Amidogruppen im Tetraamin und damit zugleich die Ortho-Stellung der Bromatome im Dibrom-1.5-diamidoanthrachinon bewiesen ist.

0.4 g (1 Mol.) Tetraamin wurden mit 0.43 g (2 Mol. = 0.39 g) Phenanthrenchinon und 150 g Eisessig 17½ Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die blaue Lösungsfarbe blieb bis zum Ende unverändert, und die Analyse des beim Erkalten auskrystallisirenden, mit Eisessig ausgewachsenen Productes liess erkennen, dass unverändertes Dibromtetraaminoanthrachinon vorlag.

0.1665 g Sbst.: 0.2419 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 0.1735 g AgBr.

Gef. C 39.62, H 2.64, Br 37.45.

729. R. Scholl und A. Krieger:

Ueber das Verhalten der Nitramingruppe bei der Einwirkung aromatischer Basen auf 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitraminoanthrachinon.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 2. December 1901.)

Die folgenden Versuche sind unternommen worden, um am Beispiele des uns aus der vorübergehenden Untersuchung noch in grösserer Menge zur Verfügung stehenden 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitraminoanthrachinons festzustellen, wie sich die Gruppe .NH.NO₂ in den Nitraminen der Anthrachinonreihe¹⁾ gegenüber aromatischen Basen verhalte. Sie haben ergeben, dass durch primäre aromatische Basen die fragliche Gruppe, offenbar unter vorausgehender Isomerisirung zur hydroxylhaltigen Form, in die Diazoamidogruppe verwandelt:

und diese durch weitere Einwirkung bei erhöhter Temperatur in der Weise gespalten wird, dass das entsprechende Amidoanthrachinon

¹⁾ Scholl, diese Berichte 37, 4127 [1904].

²⁾ A'ch. bedeutet den reinen oder substituirten Anthrachinonrest.

³⁾ Bezüglich der Bevorzugung dieser Formulirung vor A'ch.N:N $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ sei auf eine demnächst erscheinende Mittheilung in Liebig's Annalen verwiesen.

und vielleicht, als Folge einer Art doppelter Umsetzung, die Diazoamidoverbindung der primären aromatischen Base entsteht:

Dimethylanilin dagegen, welches als einzige tertiäre Base, und zwar bei seinem Siedepunkte, geprüft wurde, verwandelt die Nitramin-Gruppe — auch hier offenbar nach vorausgegangener Isomerisation — in die Azoxydimethylanilingruppe:

Das Dimethylanilin wirkt also nicht gleichzeitig reducirend, wie die primären Basen, wenigstens geschieht das nicht unterhalb 200°, offenbar weil ihm die Aminwasserstoffe fehlen. Wird aber die Verbindung für sich über diese Temperatur erhitzt oder mit siedendem Nitrobenzol behandelt, dann tritt auch hier, wahrscheinlich unter Bildung von Formaldehyd, Reduction, und zwar gleich bis zum entsprechenden Amidoanthrachinon, ein:

1. Einwirkung von Anilin auf das Nitramin.

a) Einwirkung von siedendem Anilin.

Das freie 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitraminoanthrachinon wurde aus seinem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Ammoniumsalz dargestellt, indem dessen wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

1 Th. Nitramin wurde vorsichtig in 10 Th. kaltes Anilin eingetragen und damit zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung ist zuerst grün, geht aber im Verlaufe einer Stunde über roth und violett in blau über. Nach fünf Stunden wurde siedend filtrirt, die nach längerem Stehen des erkalteten Filtrates ausgefallenen Krystalle, aus einer Mischung blauer Nadeln mit braunrothen Nadeln von Azophenin bestehend, in der 10-fachen Menge siedenden Nitrobenzols gelöst, die erkaltete Lösung nach zweistündigem Stehen vom ausgeschiedenen Azophenin abfiltrirt und das Filtrat eingengt. Nunmehr scheidet sich nach dem Erkalten der blaue Farbstoff in ziemlich einheitlichen Krystallen aus, denen noch etwas von dem weiter unten beschriebenen grünen Farbstoff, einem Vorläufer des blauen, anhaftet. Die Krystalle wurden wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen, bis sich dieses nicht mehr grün färbte, und für die Analyse drei Mal aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt.

0.1857 g Sbst.: 0.3703 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 761 mm). — 0.0982 g Sbst.: 0.0632 g AgBr.

C₂₆H₂₈O₂N₄Br₂. Ber. C 53.98, H 3.11, N 9.69, Br 27.67.

Gef. » 54.39, » 3.32, » 10.08, » 27.38.

Nach dem Resultate der Analyse kann über die Constitution des Farbstoffs kein Zweifel bestehen. Bekanntlich wirken primäre aromatische Amine auf α -nitrierte Anthrachinone in der Weise ein, dass die Nitrogruppen durch Arylaminreste ersetzt werden¹⁾. Das ist auch bei der Bildung des vorliegenden Farbstoffs geschehen. Aber ausserdem sind Amidogruppen an die Stelle der Nitramingruppen getreten. Das Anilin hat also, dem Erfolge nach, gleichzeitig »denitrirend« auf die Nitramingruppen und substituierend auf die Nitrogruppen des Kernes gewirkt, unter Bildung des

2.6-Dibrom-1.5-diamido-4.8-dianilido-anthrachinons,

Der Farbstoff löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. Durch 12—24-stündiges Erhitzen mit 20 Th. monohydratischer Schwefelsäure auf 40° wird er in eine wasserlösliche Sulfosäure verwandelt, die Wolle in echten, grünlichblauen Tönen anfärbt.

Das oben erwähnte, als Nebenproduct entstehende Azophenin wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Nitrobenzol rein erhalten und durch den bei etwa 242° beobachteten Schmelzpunkt und die Analyse identificirt.

0.1092 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — 0.0903 g Sbst.: 10.22 ccm N (17°, 747.5 mm).

C₂₀H₂₄N₄. Ber. C 81.82, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 80.07, » 5.61, » 12.92.

Azophenin entsteht bekanntlich auch aus Amidoazobenzol und Anilin, ein Vorgang, dem es auch im vorliegenden Falle seine Entstehung verdankt. Das Amidoazobenzol konnte bei der Einwirkung von Anilin bei 100° auf das Nitramin, wie weiter unten mitgetheilt, isolirt werden.

b) Einwirkung von Anilin bei 100°.

1 Th. Nitramin wurde in kleinen Antheilen bei 0° in 40—50 Th. Anilin eingetragen und damit 1/2 Stunde im siedenden Wasserbade

¹⁾ D. R.-P. 106227; Kaufler, diese Berichte 37, 65 [1904].

erwärmt. Die ursprünglich schmutzigbraune Lösung ist dann lebhaft und rein grün geworden. Sie wurde nach dem Erkalten vom unveränderten Nitramin bezw. dessen Anilinsalz abfiltrirt und in die 20-fache Menge 10-procentiger Essigsäure eingetragen. Dabei fiel das Hauptproduct der Reaction als klebrige Masse aus, während nebenher entstandenes Amidoazobenzol zum grössten Theile in Lösung blieb. Durch häufig wiederholtes Umfällen, zuerst aus je 8 Th. Anilin mittels verdünnter Essigsäure, dann aus Benzol durch viel tiefsiedendes Ligroin wurde das Hauptproduct als blaugrünes, nicht krystallisirbares Pulver erhalten und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1658 g Sbst.: 0.3503 g CO_2 , 0.0570 g H_2O . — 0.1674 g Sbst.: 0.3551 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.1303 g Sbst.: 15.55 ccm N (17° , 752 mm). — 0.1156 g Sbst.: 0.0534 g AgBr.

$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_8\text{Br}_2$. Ber. C 58.01, H 3.31, N 14.24, Br 20.35.
Gef. » 57.62, 57.85, » 3.82, 3.89, » 13.70, » 19.66.

Wenn man die empirische Formel dieses grünen Farbstoffs mit der Zusammensetzung und Constitution des blauen Farbstoffs aus siedendem Anilin vergleicht, erkennt man, dass auch bei der Entstehung des grünen Farbstoffs ein Ersatz der im Kerne befindlichen Nitrogruppen durch Anilidoreste, daneben aber eine Umwandlung der Nitraminreste $\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ in $\text{N}_3\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ vor sich gegangen ist. Für diese Reste, $\text{N}_3\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, kommen zwei Gruppierungen in Frage, $\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, von denen die erste vorzuziehen ist, weil bei der noch zu beschreibenden Einwirkung des Nitramins auf *p*-Toluidin ein entsprechendes grünes Farbproduct entsteht, obwohl dort die Bildung eines Amidoazokörpers, wenigstens durch Substitution in der bevorzugten *p*-Stellung, ausgeschlossen ist.

Die Einwirkung von Anilin bei 100° auf das Nitramin bezw. auf die zunächst entstehende Nitraminsäure hat demnach höchst wahrscheinlich zur Bildung des

2.6-Dibrom-4.8-dianilido-anthrachinon-1.5-bisazoanilids,

geführt. Auf dem siedenden Wasserbade schmilzt der Farbstoff zu einer alsbald wieder erstarrenden, blauvioletten, metallisch glänzenden

Masse zusammen, die um 300° noch nicht wieder schmilzt und sich in Anilin nicht mehr mit grüner, sondern mit tief blauer Farbe löst, und zwar auch in kaltem Anilin mit grosser Leichtigkeit. Durch den letzteren Umstand unterscheidet er sich von dem in kaltem Anilin schwer löslichen Einwirkungsproducte von siedendem Anilin auf das Nitramin. Vielleicht ist er durch Umlagerung der Diazoamidogruppe in die Amidoazogruppe entstanden.

Das als Nebenproduct erwähnte Amidoazobenzol schied sich aus den essigsauren Filtraten nach mehreren Tagen in Nadeln aus. Es wurde durch Umkrystallisiren aus ganz verdünnter Essigsäure von unlöslichen, harzigen Beimengungen befreit und durch Schmelzpunkt, Analyse und die Safraniureaction identificirt.

0.0851 g Sbst.: 0.2285 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.0800 g Sbst.: 15.02 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₂H₁₁N₃. Ber. C 73.09, H 5.58, N 21.32.

Gef. » 73.22, » 5.77, » 21.51.

Die Entstehung dieses Amidoazobenzols kann man sich auf zweierlei Weise erklären. Einmal durch Umlagerung von Diazoamidobenzol, welches, wie in der Einleitung vermuthungsweise ausgesprochen, durch Einwirkung des Anilins auf die Diazoanilidogruppen des Hauptproductes entstanden sein könnte. Amidoazobenzol bildet sich aber bekanntlich auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf heisses, alkoholisches¹⁾ — wie wir uns überzeugten, auch auf reines (ungelöstes) — Anilin, ein Vorgang, dem es vielleicht, wenigstens zum Theil, auch im vorliegenden Falle, in welchem die salpetrige Säure durch die Nitrogruppen des Kernes oder der Seitenketten geliefert würde, seine Entstehung verdankt.

2. Einwirkung von *p*-Toluidin.

Die Einwirkung des *p*-Toluidins auf das Nitramin haben wir nur beim Siedepunkte des Toluidins untersucht; wir konnten hierfür das leichter zugängliche Ammoniumsalz verwenden, da dieses bei der hohen Temperatur ebenso leicht in Reaction tritt wie das freie Nitramin.

1 Theil Ammoniumsalz wurde in 10 Theile eben geschmolzenes *p*-Toluidin eingetragen und damit 2 Stunden zum Sieden erbitzt. Die Lösungsfarbe wird zuerst rein grün, offenbar in Folge der Bildung eines dem oben beschriebenen Anilinderivate entsprechenden Diazoamidokörpers, und geht alsdann über violett in blau über. Wir liessen die Flüssigkeit langsam bis auf 60° erkalten, filtrirten dann rasch und erhielten als Rückstand ein blaues, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Krystallpulver, das mit Alkohol gewaschen und für die Ana-

¹⁾ Griess und Martius, Zeitschr. für Chem. 1866, 132.

lyse 2 Mal aus je der 20-fachen Menge siedenden Benzols umkrystallisirt wurde. Aus dem erstarrten Toluidinfiltrate konnte durch Weglösen des *p*-Toluidins mittels warmen Alkohols eine weitere Menge Farbstoff, aber von geringerer Reinheit, erhalten werden.

0.1073 g Sbst.: 0.2191 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1228 g Sbst.: 9.7 ccm N (17.5°, 748 mm). — 0.1118 g Sbst.: 0.0693 g AgBr.

C₂₈H₁₂O₂N₄Br₂. Ber. C 55.44, H 3.63, N 9.24, Br 26.40.

Gef. » 55.68, » 3.83, » 9.01, » 26.47.

Wie die Betrachtung der empirischen Formel zeigt, muss der Farbstoff in derselben Weise entstanden sein, wie der aus dem Nitramin und siedendem Anilin.

Er stellt also das 2.6-Dibrom-1.5-diamido-4.8-di-*p*-toluidino-anthrachinon dar.

3. Einwirkung von Dimethylanilin.

Wird freies Nitramin ohne weitere Vorsicht in Dimethylanilin eingetragen, so kann sich die Flüssigkeit so stark erwärmen, dass neu hinzugefügtes Nitramin verpufft. Das Ammoniumsalz kann dagegen ohne Bedenken auch in siedendes Dimethylanilin eingetragen werden.

1 Theil Ammoniumsalz wurde mit 10 Theilen reinem Dimethylanilin allmählich zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung geht allmählich von schmutzig grün über roth und violett in blau über, und man beobachtet das Freiwerden von Wasser, welches sich in Tröpfchen an den kalten Gefässwandungen niederschlägt. Nach 2-stündigem Sieden wurde heiss filtrirt und das Filtrat auf das halbe Volumen eingeeengt. Nun schieden sich nach dem Erkalten schwarzblaue, mikrokrySTALLINE, kugelige Aggregate aus, die für die Analyse aus der 10-fachen Menge siedenden Chinolins umkrystallisirt wurden.

0.1128 g Sbst.: 0.1894 g CO₂, 0.0319 g H₂O. — 0.2094 g Sbst.: 25.8 ccm N (14°, 762 mm). — 0.1120 g Sbst.: 0.0342 g AgBr.

C₃₀H₂₂O₈N₈Br₂. Ber. C 46.04, H 2.80, N 14.32, Br 20.46.

Gef. » 45.79, » 3.13, » 14.54, » 20.59.

Da die Verbindung, wie der folgende Versuch zeigt, durch siedendes Nitrobenzol in 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamidoanthrachinon verwandelt wird, müssen die Kernnitrogruppen des Nitramins noch unverändert in ihr enthalten sein. Die beiden Nitramingruppen dagegen sind, wie sich dann aus der Analysenformel ergibt, durch zwei Reste N₂O · C₆H₄ · N(CH₃)₂ ersetzt worden, mit anderen Worten, das Dimethylanilin hat auf die Nitramingruppen unter Wasserabspaltung reagirt,

auch hier offenbar nach vorausgegangener Isomerisirung des Nitramins in die entsprechende Säure:

Die Verbindung ist zu bezeichnen als

2.6-Dibrom-4.8-dinitro-anthrachinon-1.5-bisazoxy-dimethylanilin.

Für sich auf 200° erhitzt, bleibt sie unverändert. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Freiwerden von Dimethyl-, vielleicht auch Monomethyl-Anilin und Bildung des früher beschriebenen 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinons¹⁾. Dieselbe Zersetzung erfolgt in glatterer Weise bei mehrstündigem Kochen mit Nitrobenzol unter allmählichem Uebergange der Lösungsfarbe von blau in braun. Das nach der zweiten Reaction entstandene Product wurde analysirt.

0.1935 g Sbst.: 0.2465 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.3262 g Sbst.: 30.6 ccm N 17°, 757 mm). — 0.1916 g Sbst.: 0.1496 g AgBr.

C₁₄H₆O₆N₄Br₂. Ber. C 34.57, H 1.24, N 11.52, Br 32.92.

Gef. » 34.74; » 1.72, » 10.84, » 33.22.

Bei dieser Umbildung werden also die Azoxygruppen in Amido-gruppen verwandelt, ein Vorgang, der wahrscheinlich in beiden Fällen so zu deuten ist, dass aus den Methylen der Dimethylanilinreste Formaldehyd gebildet wird und dieser die Azoxygruppen zu Amido-gruppen reducirt. Ein ähnlicher Vorgang liegt wahrscheinlich der bekannten Thatsache zu Grunde, dass 1.5-Dinitroanthrachinon durch siedendes Dimethylanilin zu 1.5-Nitroamidoanthrachinon reducirt wird²⁾.

¹⁾ Scholl, diese Berichte 37, 4443 [1904].

²⁾ D. R.-P. 147851 [1903] der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.