

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

1. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen

Neovius, Werner

1908

2. Nitrierung und Amidierung des β -Dianthrachinonyls

[urn:nbn:de:bsz:31-276198](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276198)

2. Nitrierung und Amidierung des β -Dianthrachinonyls.

Nitrierung des β -Dianthrachinonyls.

Dinitro- β -dianthrachinonyl.

Die Nitrierung wurde zuerst in conc. Schwefelsäure mit fein gepulvertem Kaliumnitrat¹⁾ ausgeführt. Mit der berechneten Menge Kaliumnitrat wurden nach 24 Stunden langem Stehen bei Zimmertemperatur 0.55 Prozent Stickstoff weniger gefunden, als die Theorie für Dinitrodianthrachinonyl verlangt. Nitriert man wie vorher und erhitzt dann 2 Stunden auf 50° unter Turbinieren, so enthält das gewonnene Produkt 0.4 Prozent Stickstoff zu wenig. Aus diesem Produkte liess sich kein reines Dinitro- β -Dianthrachinonyl gewinnen. Nur aus Nitrobenzollösung wurde ein undeutlich krystallinisches Produkt gewonnen, das aber 1,3 Prozent Stickstoff zu wenig enthielt. In den meisten anderen Lösungsmitteln ist das Nitrierungsprodukt unlöslich oder sehr schwerlöslich. Mit einem Ueberschuss von Kaliumnitrat wird das β -Dianthrachinonyl bei Zimmertemperatur übernitriert.

Es wurde nun mehrere Nitrierungsversuche mit conc. Salpetersäure ausgeführt. In gewöhnlicher conc. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.42 löst sich das β -Dianthrachinonyl auch nicht beim Kochen; beim Erwärmen mit einer concentrirteren Säure (1.52) auf 60–70° tritt sofort klare Lösung ein. Lässt man aber die klare Lösung dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so enthält das Produkt 1 Prozent Stickstoff zu viel.

Kocht man wieder 0.3 g amorphes aus conc. Schwefelsäure durch Wasserzusatz ausgefälltes β -Dianthrachinonyl mit 18 ccm Salpetersäure (1.455) am Rückflusskühler, so bekommt man nach 3 $\frac{3}{4}$ Stunden klare Lösung. Nach 5 Stunden 10 Minuten wurde in Wasser gegossen und das ausgeschiedene, hellgelbe Nitrierungsprodukt mit Wasser ausgekocht. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1643 g Sbst.: 8.6 ccm N (26°, 752.5 mm).

C₂₈ H₁₂ O₈ N₂. Ber. 5.55 % N

Gef. 5.75

Arbeitet man hier wiederum mit 2 g Substanz und 120 ccm Salpetersäure (1.455), so muss man die Lösung länger im Sieden halten. Nach 10 Stunden bekommt man ein Rohprodukt mit 5.51 % Stickstoff. Auch hier gelang es nicht das Dinitro- β -Dianthrachinonyl durch Krystallisation in reinem Zustande zu gewinnen.

¹⁾ Vgl. 1-Nitro-2-Methylanthrachinon. Römer B. 16,696 (1883).

Reduktion des Nitrierungsproduktes.¹⁾

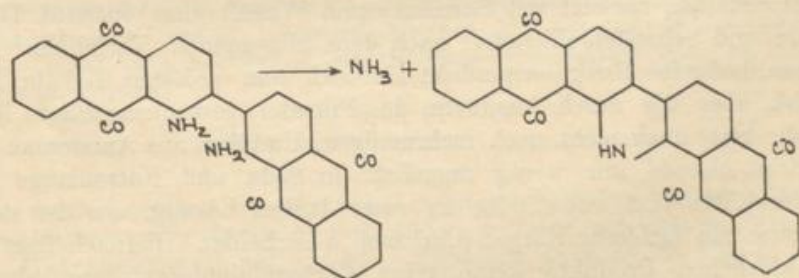
Diamido- β -dianthrachinonyl.

1 g rohes Dinitro- β -Dianthrachinonyl ($N = 5.51$) wird in einer Reibschale feucht zerrieben, mit Wasser (im Ganzen 60 g) in einen Kolben gespült, 10 g Na₂S — aq zugegeben und das Ganze 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt sofort Farbumschlag von hellgelb in grünlichgelb ein, eine Farbe, die beim Erwärmen über schwarz und braun in dunkel braunrot übergeht. Das Reduktionsprodukt wird mit Wasser gut ausgekocht und bei 130° getrocknet. Es ist ein rotbraunes Pulver, das noch nicht unterhalb 400° schmilzt. Beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur tritt Zersetzung ein, ohne dass Ammoniakentwicklung zu beobachten wäre.

0.1693 g Sbst.: 9.2 ccm N (26°, 762.5 mm)
 C₂₈ H₁₆ O₄ N₂. Ber. N = 6.31
 Gef. N = 6.05

Ebensowenig wie der Dinitrokörper liess sich dieses Reduktionsprodukt umkrystallisieren. Gegen alkalisches Hydrosulfit verhält es sich wie der Nitrokörper, man bekommt nämlich beim Erwärmen eine dunkle, rotbraune Küpe die ungebeizte Baumwolle ebenso anfärbt. Beim Auswaschen an der Luft wird die Farbe etwas heller. Die frische, noch feuchte Anfärbung schlägt mit Salzsäure in hellgelb um, eine Farbe, die aber durch Auswaschen mit Wasser wieder in braunrot übergeht, also offenbar auf der Bildung eines Chlorhydrates beruht. Nach dem Trocknen verändert sich diese Farbe nicht mehr mit Salzsäure.

Mit dem rohen Reduktionsprodukte stellte ich einige Kondensationsversuche zum Zwecke der Abspaltung von Ammoniak, entsprechend der Gleichung



¹⁾ Vgl. 1 Amido-2-Methylanthrachinon. Scholl B. 40. 1696. (1907).

an, in der Hoffnung, dass das Kondensationsprodukt sich leichter krystallisieren lassen würde. Zu diesem Zwecke erhitzte ich je 0.5 g des rohen Reduktionsproduktes mit 5 g conc. Salzsäure im geschlossenen Rohr im Bender-Hobein'schen Bombenofen.

Nach 10 stündigem Erhitzen auf 300° war die Substanz vollständig verkohlt, und die schwarze Masse küpte weder mit alkalischem Hydrosulfit noch mit Zinkstaub und Natronlauge. Die nach 10-stündigem Erhitzen auf 200°, bezw. 240—250° erhaltenen Produkte zeigten eine etwas dunklere, rötlichbraune Farbe als der benutzte Amidokörper, enthielten aber zu viel Stickstoff (4.7 bezw. 4.03 Prozent, statt für $C_{28}H_{13}O_4N$ ber. N = 3.26). Beim Küpen und Anfärben verhielten sie sich wie der Amidokörper, nur war die Küpe ebenso wie die Anfärbung etwas dunkler rotbraun als bei dem Amidokörper. Uebrigens sei, was diese Verhältnisse anlangt, auf den theoretischen Teil verwiesen.

3) Synthese des 2, 3, 6, 7-Diphtaloylcarbazols.

3, 6-Carbazoldiphtaloylsäure.

a) Mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel.

10 g Carbazol und 30 g Phtalsäureanhydrid, beide fein zerrieben, werden mit 120 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen, 60 g Aluminiumchlorid zugegeben und das Ganze 4 Stunden am Wasserbade erhitzt. Es bildet sich eine rotbraune Aluminiumchloriddoppelverbindung und entweicht viel Chlorwasserstoff. Nach 4 Stunden hat die Chlorwasserstoffentwicklung fast ganz nachgelassen. Man lässt erkalten, zersetzt mit Salzsäure und Wasser und entfernt Thonerde, Phtalsäure und Schwefelkohlenstoff nach dem allgemeinen Verfahren. Das so gewonnene, hellgelbe Reaktionsprodukt löst sich zum grössten Teil in heissem Ammoniak, aber die durch Ansäuern des Filtrates gewonnene Säure löst sich nicht mehr klar, auch nicht nach mehrmaligem Umfällen aus Ammoniak. Immer bleibt etwas, obwohl nur wenig ungelöst. In Soda und Natronlauge löst sie sich in der Kälte fast vollständig zu einer trüben Lösung, aus der sich aber beim Kochen ein farbloser Körper (Carbazol) ausscheidet. Hiernach liegt in dem ammoniaklöslichen Produkte keine reine Carbazoldiphtaloylsäure, aber auch kein unverändertes Carbazol vor. Carbazol ist ja in Ammoniak ganz unlöslich, in siedend heisser Natronlauge nur spurenweise löslich, und scheidet sich beim Erkalten aus der alkalischen Lösung wieder aus. Das entstandene Rohprodukt