotzdem die Mutterlauge verschiedener Ansätze zusammen aufgearbeitet wurden. Das 1,6-Dinitro-anthrachinon gewinnt man wieder am besten durch fraktioniertes Fällen der Mutterlauge mit Eis. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man dasselbe in feinen hellgelben Nadeln bei einer Ausbeute von 14—15% der Theorie. Der Smp. von 255—257° stimmt mit den Angaben der Literatur überein<sup>1)</sup>. Durch Fällen des Schwefelsäurefiltrates mit Wasser fiel noch ein gelbroter Niederschlag aus, das 1,7-Dinitro-anthrachinon, das aber trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol einen unscharfen Schmelzpunkt hatte von 270—290°. Auch durch Reduzieren zum Aminokörper oder durch Kochen mit Sulfit unter Bildung der Disulfosäuren konnten keine einheitlichen Produkte isoliert werden. In der Technik werden wahrscheinlich das 1,6- und das 1,7-Dinitro-anthrachinon von einander nicht getrennt, sondern als Gemisch weiter verarbeitet. Durch das fraktionierte Fällen des 1,6-Dinitro-anthrachinons aus der Mutterlauge erhält man das Produkt viel reiner, als wenn man das Ganze in Wasser giesst und nachträglich mit Aceton, Alkohol oder Toluol extrahiert, wie das schon bei der Reinigung des 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinons erwähnt wurde.

*Eder und Büttler*<sup>2)</sup> giessen das ganze Nitrierungsgemisch in Wasser, müssen dabei das rohe Nitrierprodukt mehrmals mit Aceton extrahieren, was sehr zeitraubend ist, bis sie reines 1,5-Dinitro-anthrachinon erhalten und geben dafür einen Schmelzpunkt von oberhalb 350° an.

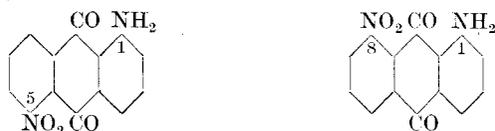
Es wurde nun gefunden, dass man auf etwas direkterem Wege auch technisch reines 1,5-Dinitro-anthrachinon herstellen kann. Löst man das Anthrachinon anstatt in 10 Teilen in 20—25 Teilen Monohydrat und hält nach dem Zufließen der Nitriersäure die Temperatur des Reaktionsgemisches 2 Stunden auf 125° an, so besteht der bei der Reaktion ausgefallene Niederschlag nicht mehr aus dem Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon, sondern fast ausschliesslich aus 1,5-Dinitro-anthrachinon, während der 1,8-Dinitrokörper im Monohydrat gelöst ist. Man erhält so ein 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 365—370°, bei einer Ausbeute von 40% der Theorie. Die Gesamtausbeute, die bei der gewöhnlichen Nitrierung 98—99% der Theorie beträgt, ist aber bedeutend geringer, nämlich nur 56% der Theorie. Das hat seine Ursache darin, dass das 1,8-Dinitro-anthrachinon und die übrigen Isomeren, die in der Nitrierlösung stecken, temperaturempfindlich sind, also somit von

<sup>1)</sup> D.R.P. 167699; *Frdl.* **10**, 266; *M.* **35**, 298 (1914).

<sup>2)</sup> *Helv.* **7**, 341 (1924).

der Salpetersäure zum grössten Teil oxydiert werden, und zwar werden die  $\alpha,\beta$ - und die eventuell vorhandenen  $\beta,\beta$ -Dinitro-anthraquinone zuerst angegriffen. Es ist bei der Dinitrierung des Anthraquinons allgemein zu sagen, dass bei Temperaturerhöhung über  $90^{\circ}$  die Gesamtausbeute zu ungunsten der in Lösung sich befindenden isomeren Dinitro-anthraquinone verringert wird, während das 1,5- und 1,8-Dinitro-anthraquinon, die im ausgefallenen Niederschlag vorhanden sind, von der Salpetersäure erst zuletzt angegriffen werden. Die Zersetzung der Dinitro-anthraquinone ist daran zu erkennen, dass dem Nitriergemisch Stickoxydgase entweichen.

1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinon.



Bei Voraussetzung reiner 1,5- und 1,8-Dinitro-anthraquinone gelingt es relativ leicht, nach dem alten Patente der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*<sup>1)</sup> die partielle Reduktion mit Dimethylanilin an diesen beiden Dinitrokörpern zu den entsprechenden Nitro-amino-anthraquinonen durchzuführen. Es wurde das 1,5-Dinitro-anthraquinon in 10 Teilen Dimethylanilin, das zugleich Reduktions- und Lösungsmittel ist, suspendiert, und unter heftigem Rühren rasch auf den Siedepunkt des Dimethylanilins erhitzt. Dabei geht das 1,5-Dinitro-anthraquinon in Lösung. Sobald alles 1,5-Dinitro-anthraquinon verschwunden ist, bricht man den Versuch ab und lässt erkalten, da sonst das in Dimethylanilin gelöste 1,5-Nitro-amino-anthraquinon in der Siedehitze weiter zum 1,5-Diaminokörper reduziert wird. Das Fortschreiten der partiellen Reduktion muss kontrolliert werden während des Versuchs und ist beendet, sobald eine Probe des Reaktionsgemisches in überschüssiger Schwefelsäure von  $60^{\circ}$  Bé klar löslich ist. Beim Erkalten scheidet sich dann 1,5-Nitro-amino-anthraquinon in Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin oder Benzylalkohol erhält man glänzende rote Prismen, die bei  $282\text{—}283^{\circ}$  schmelzen<sup>2)</sup>.

Durch Zusatz von Ligroin zum Reaktionsgemisch nach der partiellen Reduktion wird die Ausbeute an 1,5-Nitro-amino-anthraquinon wesentlich erhöht, aber das Produkt erhält man dabei etwas unreiner. *Ullmann*<sup>3)</sup> gibt in seiner Enzyklopädie an, dass bei der partiellen Reduktion ein Katalysator verwendet werde.

<sup>1)</sup> D.R.P. 147851; Frdl. 7, 179 (Erfinder: *R. E. Schmidt*).

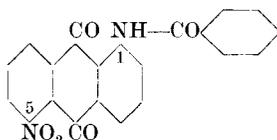
<sup>2)</sup> *Ullmann* gibt den Smp.  $293^{\circ}$  an: A. 388, 209 (1912).

<sup>3)</sup> Nach einer mündlichen Mitteilung von *R. E. Schmidt* ist für die partielle Reduktion kein Katalysator notwendig.

In analoger Weise wird aus dem 1,8-Dinitro-anthrachinon das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon hergestellt. Der grössern Löslichkeit halber sind nur 5 Teile Dimethylanilin zu nehmen, ebenfalls ist die Reduktionsdauer bedeutend kürzer. Beim Erkalten scheidet sich das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon nicht sofort aus, sondern erst nach längerem Stehen, deshalb ist es zweckmässig, Alkohol zuzusetzen. Das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon krystallisiert in sehr feinen roten Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin oder o-Dichlorbenzol bei 283—284<sup>01</sup>) schmelzen.

*1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon.*

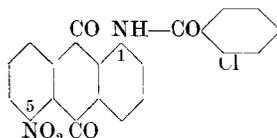
Ganz analog wie man die Dibenzoylverbindungen der Diamino-anthrachinone herstellt<sup>2)</sup>, erhält man aus 1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinon durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid oder substituiertem Benzoylchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel bei guter Ausbeute die entsprechenden Benzoylamino-nitro-anthrachinone, sowie die im Benzoylrest substituierten Benzoylamino-nitro-anthrachinone.



Die besten Resultate werden erhalten, wenn man 1,5-Nitro-amino-anthrachinon in 10 Teilen o-Dichlorbenzol löst und das Benzoylchlorid langsam zufließen lässt. Nachher wird dann noch solange zum Sieden erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten scheidet sich das benzoylierte Produkt in braunen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol einen scharfen Smp. von 236,5—237<sup>0</sup> zeigen.

*1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.*

Dasselbe wurde auf analoge Art aus 1,5-Nitro-amino-anthrachinon und o-Chlorbenzoylchlorid hergestellt und in gelbbraunen Prismen erhalten, vom Smp. 265—266<sup>0</sup>.

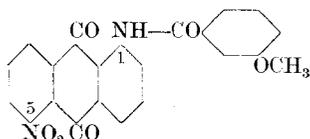


<sup>1)</sup> Ullmann gibt den Smp. 294<sup>0</sup> an: Enzykl., Bd. I, 493.

<sup>2)</sup> B. 39, 637 (1906); D.R.P. 225232; Frdl. 9, 1197 (1908).

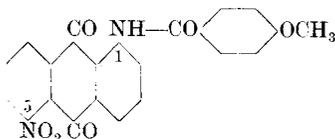
1-m-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

Aus 1,5-Nitro-amino-anthrachinon und m-Methoxybenzoylchlorid wurde dasselbe in glänzenden gelbgrünen Prismen erhalten, vom Smp. 199—200°.

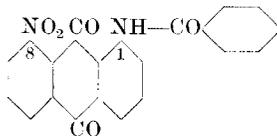


1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

Aus 1,5-Nitro-amino-anthrachinon und p-Methoxybenzoylchlorid wurde dasselbe in gelben prismatischen Nadeln erhalten, die bei 255—256° schmelzen.



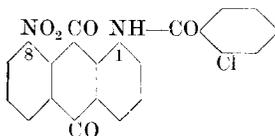
1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon.



Die Darstellung dieser Verbindung wurde in gleicher Weise durchgeführt, nur musste der grössern Löslichkeit wegen das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon in 5 Teilen o-Dichlorbenzol gelöst werden, da sonst beim Erkalten das benzoylierte Produkt nicht auskrystallisiert. Durch Umkrystallisieren gewinnt man dasselbe in glänzenden braungrünen Büscheln nadelförmiger Krystalle, die bei 266,5—267,5° schmelzen.

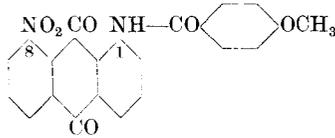
1-o-Chlorbenzoylamino-8-nitro-anthrachinon.

Dasselbe wurde unter gleichen Bedingungen hergestellt aus 1,8-Nitro-amino-anthrachinon und o-Chlorbenzoylchlorid und in gelbgrünen Prismen erhalten, die bei 253—254° schmelzen.



1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon.

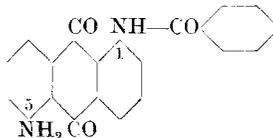
Aus 1,8-Nitro-amino-anthrachinon und p-Methoxybenzoylchlorid wurde dasselbe in glänzenden braunen mikroskopischen Prismen erhalten, die bei 246,5—247,5° schmelzen.



Im allgemeinen wurde die Beobachtung gemacht, dass die Benzoylierungen mit dem 1,8-Nitro-amino-anthrachinon viel langsamer von statten gehen, die Versuchsdauer ist doppelt so lang wie bei dem 1,5-Nitro-amino-anthrachinon. Alle obigen Verbindungen, die in der Literatur nirgends beschrieben sind, stellen wichtige Zwischenprodukte dar für die Herstellung der entsprechenden monobenzoylierten Diamino-anthrachinone.

1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon.

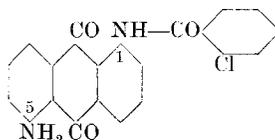
Des weitern konnte die interessante Feststellung gemacht werden, dass sich die Benzoylamino-nitro-anthrachinone durch Reduktion mit Natriumsulfid nach *R. Scholl*<sup>1)</sup>, bei nahezu quantitativer Ausbeute, glatt in die entsprechenden Benzoylamino-amino-anthrachinone überführen lassen, ohne dass dabei die Benzoylgruppe abgespalten wird.



Um die Reduktion einwandfrei durchzuführen, wurde das 1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon mit 3½ Teilen Natriumsulfid in 20 Teilen Wasser und einem Benetzungsmittel 1 Stunde gekocht. Durch Umkrystallisieren aus Amylalkohol erhält man glänzende orange Nadeln, die bei 244—245° schmelzen.

1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

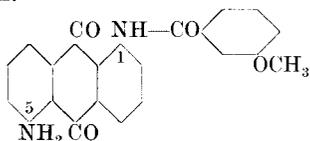
Erhalten durch Reduktion von 1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in ziegelroten Nadeln, die bei 278° schmelzen.



<sup>1)</sup> *Böttger und Petersen*, A. **160**, 148 (1871); B. **40**, 1696 (1907).

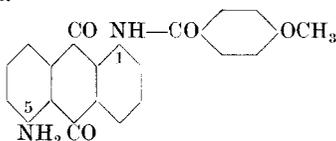
1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-m-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in rotbraunen prismatischen Nadeln, die bei 209,5—210° schmelzen.



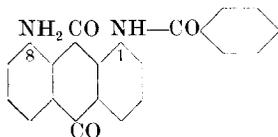
1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in glänzenden orange-roten Nadeln, die bei 237—238° schmelzen.



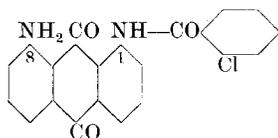
1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon in roten mikroskopischen Nadeln, die bei 264—265° schmelzen.



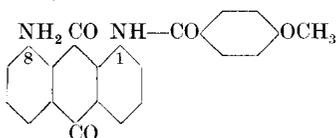
1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-o-Chlorbenzoylamino-8-nitro-anthrachinon in tief ziegelroten mikroskopischen Nadeln, die bei 245—246° schmelzen.



1-p-Methoxybenzoylamino-8-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon in tiefroten mikroskopischen Nadeln, die bei 223,5—224,5° schmelzen.



Die 1,8-Derivate kristallisieren bedeutend schwerer und feiner als die entsprechenden 1,5-Derivate. Trotzdem verschiedene dieser beschriebenen Verbindungen in neuern Patenten als wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung von Küpenfarbstoffen mit hervorragenden Eigenschaften gebraucht werden, sind dieselben in der Literatur nirgends näher beschrieben worden. Zudem besitzen diese monobenzoylierten Diamino-anthrachinone die bemerkenswerte Eigenschaft, dass sie auf der vegetabilischen Faser nach der Küpenfärbemethode kräftig und echt auffärben, im Gegensatz zu den Dinitro-, Nitro-amino- und Diamino-anthrachinonen. Diese Eigenschaft besitzen auch schon die Benzoyl-amino-nitro-anthrachinone, nur müssen sehr gelinge Verküpfungsmittel verwendet werden, da sonst die Nitrogruppe ebenfalls reduziert wird.

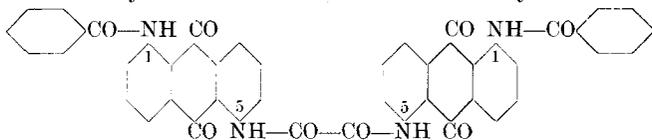
Laut altbekannten Feststellungen<sup>1)</sup> verhalten sich das 1,5- und 1,8-Dibenzoyl-amino-anthrachinon (im Handel als Algolgelb R oder Indanthrengelb GK) ganz analog, können aber weiter nicht mehr als Zwischenprodukte verwendet werden, da ihre beiden Aminogruppen besetzt sind.

Der grossen technischen Bedeutung halber ist in einem Patente der *British Dyestuffs Corporation*<sup>2)</sup> die Herstellung der Monobenzoyl-diamino-anthrachinone aus Diamino-anthrachinon und Benzoesäure-anhydrid in Gegenwart eines Lösungsmittels geschützt. Es entstehen dabei aber immer 20—30% der entsprechenden Dibenzoylverbindung und zudem ist das Benzoesäure-anhydrid sehr teuer. Ebenso hat die *I. G. Farbenindustrie*<sup>3)</sup> die Herstellung von Monobenzoyl-diamino-anthrachinon patentieren lassen, nämlich aus Diamino-anthrachinon und Benzoylchlorid in Gegenwart eines säurebindenden Mittels. Es ist aber eine fraktionierte Trennung angebracht, da auch bei diesem Verfahren immer eine gewisse Menge der entsprechenden Dibenzoylverbindung entsteht.

#### *Farbstoffe durch Kondensation mit Oxalylchlorid.*

Es konnte nun des weitern gezeigt werden, dass sich diese monobenzoylierten Diamino-anthrachinone mit Oxalylchlorid nach Patentvorschrift<sup>4)</sup> ausserordentlich glatt und in guter Ausbeute zu schönen gelben Küpenfarbstoffen mit zum Teil hervorragenden Echtheiten kondensieren lassen.

1) 2 Mol 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.



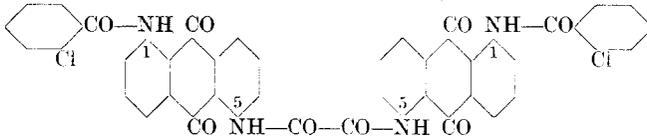
1) D.R.P. 213473; Frdl. 11, 748.

2) D.R.P. 462053; C. 1926, II, 2498.

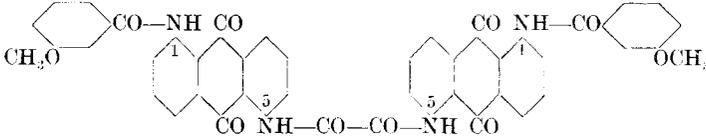
3) D.R.P. 522787; C. 1929, I, 1623; II, 2104.

4) D.R.P. 448286; Frdl. 15, 685.

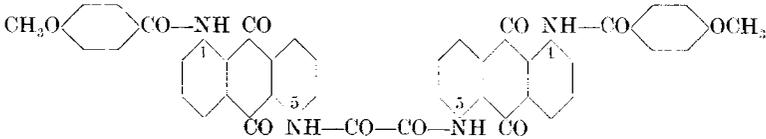
- 2) 2 Mol 1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



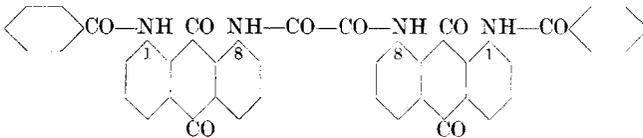
- 3) 2 Mol 1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



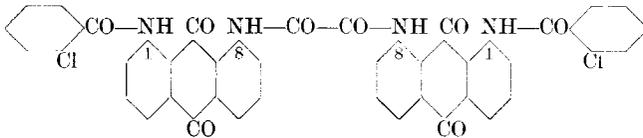
- 4) 2 Mol 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



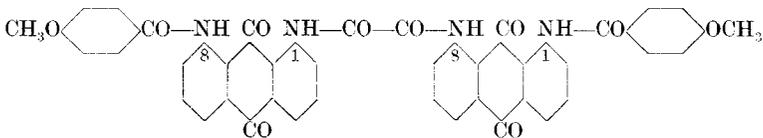
- 5) 2 Mol 1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



- 6) 2 Mol 1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



- 7) 2 Mol 1-p-Methoxybenzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



Durch Vergleiche ergab sich, dass die Farbstoffe aus den 1,5-Derivaten viel schönere und reinere Färbungen liefern als die entsprechenden aus den 1,8-Derivaten. Auch die Färbvorschriften sind etwas verschieden, während nämlich die Verküpfungstemperatur der 1,5-Farbstoffe bei 40—50° liegt, so müssen die Farbstoffe aus den 1,8-Derivaten bei 20—25° verküpt werden, da sie sonst ihrer Konstitution wegen in der Küpe leicht verseift werden und die Färbungen von dem dabei gebildeten Monobenzoyl-diamino-anthraquinon einen rötlichen Stich erhalten.

Die allgemeine Auffassung, dass das Indanthregelb 3 GF des Handels identisch sei mit dem Farbstoff aus dem 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon, konnte durch Vergleich der beiden Produkte ohne weiteres verneint werden, da der entsprechende 1,5-Farbstoff ein bedeutend schöneres und reineres Gelb darstellt als das Indanthregelb 3 GF, das einen etwas rötlichen Stich besitzt. Höchst wahrscheinlich stellt das Indanthregelb 3 GF keine einheitliche Verbindung dar, sondern ist das Gemisch aus den Farbstoffen des 1,5- und 1,8-Monobenzoyl-diamino-anthrachinons. Der Farbstoff aus dem 1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon liefert eben ein etwas trübes Gelb mit einem rötlichen Stich, im Gegensatz zu dem Farbstoff aus dem 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon, der als reine Verbindung gar nicht im Handel ist. Zudem enthält das Indanthregelb 3 GF wohl zweifellos immer etwas Dibenzoyl-diamino-anthrachinone, die ja bei der Darstellung der Monobenzoyl-diamino-anthrachinone nach D. R. P. 462 053 und 522 787 entstehen.

Der Farbstoff aus dem 1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon stellt ein helleres Grüngelb dar, welches dem Indanthregelb 5 GK ähnlich ist, nicht aber dessen Konstitution besitzt. Das Indanthregelb 5 GK ist nämlich das Kondensationsprodukt aus 1-Amino-anthrachinon mit Isophthalychlorid.

*Kurt H. Meyer*<sup>1)</sup> hat in einem Patente der I. G. Farbenindustrie gezeigt, dass, wenn man bei den Dibenzoyl-diamino-anthrachinonen die Benzoylreste durch die Reste der an der Hydroxylgruppe verätherten m-Oxybenzoesäure ersetzt, Farbstoffe von schönerer Nüance, besserer Affinität und vorzüglicherer Lichtechtheit erhalten werden. Zum Teil analoge Eigenschaften besitzt der Farbstoff aus dem 1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon, indem er ein sehr schönes volles Gelb liefert, bedeutend lebhafter als das Indanthregelb 3 GF. Derjenige aus dem 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon ist ein wenig röter als das Indanthregelb 3 GF, aber viel lebhafter als jenes<sup>2)</sup>.

Die Farbstoffe aus den 1,8-Derivaten sind nicht besonders interessant und eignen sich als solche wegen ihres trüben Tones nicht gut zum Färben von Textilwaren, können aber sehr gut als Gemische mit den entsprechenden 1,5-Farbstoffen verwendet werden.

## Experimenteller Teil.

### 1,5-Dinitro-anthrachinon.

a) 100 g reines Anthrachinon (umkrystallisiert aus konz. Schwefelsäure) vom Smp. 278—279<sup>0</sup> werden in einem Rundkolben mit

<sup>1)</sup> D.R.P. 436536; Frdl. 15, 683.

<sup>2)</sup> Alle vorliegenden Farbstoffe wurden von einem befreundeten industriellen Etablissement auf ihre Eigenschaften geprüft.

Rührwerk in 1000 g Schwefelsäuremonohydrat gelöst. Hierauf lässt man bei gewöhnlicher Temperatur 460 g Mischsäure (230 g Salpetersäure  $D = 1,52$  und 230 g Monohydrat) langsam zutropfen. Die Temperatur steigt allmählich bis auf  $80^{\circ}$ , während nach 20 Minuten ein tiefgelber Niederschlag ausfällt, bestehend aus 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon. Nun lässt man das Ganze noch ca. 5 Stunden auf dem Wasserbad bei  $80^{\circ}$  unter Rühren, dann wird nach dem Erkalten der gelbe Niederschlag auf einer Tonnutsche oder einer gewöhnlichen Nutsche mit Toneinsatz abgesaugt und mit kaltem Monohydrat gewaschen. Der von den leichtlöslichen isomeren Dinitro-anthrachinonen befreite Rückstand wird in 2 Liter Wasser geworfen, filtriert, neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 115 g Rohprodukt vom Smp.  $275\text{—}290^{\circ}$ .

Um aus dem Rohprodukt das 1,5-Dinitro-anthrachinon zu gewinnen, wird dasselbe in einem Becherglas mit 2300 g Monohydrat unter Rühren 1 Stunde auf  $125^{\circ}$  erhitzt. Dabei geht das 1,8-Dinitro-anthrachinon in Lösung, während das isomere 1,5-Derivat praktisch ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten wird auf einer Tonnutsche abgesaugt, mit Monohydrat nachgewaschen, darauf der hellgelbe Rückstand in 1 Liter Wasser geworfen, filtriert und neutral gewaschen. Es werden so 58 g an gereinigtem 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp.  $372\text{—}375^{\circ}$  erhalten.

Ausbeute = 41% der Theorie.

Das 1,5-Dinitro-anthrachinon lässt sich leicht umkrystallisieren aus gereinigtem Nitrobenzol in der Siedehitze, oder durch Erhitzen mit viel konz. chem. reiner Schwefelsäure auf  $170^{\circ}$ , woraus dasselbe in schönen glänzenden hellgelben Nadeln erhalten wird. Smp.  $384,5\text{—}385^{\circ}$ .

Das käufliche Nitrobenzol enthält immer Spuren von Anilin, diese bewirken beim Umkrystallisieren ein Rötlichwerden des 1,5-Dinitro-anthrachinons, deshalb wird das Nitrobenzol zur Entfernung des Anilins zuerst mit verdünnter Salzsäure gewaschen, nachher rektifiziert. Es sieht beinahe farblos aus.

b) 100 g reines Anthrachinon werden in 2000 g Monohydrat gelöst unter gleichen Bedingungen wie bei a) mit 460 g Mischsäure nitrirt. Dabei beginnt der gelbe Niederschlag erst nach 45 Minuten auszufallen. Nachher wird noch unter Rühren 2—3 Stunden auf  $125^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgenutscht, mit Monohydrat nachgewaschen, dann der hellgelbe Rückstand in 1 Liter Wasser geworfen, abfiltriert und neutral gewaschen. Es werden erhalten 56 g gereinigtes 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp.  $265\text{—}270^{\circ}$ . Ausbeute = 40% der Theorie.

#### *1,8-Dinitro-anthrachinon.*

Aus dem Filtrat, das man beim Absaugen des 1,5-Dinitro-anthrachinons bei a) erhält, gewinnt man das 1,8-Dinitro-anthra-

chinon, indem man vorsichtig unter Rühren fein verteiltes Eis hinzugebt, bis eine ca. 70-proz. Schwefelsäure erhalten wird. Der dabei ausgefallene 1,8-Dinitrokörper wird auf einer Tonnutsche oder noch besser auf einer gewöhnlichen Nutsche mit Toneinlage abgesaugt, darauf mit einer 70-proz. Schwefelsäure ausgewaschen. Der schwach rötlich gefärbte Niederschlag wird in 1 Liter Wasser geworfen, abfiltriert und neutral gewaschen. Man erhält 53 g an rohem 1,8-Dinitro-anthrachinon. Smp. 280—290°. Ausbeute 37—38% der Theorie.

Zur Reindarstellung muss dasselbe aus siedendem Essigsäureanhydrid umkrystallisiert werden, oder man erhält noch besser durch Erhitzen mit reiner konz. Schwefelsäure auf 140—150° das 1,8-Dinitro-anthrachinon in glänzenden gelben Prismen vom Smp. 311—312°.

Der Mischschmelzpunkt von reinem 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon liegt bei 391—392,5°.

*Spektroskopische Bestimmung des Gehaltes an 1,5-Dinitro-anthrachinon in 1,8-Dinitro-anthrachinon.*

Eine kleine Probe des zweifelhaften 1,8-Dinitro-anthrachinons wird mit Natriumsulfid in Wasser reduziert, darauf das erhaltene getrocknete 1,8-Diamino-anthrachinon in Oleum von 44% SO<sub>3</sub>-Gehalt gelöst. Die entstandene gelbe Lösung wird im Spektroskop mit Doppelspalt von Zeiss mit andern Lösungen verglichen, von denen man die prozentualen Gehalte von 1,5-Diamino-anthrachinon in 1,8-Diamino-anthrachinon genau kennt.

Chemisch reines 1,8-Diamino-anthrachinon zeigt im Spektroskop eine scharfe Linie bei Blau

$$\lambda = 466,5$$

während das übrige sichtbare Spektrum ganz hell bleibt. Bei der geringsten Verunreinigung des 1,8-Diamino-anthrachinon mit 1,5-Diamino-anthrachinon sind im Spektroskop 2 Linien zu sehen, nämlich, wie eben erwähnt, eine starke bei Blau und eine schwache bei Gelb.

$$\lambda = 466,55, 594,0$$

Je mehr das 1,8-Derivat mit 1,5-Derivat verunreinigt ist, desto stärker wird die Linie bei Gelb. Bei einiger Übung kann man nach dieser Vergleichsmethode ohne Schwierigkeit auf 0,5% genau den Gehalt von 1,5-Diamino-anthrachinon in 1,8-Diamino-anthrachinon bestimmen, somit auch den Gehalt der entsprechenden Dinitrokörper. Chemisch reines 1,5-Diamino-anthrachinon löst sich in Oleum von 44% SO<sub>3</sub>-Gehalt mit rotbrauner Farbe und gibt im Spektroskop einen starken Streifen von Violett bis Gelb.

$$\lambda = 594,0$$

*1,6-Dinitro-anthrachinon.*

Aus der ursprünglichen Mutterlauge, die durch Absaugen des ausgefallenen Nitriergutes erhalten wird, gewinnt man das 1,6-Dinitro-anthrachinon durch vorsichtiges fraktioniertes Fälln mit Eis bis zu einer ca. 60-proz. Schwefelsäure. Der hellgelbe ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas 60-proz. Schwefelsäure gewaschen, dann der Rückstand in Wasser geworfen, filtriert und neutral gewaschen. Erhalten 20 g Rohprodukt vom Smp. 215—230°. Ausbeute = 14—15% der Theorie.

Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig erhält man das 1,6-Dinitro-anthrachinon in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Smp. 255—257°.

Anstatt der fraktionierten Fällung kann man die ursprüngliche Mutterlauge in viel Wasser giessen, dabei fällt ein rotgefärbtes Produkt aus, das nach dem Abfiltrieren und Neutralwaschen ca. 25 g Rohprodukt gibt vom Smp. 180—210°. Aus diesem gelingt es erst nach mühevolem Extrahieren mit Alkohol oder Aceton und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol reines 1,6-Dinitro-anthrachinon zu gewinnen.

*1,5-Nitro-amino-anthrachinon.*

a) 10 g feinst pulverisiertes 1,5-Dinitro-anthrachinon werden in einem Rundkolben mit Rührwerk und Rückfluss in 100 g destilliertem Dimethylanilin suspendiert und unter heftigem Rühren rasch auf den Siedepunkt erhitzt. Dabei geht das 1,5-Dinitro-anthrachinon mit blutroter Farbe in Lösung. Es werden nun fortwährend Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen, die sich bei der fortschreitenden Reduktion in viel Schwefelsäure von 60° Bé immer leichter lösen sollen. Sobald eine solche darin mit gelber Farbe klar löslich ist, was nach etwa 20—30 Minuten der Fall ist, so wird der Versuch abgebrochen und erkalten gelassen. Es scheidet sich dabei das 1,5-Nitro-amino-anthrachinon in Krystallen ab, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Erhalten 5,3 g Rohprodukt vom Smp. 250—255°. Ausbeute = 59% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Pyridin oder Benzylalkohol gewinnt man das reine 1,5-Nitro-amino-anthrachinon in granatroten Prismen, die sich in Oleum von 40% SO<sub>3</sub>-Gehalt mit roter Farbe lösen. Smp. 282—283°. Ausbeute an reinem Produkt ca. 35—40% der Theorie.

Lösung in Xylol	:	orange gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	farblos
λ in Xylol	:	491,1
3,712 mg Subst. gaben	8,55 mg CO <sub>2</sub> und 1,01 mg H <sub>2</sub> O	
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 62,66 H 3,00%	
	Gef. „ 62,94 .. 3,04%	

b) Es werden 25 g 1,5-Dinitro-anthrachinon in 250 g Dimethylanilin partiell reduziert wie bei a) beschrieben. Nach der Reduktion lässt man unter Rühren 250 g Ligroin langsam zum heissen Reaktionsgemisch zufließen. Nach 12 Stunden stehen lassen im Kühlschrank hat sich das 1,5-Nitro-amino-anthrachinon als feiner Niederschlag ausgeschieden, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Erhalten 18,5 g Rohprodukt vom Smp. 225—230°. Ausbeute = 83,1% der Theorie.

Zur Reindarstellung wird dasselbe wie bei a) aus Pyridin oder Benzylalkohol umkrystallisiert, bei einer Ausbeute von ca. 55% der Theorie.

#### *1,8-Nitro-amino-anthrachinon.*

Es werden 30 g feinst pulverisiertes 1,8-Dinitro-anthrachinon in einem Rührkolben mit Rückfluss in 150 g destilliertem Dimethylanilin suspendiert und unter heftigem Rühren rasch auf den Siedepunkt des Dimethylanilins erhitzt. Dabei geht das 1,8-Dinitro-anthrachinon durch partielle Reduktion mit rotvioletter Farbe in Lösung. Dem Reaktionsgemisch werden solange Proben entnommen, bis dieselben in überschüssiger Schwefelsäure von 60° Bé mit grüner Farbe löslich sind, was nach ca. 10 Minuten der Fall ist. Darauf wird der Versuch abgebrochen und stehen gelassen. Zum kalten Reaktionsgemisch rührt man noch 75 g gewöhnlichen Alkohol zu und lässt dasselbe über Nacht im Kühlraum stehen. Aus der Lösung scheidet sich das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon als feiner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Erhalten 18,7 g Rohprodukt vom Smp. 245—250°. Ausbeute = 69,5% der Theorie.

Aus Pyridin oder o-Dichlorbenzol bekommt man das reine 1,8-Nitro-amino-anthrachinon in gelbroten mikroskopischen Prismen, die sich in Oleum von 40% SO<sub>3</sub>-Gehalt mit gelber Farbe lösen. Smp. 283—284°. Ausbeute an reinem Produkt ca. 50% der Theorie.

Das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als das 1,5-Nitro-amino-anthrachinon und wird daraus in feinem Krystallen erhalten.

· Lösung in Xylol	: orange
· „ „ konz. Schwefelsäure	: hellgrün
· λ in Xylol	: 483,9

#### *1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon.*

9 g 1,5-Nitro-amino-anthrachinon werden in 90 g o-Dichlorbenzol in einem gut getrockneten Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler bei Siedehitze gelöst. Zu dieser Lösung lässt man 5 g Benzoylchlorid langsam zutropfen. Es tritt sofort eine ziemlich heftige Salzsäureentwicklung ein, dabei schlägt die Farbe der ursprünglichen roten Lösung in Braun um. Nachher wird noch 3—4 Stunden

zum Sieden erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten scheidet sich das 1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon in erdbraunen Krystallen ab. Diese werden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Erhalten 10,6 g Rohprodukt vom Smp. 234—235°. Ausbeute = 85,3% der Theorie.

Nach dem Umkrystallisieren aus 10 Teilen o-Dichlorbenzol besitzt das chemisch reine 1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon den Smp. 236,5—237°.

Lösung in Xylol	:	gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	orange
Farbe der Küpe	:	rot
$\lambda$ in Bor-Schwefelsäure	:	437,1
4,142 mg Subst. gaben 10,31 mg CO <sub>2</sub> und 1,19 mg H <sub>2</sub> O		
C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	67,72 H 3,25 %
	Gef. „	67,88 „ 3,22 %

*1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.*

6 g 1,5-Nitro-amino-anthrachinon werden in 60 g o-Dichlorbenzol bei Siedehitze gelöst und langsam 4 g o-Chlorbenzoylchlorid zutropfen gelassen. Farbenumschlag der Lösung von Rot in Gelbbraun. Darauf wird 4 Stunden zum Sieden erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten krystallisiert das 1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in gelbbraunen Krystallen aus. Erhalten 8,9 g Rohprodukt vom Smp. 255—259°. Ausbeute = 97,7% der Theorie.

Beim Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol zeigt dasselbe den Smp. 265—266°.

Lösung in Xylol	:	rot
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelb
Farbe der Küpe	:	orange
$\lambda$ in Xylol	:	567,1, 494,0
0,4525 g Subst. gaben 0,1635 g AgCl		
C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Cl	Ber. Cl	8,73 Gef. Cl 8,95%

*1-m-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.*

8 g 1,5-Nitro-amino-anthrachinon werden in 80 g o-Dichlorbenzol gelöst und 5,6 g m-Methoxybenzoylchlorid zutropfen gelassen. Die Farbe der Lösung schlägt von Rot in Orangebraun um. Erhalten 9,9 g Rohprodukt vom Smp. 196—198°. Ausbeute = 82,5% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol erhält man das reine 1-m-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in glänzenden gelbgrünen Prismen. Smp. 199—200°.

Lösung in Xylol	:	gelbbraun
„ „ konz. Schwefelsäure	:	goldgelb
Farbe der Küpe	:	rotbraun
$\lambda$ in Xylol	:	562,9, 499,5

*1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.*

5,7 g 1,5-Nitro-amino-anthrachinon werden in 57 g o-Dichlorbenzol gelöst und 4,2 g p-Methoxybenzoylchlorid zutropfen gelassen. Die Farbe der Lösung schlägt von Rot in Gelb um. Erhalten 7,5 g Rohprodukt vom Smp. 252—254°. Ausbeute = 88% der Theorie.

Aus Chlorbenzol erhält man das reine 1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in glänzenden gelben Krystallnadeln. Smp. 256—257°.

Lösung in Xylol	:	gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelbbraun
Farbe der Küpe	:	rot
λ in Xylol	:	569,1, 491,2

*1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon.*

10 g 1,8-Nitro-amino-anthrachinon werden mit 50 g o-Dichlorbenzol solange zum Sieden erhitzt, bis alles 1,8-Nitro-amino-anthrachinon gelöst ist, dann tropft man langsam 6 g Benzoylchlorid zu. Die Farbe schlägt von Rot in Braunrot um. Darauf erhitzt man 8 Stunden zum schwachen Sieden, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten krystallisiert das 1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon in Krystallhaufen aus. Diese werden abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Erhalten 10,7 g Rohprodukt vom Smp. 255—260°. Ausbeute = 77,5% der Theorie.

Aus o-Dichlorbenzol krystallisiert das reine 1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon in glänzenden braungrünen Büscheln nadelförmiger Krystalle. Smp. 266—267°.

Lösung in Xylol	:	gelbgrün
„ „ konz. Schwefelsäure	:	braunrot
Farbe der Küpe	:	rotbraun
λ in Bor-Schwefelsäure	:	425,3

3,845 mg Subst. gaben 9,57 mg CO<sub>2</sub> und 1,15 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	67,72	H	3,25%
	Gef. „	67,96	„	3,35%

*1-o-Chlorbenzoylamino-8-nitro-anthrachinon.*

6 g 1,8-Nitro-amino-anthrachinon werden in 30 g o-Dichlorbenzol gelöst und 4 g o-Chlorbenzoylchlorid zutropfen gelassen. Farbumschlag von Rot in Braungrün. Erhalten 6 g Rohprodukt vom Smp. 238—240°. Ausbeute = 66% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol erhält man glänzend gelbgrüne Prismen vom Smp. 253—254°.

Lösung in Xylol	:	braun
„ „ konz. Schwefelsäure	:	orange
Farbe der Küpe	:	gelborange
λ in Xylol	:	570,9, 496,3

0,4870 g Subst. gaben 0,1749 g AgCl

C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> Cl	Ber. Cl	8,73	Gef. Cl	8,90%
--	---------	------	---------	-------

*1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon.*

7 g 1,8-Nitro-amino-anthrachinon werden in 35 g o-Dichlorbenzol gelöst und 4,9 g p-Methoxybenzoylchlorid zutropfen gelassen. Die Farbe schlägt in Gelbbraun um. Erhalten 6,9 g Rohprodukt vom Smp. 236—238°. Ausbeute = 65,7% der Theorie.

Aus Chlorbenzol krystallisiert das reine 1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon in glänzenden braunen mikroskopischen Prismen. Smp. 246,5—247,5°.

Lösung in Xylol	:	rotbraun
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelbgrün
Farbe der Küpe	:	gelb
λ in Xylol	:	573,8, 506,0

*1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon.*

10 g feinst pulverisiertes 1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon werden in einem Rührkolben mit 35 g Natriumsulfid und 200 g Wasser zum Sieden erhitzt. Es bildet sich dabei rasch eine dunkelgrüne, dickflüssige Lösung des Hydroxylaminderivates. Daraus scheidet sich nach einiger Zeit das 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon als orangeroter Krystallbrei aus. Nach einstündigem Kochen ist die Reduktion beendet. Man filtriert heiss ab und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Erhalten 8,4 g Rohprodukt vom Smp. 237—240°. Ausbeute = 91,3% der Theorie.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol gewinnt man das 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon rein in glänzenden orangefarbigen Nadeln. Smp. 244—245°.

Lösung in Xylol	:	gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelb
Farbe der Küpe	:	rot
λ in Bor-Schwefelsäure	:	422,3
3,493 mg Subst. gaben 9,41 mg CO <sub>2</sub> und 1,29 mg H <sub>2</sub> O		
C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	73,60 H 4,12%
	Gef. „	73,47 „ 4,23% (sublimiert)

*1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon.*

8 g feinst pulverisiertes 1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon werden mit 28 g Natriumsulfid und 160 g Wasser zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine dickflüssige grüne Lösung, aus der das Reduktionsprodukt als ziegelroter Niederschlag ausfällt. Erhalten 6,8 g Rohprodukt vom Smp. 268—271°. Ausbeute = 91,9% der Theorie.

Aus Nitrobenzol wird das reine 1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon in glänzenden ziegelroten Nadeln erhalten. Smp. 278°.

Lösung in Xylol	:	braun
„ „ konz. Schwefelsäure	:	goldgelb
Farbe der Küpe	:	orangerot
λ in Xylol	:	482,4, 386,1

0,5026 g Subst. gaben 0,1962 g AgCl		
C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl	Ber. Cl	9,42 Gef. Cl 9,66%

*1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon.*

5,1 g feinst pulverisiertes 1-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon werden mit 18 g Natriumsulfid und 400 g Wasser zum Sieden erhitzt. Aus der dickflüssigen grünen Lösung fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Erhalten 4,5 g Rohprodukt vom Smp. 208—209°. Ausbeute = 95,7% der Theorie.

Nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol erhält man rein rotbraune Nadeln. Smp. 209,5—210°.

Lösung in Xylol	:	rot
„ „ konz. Schwefelsäure	:	goldgelb
Farbe der Küpe	:	rot
λ in Xylol	:	483,8, 381,3
3,642 mg Subst. gaben		9,45 mg CO <sub>2</sub> und 1,45 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	70,94 H 4,33%
	Gef. „	70,77 „ 4,46%

*1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon.*

5 g feinst pulverisiertes 1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon werden mit 18 g Natriumsulfid und 100 g Wasser zum Sieden erhitzt. Aus der dickflüssigen, dunkelgrünen Lösung scheidet sich das Reduktionsprodukt als orangeroter Niederschlag aus. Erhalten 4,5 g Rohprodukt vom Smp. 228—230°. Ausbeute = 97,8% der Theorie.

Aus Amylalkohol erhält man das reine 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon in glänzenden orangeroten Nadeln. Smp. 237—238°<sup>1)</sup>.

Lösung in Xylol	:	orange
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelbgrün
Farbe der Küpe	:	weinrot
λ in Xyllo	:	574,1, 446,2
4,244 mg Subst. gaben		11,00 mg CO <sub>2</sub> und 1,72 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	70,94 H 4,33%
	Gef. „	70,69 „ 4,52%

*1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon.*

10 g feinst pulverisiertes 1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon werden mit 35 g Natriumsulfid in 200 g Wasser langsam zum Sieden erhitzt. Aus der dabei entstandenen dickflüssigen grünschwarzen Lösung des Hydroxylaminderivates scheidet sich das 1,8-Monobenzoyl-diamino-anthrachinon als tiefroter Niederschlag aus. Nach einstündigem Erhitzen filtriert man heiss ab und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Erhalten 8,5 g Rohprodukt vom Smp. 250—255°. Ausbeute = 92,4% der Theorie.

Bei zweimaligem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol erhält man dasselbe rein in tiefroten mikroskopischen Prismen. Smp. 264—265°.

<sup>1)</sup> D.R.P. 462053 gibt dafür den Smp. 232—233° an.

Lösung in Xylol	:	gelborange
„ „ konz. Schwefelsäure	:	hellgelb
Farbe der Küpe	:	rot
$\lambda$ in Bor-Schwefelsäure	:	570,2, 454,3
3,612 mg Subst. gaben		9,72 mg CO <sub>2</sub> und 1,31 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	73,60 H 4,12%
	Gef. „	73,40 „ 4,06% (sublimiert)

*1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon.*

5 g feinst pulverisiertes 1-o-Chlorbenzoylamino-8-nitro-anthrachinon werden mit 18 g Natriumsulfid und 100 g Wasser 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Aus der dickflüssigen, dunkelgrünen Lösung fällt das Reduktionsprodukt als ziegelroter Brei aus. Erhalten 4,2 g Rohprodukt vom Smp. 238—240°. Ausbeute = 91,1% der Theorie.

Aus Chlorbenzol erhält man das reine 1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon in tiefroten mikroskopischen Nadeln. Smp. 245—246°.

Lösung in Xylol	:	gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelb
Farbe der Küpe	:	orange
$\lambda$ in Bor-Schwefelsäure	:	575,6, 493,0
0,4260 g Subst. gaben		0,1668 g AgCl
C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl	Ber. Cl	9,42 Gef. Cl 9,69%

*1-p-Methoxybenzoylamino-8-amino-anthrachinon.*

5,5 g feinst pulverisiertes 1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon werden mit 20 g Natriumsulfid in 110 g Wasser zum Sieden erhitzt. Aus der entstandenen dickflüssigen grünen Lösung scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag aus. Erhalten 5 g Rohprodukt vom Smp. 218—221°. Ausbeute = 98% der Theorie.

Lässt sich sehr schwer krystallisiert erhalten, aus Chlorbenzol in tiefroten mikroskopischen Nadeln. Smp. 223,5—224,5°.

Lösung in Xylol	:	rot
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelbgrün
Farbe der Küpe	:	gelbbraun
$\lambda$ in Xylol	:	489,9, 376,1
3,665 mg Subst. gaben		9,507 mg CO <sub>2</sub> und 1,476 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	70,94 H 4,33%
	Gef. „	70,75 „ 4,50%

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. M. Furter und A. Braek ausgeführt.

*Farbstoffe.*

1) 2 Mol 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalchlorid.

Es werden 5 g 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon und 150 g o-Dichlorbenzol in einem Rundkolben mit Rührwerk und Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis alles Monobenzoyl-diamino-anthrachinon gelöst ist. Nun wird wieder erkalten gelassen bis auf 70°, dann lässt

man unter heftigem Rühren langsam 1,25 g Oxalchlorid, gelöst in 10 g o-Dichlorbenzol, zutropfen. Es bildet sich dabei sofort eine gelbgrüne, dickflüssige Masse, welche das Chlorid des entstandenen Oxaminsäurederivates darstellt. Darauf wird ebenfalls unter Rühren die Temperatur auf 100—115° gesteigert. Bei ca. 80° beginnt eine ziemlich heftige Salzsäureentwicklung und die dickflüssige Masse wird allmählich wieder dünnflüssig unter Abscheidung eines feinen gelben Niederschlages. Man rührt nun noch solange bei 110—115°, bis sich ein vollständig homogener Niederschlag gebildet und die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat.

Nach 2—4 Stunden wird heiss abgesaugt und der feine gelbe Niederschlag zuerst mit o-Dichlorbenzol, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der isolierte Farbstoff gibt aus stumpfblauer Küpe ein schönes klares Gelb.

Lösung in Xylol	:	schwach gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	schmutzig rotbraun
Farbe der Küpe	:	stumpfblau
$\lambda$ in konz. Schwefelsäure	:	575,3, 448,8

Farbevorschrift für Baumwolle: Der Farbstoff wird mit Natronlauge und Hydrosulfit bei 40—50° verküpt. Dann wird die ausgekochte Ware eingegangen und etwa  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde bei 50° hantiert unter Zusatz von Glaubersalz oder Kochsalz. Nachher wird mit kaltem Wasser gut gespült und verhängen gelassen. Zum Schluss seift man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde kochend. Damit der Farbstoff gut egalisiert, ist es vorteilhaft, der Küpe etwas Nekal BX zuzugeben. Das kochende Seifen ist zur Erzielung des normalen Farbtones und einer guten Echtheit unbedingt erforderlich.

Der Farbstoff besitzt Affinität zu Wolle, Seide, Kunstseide und Jute.

2) 2 Mol 1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus rotvioletter Küpe ein klares helles Grüngelb.

Lösung in Xylol	:	grüngelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelb
Farbe der Küpe	:	rotviolett
$\lambda$ in konz. Schwefelsäure	:	461,8

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 1) angegeben; er zeigt Affinität zu Wolle, Seide und Jute.

3) 2 Mol 1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid.

Die Kondensation wird ausgeführt wie bei 1) beschrieben. Der isolierte Farbstoff gibt aus rosaroter Küpe ein sehr schönes klares volles Gelb.

Lösung in Xylol	:	gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelborange
Farbe der Küpe	:	rosa
$\lambda$ in Bor-Schwefelsäure	:	508,7 443,4

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 1) angegeben; er hat Affinität zu Wolle, Seide, Kunstseide und Jute.

4) 2 Mol 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus rotvioletter Küpe ein reines Gelborange.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: rot
Farbe der Küpe	: rotviolett
$\lambda$ in konz. Schwefelsäure	: 464,0, 431,0

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 1) angegeben, er besitzt Affinität zu Wolle, Seide, Kunsteide und Jute.

5) 2 Mol 1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus rotbrauner Küpe ein tiefes, weniger reines Gelb.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: tiefgelb
Farbe der Küpe	: rotbraun
$\lambda$ in konz. Schwefelsäure	: 458,9

Färbvorschrift für Baumwolle: Der Farbstoff wird mit Natronlauge von 38° Bé. und Hydrosulfit bei 20–25° verküpt. Dann wird die ausgekochte Ware eingegangen und etwa  $\frac{3}{4}$ –1 Stunde bei 20–25° hantiert. Der Zusatz an Glaubersalz oder Kochsalz ist doppelt so gross wie bei der Färbvorschrift 1), und zwar 20–25 g im Liter. Nachher wird mit kaltem Wasser gut gespült und verhängen gelassen. Zum Schluss seift man noch eine halbe Stunde kochend.

6) 2 Mol 1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus weinroter Küpe ein tieferes Grüngelb.

Lösung in Xylol	: gelbgrün
„ „ konz. Schwefelsäure	: orange
Farbe der Küpe	: weinrot
$\lambda$ in konz. Schwefelsäure	: 526,4, 473,4

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 5) angegeben.

7) 2 Mol 1-p-Methoxybenzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus roter Küpe ein weniger reines Gelborange.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: orangebraun
Farbe der Küpe	: rot
$\lambda$ in konz. Schwefelsäure	: 458,5

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 5) angegeben, er besitzt ebenfalls wie alle andern Affinität zu Wolle, Seide, Kunstseide und Jute.

### *Zusammenfassung.*

Bei der Dinitrierung des Anthrachinons nach den bekannten gebräuchlichen Methoden wurden rein erhalten: ca. 40% 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 384,5—385°, 37% 1,8-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 311—312°, ferner 12—15% 1,6-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 255—257°. Das 1,7-Dinitro-anthrachinon konnte nur unrein gewonnen werden, während die 2,6- und 2,7-Dinitro-anthrachinone überhaupt nicht isoliert wurden.

Es wurde gefunden, dass sich auf spektroskopischem Wege sehr einfach der Gehalt an 1,5-Dinitro-anthrachinon in 1,8-Dinitro-anthrachinon bestimmen lässt.

Durch partielle Reduktion von 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon mit Dimethylanilin wurde das 1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinon gewonnen.

Aus den 1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinonen wurden durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid und substituierten Benzoylchloriden, dann durch nachfolgende Reduktion der erhaltenen Benzoylamino-nitro-anthrachinone mit Natriumsulfid, verschiedene monobenzoylierte Diamino-anthrachinone hergestellt.

Aus den Monobenzoyl-diamino-anthrachinonen wurden durch Kondensation mit Oxalylchlorid gelbe Küpenfarbstoffe erhalten.

Von diesen Farbstoffen sind nur drei interessant und besitzen technische Bedeutung: nämlich diejenigen, welche erhalten werden durch Kondensation von 1-Benzoylamino-5-amino-, 1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino- und 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon mit Oxalylchlorid.

Organisch-technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.  
Hochschule, Vorsteher Prof. Dr. *H. E. Fierz-David*.  
Zürich, im Oktober 1931.