

I. Zur Kenntnis der Äthylbenzylanilinsulfosäure
II. Zur Kenntnis der acylierten Derivate der
Mono- und Di-Aminoanthrachinone

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

ausgeführt von

AHMED ABDEL KADER BAYOUMI
von Damietta (Ägypten)

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka



ZÜRICH 1940

Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. *H. E. Fierz-David*,

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für sein unermüdliches Interesse und ständige Aufmerksamkeit herzlich danken.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Zur Kenntnis der Äthylbenzylanilinsulfosäure	
Einleitung	7
Spezieller Teil	9
Experimenteller Teil	15
A. Sulfuration des Äthylbenzylanilins	15
Aufarbeitung der Mutterlauge	15
Herstellung des Äthylbenzylanilinmetasulfochlorids und des Sul- famids	17
Äthylbenzylanilin-meta-sulfamid	17
Identifizierung der durch Einengen der Mutterlauge erhaltenen Säure	18
B. Konstitutionsermittlung der als Hauptprodukt erhaltenen Äthyl- benzylanilinsulfosäure	18
Spaltung mit nasc. Brom	18
Darstellung des Benzoessäure-sulfochlorids	19
Darstellung von m-Benzoessäuresulfochlorid	20
C. Konstitutionsermittlung der als Hauptnebenprodukt in Form seines Natriumsalzes erhaltenen Monosulfosäure	20
Unterscheidung der isomeren Sulfosäuren mit Hilfe aus ihnen her- gestellten Farbstoffen	22
II. Zur Kenntnis der acylierten Derivate der Mono- und Di-Amino- anthrachinone	
Einleitung	23
I. Teil — α -Acylaminoanthrachinone	25
A. Allgemeines über die Acylierung	25
B. Herstellung der ungeraden Säuren von C ₁₁ an aufwärts	27
C. Darstellung der Fettsäurechloride	28
D. Darstellung der einzelnen α -Acylaminoanthrachinone	28
E. Physikalische Eigenschaften der α -Aminoanthrachinone	33
F. Diacylderivate der 1-5, 1-4, 2-3 und 2-6 Diaminoanthrachinone	34
G. Physikalische Eigenschaften der Diacylaminoanthrachinone	39
II. Teil — Einfluss von Alkalien und alkalisch-wirkenden Salzen auf die acylierten Derivate des α -Aminoanthrachinons	40
III. Teil — Untersuchung der färberischen Eigenschaften	44
A. Verküpfbarkeit	44
B. Aufziehvermögen	45
C. Verhalten gegen Acetatseide	46
Zusammenfassung	47

Leer - Vide - Empty

I.

Zur Kenntnis der Äthylbenzylanilinsulfosäure

Einleitung

Die genaue Kenntnis der Isomerieverhältnisse, welche bei der Sulfuration der aromatischen Verbindungen auftreten, ist eine der wichtigsten Fragen, welche den Farbstoffchemiker beschäftigen. Aus diesem Grunde wurden seit längerer Zeit im Institute der technischen Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule eine größere Zahl von Benzol-, Naphthalin- und Anthrachinonderivaten studiert und die quantitativen Verhältnisse, welche bei der Sulfuration und Polysulfuration derartiger Körper auftreten, festgestellt. Es sei an die Monosulfuration des Naphthalins hingewiesen, wo von *Weissenbach* gezeigt wurde¹⁾, daß bei der Sulfuration dieser Verbindung bei niedriger Temperatur immer ein bestimmter Prozentsatz an 2-Sulfosäure gebildet wird. Ferner verweisen wir auf die Untersuchungen von *Hasler*²⁾, *Schmid*³⁾ und *Braunschweig*⁴⁾, in denen die Sulfuration von Naphthalin, resp. dessen Nitrierung eingehend untersucht wurde. Die Arbeiten von *Krebs*⁵⁾ einerseits und *Anderau*⁶⁾ andererseits befaßten sich mit der Sulfuration des Anthrachinons und schließlich sei auf die Arbeit von *Genta*⁷⁾ hingewiesen, in welcher die Nitrierung der 1-Anthrachinonsulfosäure in ihrem quantitativen

1) Helv. 3, 312.

2) Helv. 6, 1133.

3) Helv. 4, 381.

4) Helv. 6, 1146.

5) Helv. 10, 197.

6) Helv. 10, 197.

7) Diss. E. T. H. 1934.

Aspekt behandelt wird. In allen diesen Fällen gelang es, die Mengenverhältnisse, welche auftreten, befriedigend aufzuklären. Es darf gesagt werden, daß diese Untersuchungen das erste Mal viele unrichtige Angaben der wissenschaftlichen Literatur richtigstellten, sodaß in allen neueren Werken über die Zwischenprodukte der Farbenchemie diese berichtigten Daten Eingang gefunden haben.

Wir verweisen auch auf die Studie von *Frisch*⁸⁾ über das Naphthalinrön V, wo gezeigt wird, daß die überall abgedruckten Angaben über die Konstitution dieses wichtigen Triphenylmethanfarbstoffes einer Berichtigung bedürfen.

Die genaue Kenntnis derartiger Verhältnisse ist für die rationelle Fabrikation wichtiger Zwischenprodukte unbedingt notwendig, ansonst unreine Produkte erhalten werden, aus denen keine einheitlichen und daher wertvolle Farbstoffe erhalten werden.

⁸⁾ Diss. E. T. H. 1930.

Spezieller Teil

Anläßlich einer Untersuchung über die Disulfuration des Benzols und der Alkalischmelze der Benzoldisulfosäure zum Resorzin durch *Guido Stamm*¹⁾ wurde auch die Sulfuration des Äthylbenzylanilins untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse wichen von jenen der Literatur ab und es schien wünschenswert, Genaueres über den Verlauf dieser Sulfuration zu erfahren. Äthylbenzylanilinsulfosäure ist ein sehr wichtiges Zwischenprodukt zur Gewinnung der Säuregrün (das sind Malachitgrün-ähnliche Farbstoffe). Diese Produkte, von denen im Jahre viele tausend Kilogramm erzeugt werden, sind in allen Lehrbüchern einheitlich als Sulfoderivate notiert, welche die Sulfogruppe in Parastellung zur CH_2 -Gruppe im Benzylkern haben.

Die Ersten, welche ohne genauere Begründung annahmen, daß die Sulfogruppe in Parastellung sich befinde, sind wahrscheinlich *Gnehm* und *Schönholzer*²⁾ gewesen, welche im Journal für praktische Chemie die Vermutung aussprachen, daß oben genannte Konstitution vorliege. Ein eigentlicher Konstitutionsbeweis liegt nirgends vor, aber jene Annahme fand bald in allen Veröffentlichungen, welche diese Verbindung betreffen, Eingang. So findet man in den Farbstofftabellen von *Schultz* und im analogen *Colour Index* jene Formelbilder und auch in allen Lehrbüchern findet sich diese unbewiesene Formulierung. Nun ist allgemein bekannt, daß die Stellung der Sulfogruppen ganz allgemein die Nuance der Farbstoffe stark beeinflusst. Es sei an die Patentblau erinnert, wo eine orthoständige Sulfogruppe den Farbton von rein Grün nach rein Blau verschiebt. Ferner sei an die Feststellungen von *Baum* erinnert, der als Erster gezeigt hat, daß die Stellung der Sulfogruppen im Naphthalinkern den Farbton der

¹⁾ Diss. E. T. H. 1940.

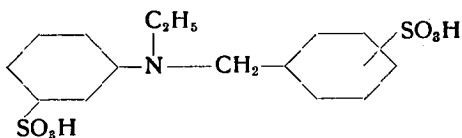
²⁾ J. pr. Ch. (2) 76, 489 (1907).

aus den isomeren Naphtholsulfosäuren erhältlichen Azofarbstoffe stark beeinflußt. Wir erinnern an die R-Säure (Naphtholdisulfosäure 2, 3, 6) und die G-Säure (Naphtholdisulfosäure 2, 6, 8), welche rotstichige, resp. gelbstichige Azofarbstoffe ergeben. Die von *E. Wanner*³⁾ in seiner Dissertation veröffentlichten Ergebnisse haben ferner gezeigt, daß die Stellung der Sulfogruppen auch in Polyazofarbstoffen eine wichtige Rolle spielt.

Es mag an diesen Hinweisen genügen, um zu zeigen, daß die Konstitutionsermittlung einer Farbstoffkomponente keine rein akademische Frage ist, sondern unter Umständen große technische Bedeutung haben kann.

Sulfuration des Äthylbenzylanilins.

Bei der Sulfuration des Äthylbenzylanilins entsteht, wie *Gnehm* und *Schönholzer* (loc. cit.) gezeigt haben, eine Monosulfosäure, welche erwiesenermaßen die Sulfogruppe im Benzylrest aufweist. Ferner wird in dem D. R. P. 69 777 von der Firma vorm. Friedrich Bayer⁴⁾ gezeigt, daß bei energischerer Sulfuration eine zweite Sulfogruppe in die Molekel eintritt, welche nach ihrem ganzen Verhalten diese zweite Sulfogruppe in meta-Stellung zur Amidogruppe haben muß, indem bei der Alkalischemelze dieser neuen Disulfosäure ein m-Amidophenolderivat entsteht, welches sich mit Phthalsäureanhydrid zu einem Pyronin kondensieren läßt:



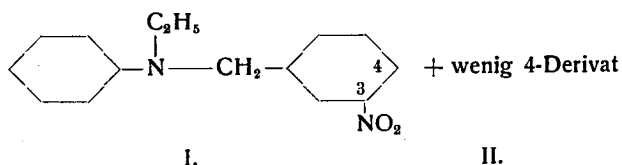
Ist damit einerseits die Stellung der zweiten Sulfogruppe mit ziemlicher Sicherheit bewiesen, so verhält es sich bei der Monosulfosäure, welche das erste Reaktionsprodukt darstellt, anders. Die Versuche von *Gnehm* und *Schönholzer*, die Konstitution dieser Monosulfosäure aufzuklären, mißlangen und die beiden Forscher

³⁾ Diss. E. T. H. 1924.

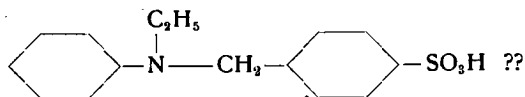
⁴⁾ *Friedl.* 3, 39.

setzten ihre Versuche augenscheinlich nicht fort. Jene Versuche beschränkten sich auf einige Abbauprobe mit Chromsäure und die Alkalischmelze, die aber keine Klärung der Frage brachten.

Neben der Sulfuration des Äthylbenzylanilins wurde von anderer Seite die Nitrierung studiert. *Schultz, Rhode* und *Bosch* ⁵⁾ haben angegeben, daß sich bei der Nitrierung des Äthylbenzylanilins in konzentrierter Schwefelsäure mit konz. Mischsäure im wesentlichen das meta-Derivat folgender Formel bildet:



neben einer kleinen Menge des para-Derivates (I. und II.). Aus diesem Befunde konnte man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß die Sulfuration wohl analog verlaufen würde, aber wie erwähnt, ist es *Gnehm* und *Schönholzer* nicht gelungen, ihre Annahme, daß eine para-Sulfosäure vorliege:



durch einen Abbau zu stützen. Wenn trotzdem die Formel, welche eine para-Sulfosäure annimmt, in die Literatur übergegangen ist, und allgemein und ohne experimentelle Stütze als richtig angenommen wurde, so muß diese Annahme vorläufig als unbewiesen betrachtet werden.

Bei der Darstellung der Äthylbenzylanilinsulfosäure unter milden Bedingungen (Sulfuration mit schwachem Oleum bei niedriger Temperatur unter 40°) fällt auf, daß sich nur ein Teil des schwer löslichen Sulfurationsproduktes nach Eingießen in Wasser ausscheidet. Es werden meist rund 75 % an einer reinen, schön kristallisierten Monosulfosäure erhalten, wogegen ungefähr 25 % des Reaktionsproduktes in der Mutterlauge verbleiben. Beim

⁵⁾ A. 334, 235 (1904).

„Kalken“ dieser schwefelsauren Lösung wird beim Einengen der verdünnten Lösung eine Säure erhalten, welche identisch mit der ersten Fraktion ist. In den Restmutterlaugen dagegen finden sich noch weitere Sulfosäuren, die so leicht löslich sind, daß eine direkte Ausscheidung nicht gelingt. Dagegen kann man in Form ihres Natriumsalzes verhältnismäßig leicht eine zweite Sulfosäure abscheiden. Sie ist zwar nicht völlig rein abgeschieden worden, wird aber durch Umkristallisieren ihres Natriumsalzes aus abs. Alkohol gereinigt. Die quantitative Analyse zeigt, daß ein Isomeres der zuerst erhaltenen Monosulfosäure vorliegt (siehe experimenteller Teil). Der Rest des Sulfurationsgemisches besteht nach der Analyse aus dem Natriumsalz einer Disulfosäure, die sehr wahrscheinlich mit jener des D. R. P. 69 777 identisch ist, denn es scheint ausgeschlossen, daß zwei Sulfogruppen in einen Benzolkern eintreten unter Bedingungen, bei denen in überwiegendem Maße nur Monosulfosäuren entstehen.

Zusammen wurden bei der quantitativen Aufarbeitung der Sulfurationsgemische über 99,5 % der erwarteten Sulfosäuren erhalten, ein Ergebnis, welches als quantitativ bezeichnet werden darf, weil sich bei der Sulfuration des Äthylbenzylanilins immer Spuren von Benzaldehyd bilden, der durch seinen Geruch ohne weiteres erkannt wird.

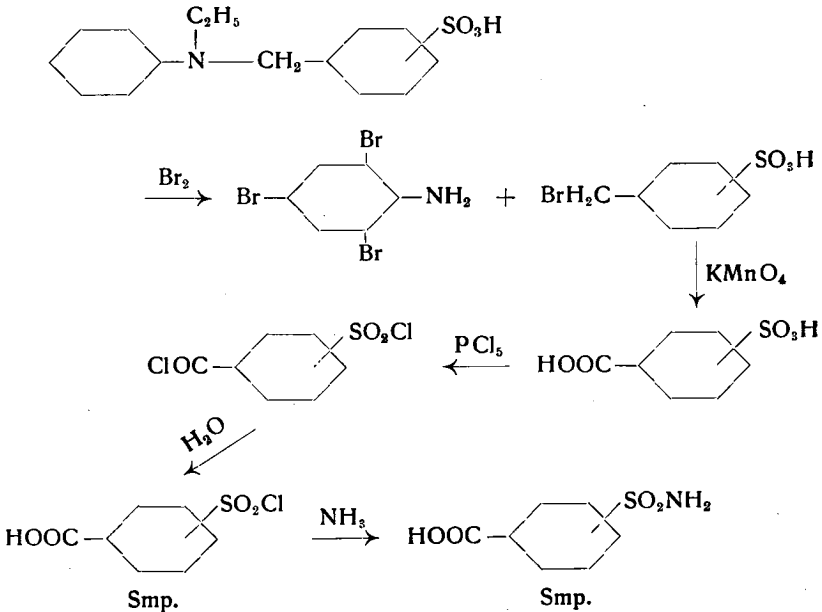
Die Frage nach der Konstitution der Sulfosäuren wurde auf folgende Weise beantwortet:

Die vorliegende tertiäre Base kann nach der Methode von *J. v. Braun* ⁶⁾ mit Bromcyan aufgespalten werden. Nach den Untersuchungen dieses Verfassers ist gerade der Benzylrest mit Leichtigkeit befähigt, sich bei dieser Reaktion als Benzylbromid abzuspalten, und zwar erheblich leichter als die Äthylgruppe ⁷⁾. Eine zweite Methode, welche in unserem Falle gebraucht wurde, besteht in der Einwirkung nasc. Broms auf die sulfierte Base, wodurch der Benzylrest ebenfalls abgespalten und das Äthylanilin in das 2, 4, 6-Tribromanilin verwandelt wird. Die so erhaltenen Benzylbromidsulfosäuren konnten durch Oxydation mit Perman-

⁶⁾ Ber. 33, 1438 (1900).

⁷⁾ Ber. 35, 1280 (1902).

ganat leicht in die Benzoesäure-Sulfosäuren übergeführt werden, welche ihrerseits durch partielle Chlorierung zu Sulfochloriden leicht mit den durch Synthese erhaltenen entsprechenden Produkten identifiziert werden konnten. Intermediär bildet sich bei der Chlorierung mit PCl_5 ein Dichlorid, von welchem aber die Benzoylchloridgruppe beim Eintragen der Reaktionsmasse in Eis verseift wird, während das Sulfochlorid weit beständiger ist. Das folgende Schema zeigt den Lauf der erwähnten Reaktionen:



Es zeigte sich, daß das Hauptprodukt der Monosulfuration des Äthylbenzylanilins eine Sulfosäure ist, welche entgegen der früheren Annahme die Sulfogruppe in meta-Stellung zur CH_2 -Gruppe aufweist. Die zweite Fraktion, welche beim Eindampfen der gekalkten Mutterlauge als Säure abgeschieden wird, ist ebenfalls die meta-Sulfosäure. Die leicht lösliche Sulfosäure, die in Form ihres Natriumsalzes erhalten wurde, stellt das para-Derivat dar, vielleicht im Gemisch mit sehr wenig der o-Verbindung. Der verbleibende Rest ist, wie die Analyse zeigt, eine Disulfosäure,

die höchstwahrscheinlich eine Disulfosäure darstellt, welche eine Sulfogruppe in meta-Stellung zum CH_2 der Benzylgruppe hat, während die andere Sulfogruppe in meta-Stellung zum Stickstoffatom ist, entsprechend den Angaben des D. R. P. 69 777 der Firma vorm. Fr. Bayer. Die Menge dieser Disulfosäure beträgt nur 0,08 % der Gesamtsäuren und darf als zu vernachlässigendes Nebenprodukt betrachtet werden. Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden:

1. Bei der Sulfuration des Äthylbenzylanilins entsteht eine Sulfosäure, welche in Bezug auf die Benzylgruppe eine Metasulfosäure ist. Sie wird in einer Menge von rund 84 % der theoretisch möglichen Menge gebildet und stellt die früher als Parasäure angesprochene Monosulfosäure dar.
2. Neben dieser Metasulfosäure wird rund 15,5 % der Parasulfosäure bzw. eines Gemisches von viel p- mit wenig o-Säure gebildet.
3. Als Nebenprodukt wird zu ungefähr 0,08 % der Theorie eine Disulfosäure gebildet, welche sehr wahrscheinlich mit der Disulfosäure des D. R. P. 69 777 identisch ist.
4. Bei der Sulfuration des Äthylbenzylanalins wird immer eine sehr kleine Menge von Benzaldehyd gebildet, dessen Menge aber unter 0,1 % betragen dürfte.

Experimenteller Teil

A. Sulfuration des Äthylbenzylanilins.

Einige Sulfurationen wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ausgeführt. Die folgende Sulfuration verläuft unter den mildesten Bedingungen und ergibt daher die höchste Ausbeute an Monosulfosäure.

70,0 g Äthylbenzylanilin ($\frac{1}{3}$ Mol) vom Siedepunkt 168° C (11 mm) wurden unter äußerer Kühlung in 75,0 g Monohydrat gelöst. Unter kräftigem Rühren wurden zu dieser Lösung 89,0 g 66 % iger Oleum (gleich 2,2 Mol freies SO_3 in Bezug auf die Base) derart zugetropft, daß die Temperatur nicht über 32° C stieg. Es wurde $3\frac{1}{4}$ Stunden bei dieser Temperatur gelassen, bis eine Probe sich in verdünnter Sodalösung klar löst. Nach dem Abkühlen wurde das Sulfurationsgemisch in 350 ccm Wasser gegeben und 24 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit hat sich die freie Sulfosäure in warzenförmigen Kristalldrüsen an den Wandungen des Gefäßes ausgeschieden. Die Ausbeute nach dem Abfiltrieren und Trocknen beträgt 73,0 g = 75,5 % der theoretischen. Die freie Säure erscheint unter dem Mikroskop als derbe, wasserhelle, zu größeren Aggregaten zusammengepackte Prismen. Eine Probe davon wurde mit verdünnter Soda in das Natriumsalz übergeführt, zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus heißem, absolutem Alkohol mehrmals umkristallisiert. Die Analyse ergab folgende Werte:

Ber. N = 4,47 %, Na = 7,38 %

Gef. N = 4,51 %, Na = 7,08 %.

Diese Monosulfosäure erwies sich später als die Metasäure.

Aufarbeitung der Mutterlauge.

Das saure Filtrat wurde mit Calciumcarbonat in der Hitze neutralisiert (Kongopapier) und der ausgefallene Gips von der Flüssigkeit getrennt, für sich nochmals mit heißem Wasser nach-

gewaschen und abgesaugt. Die vereinigten Filtrate wurden auf ca. 150 ccm eingedampft, mit wenig Schwefelsäure angesäuert und der Kristallisation überlassen. Während 24 Stunden schieden sich 8,0 g einer Monosulfosäure aus, welche sich später als identisch mit der zuerst abgeschiedenen Metamonosulfosäure erwiesen hat. Die Ausbeute an Metamonosulfosäure erhöht sich damit auf 84%. Um die noch in der Mutterlauge befindlichen Monosulfosäure zu erhalten, wurde sie durch Zusatz von Soda in das Natriumsalz übergeführt. Es wurde dann auf 100 ccm eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich feine Kristalle aus, die abfiltriert wurden. Durch wiederholtes Eindampfen und Abkühlenlassen konnten so 17,8 g dieser Kristalle erhalten werden. Diese Menge wurde nun während drei Tagen in einem Soxhletapparat mit absolutem Alkohol extrahiert, wobei 12,5 g davon sich im abs. Alkohol als löslich erwiesen. Dieses Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

Ber. N = 4,47 %, Na = 7,38 %
Gef. N = 4,44 %, Na = 7,17 %.

Es handelt sich demnach um das Natriumsalz einer Äthylbenzylanilinmonosulfosäure, welche sich später als die Parasäure erwies.

Die Mutterlauge wurde dann durch BaCl_2 von Sulfat befreit, das gelöste Barium durch Soda wieder abgeschieden und das Filtrat zur Trockene eingedampft, wobei 14,0 g erhalten wurden. Durch Extrahieren mit abs. Alkohol gingen 5,75 g davon in Lösung. Die Analyse von diesem Produkt ergab folgende Zahlen:

Gef. S = 6,48 %
Gef. N = 2,83 %.

Diese Zahlen stimmen auf eine Substanz, die 63,4 % Natriumsalz einer Monosulfosäure enthält.

Also können wir sagen, daß diese 5,75 g in Alkohol lösliche Substanz 3,65 g Paramonosulfosäure-Natriumsalz enthalten, was die Ausbeute an diesem Salz auf 15,5 % erhöht.

Die Analyse des in Alkohol ungelösten Teils ergab folgende Zahlen:

Gef. S = 0,219 %
Gef. N = 0,05 %.

Diese Zahlen stimmen auf ein Gemisch, das neben anorganischen Salzen 1,4 % Disulfosäure in Form ihres Natriumsalzes enthält. Dieses Salz ist in abs. Alkohol vollständig unlöslich (Friedl. 3, 39).

Wir können also sagen, daß die $14,0 - 5,75 = 8,25$ g, die in Alkohol unlöslich sind, 0,115 g Natriumsalz einer Disulfosäure enthalten, was einer Ausbeute an Disulfosäure von 0,083 % entspricht.

Herstellung des Äthylbenzylanilinmetasulfchlorids und des Sulfamids.

Um ein Vergleichsderivat mit einem bestimmbareren Schmelzpunkt zu erhalten, wurden Versuche gemacht, um das Sulfochlorid herzustellen.

Durch Thionylchlorid wurde unsere Substanz zersetzt. Mit Phosphorpentachlorid in Benzol läuft dagegen das Chlorieren erfolgreich.

Zu 5 g Äthylbenzylanilinsulfosäure und 20,0 g abs. Benzol wurden 5,5 g PCl_5 (1,5 Mol) zugegeben. Salzsäureentwicklung fängt in der Kälte gleich an und die Äthylbenzylanilinsulfosäure, die in Benzol praktisch unlöslich ist, fängt allmählich an, durch Umwandeln in das Chlorid in Lösung zu gehen. Es wurde ca. eine Stunde auf schwach siedendem Wasserbad erhitzt, bis die Entwicklung von HCl aufhörte. Durch Schütteln mit Eiswasser wurde das überschüssige PCl_5 und das gebildete POCl_3 entfernt. Die Benzolschicht wurde getrennt, getrocknet und das Benzol unter Vakuum verdampft. Es blieben 4,7 g als ölige Masse zurück, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Ausbeute = 88,5 %.

Äthylbenzylanilin-meta-sulfamid.

Da das Sulfochlorid flüssig ist, wurde daraus das Sulfamid wie folgt hergestellt:

4,7 g Sulfochlorid wurden mit 20 ccm 25 % igem Ammoniak gemischt und während 10 Minuten gelinde erwärmt und stark gerührt. Die Reaktion vollzieht sich leicht und die erhaltene dicke

Masse erstarrt bei Eiskühlung. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und aus einem Gemisch Benzol-Hexan umkristallisiert.

Smp. = 94° C. Ausbeute = 85 %.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gef. N = 9,62 %

Ber. N = 9,66 %.

Identifizierung der durch Einengen der Mutterlauge erhaltenen Säure.

Das Sulfochlorid und daraus das Sulfamid von dieser Säure wurden hergestellt. Das Sulfamid erwies denselben Schmelzpunkt von 94° C und zeigte keine Depression bei der Mischprobe. Die Identität mit der Metaäthylbenzylanilinsulfosäure wurde auch durch Löslichkeitsverhältnisse und Kristallform erwiesen.

B. Konstitutionsermittlung der als Hauptprodukt erhaltenen Äthylbenzylanilinsulfosäure.

Spaltung mit nasc. Brom.

7,3 g Sulfosäure wurden mit 1,4 g Soda in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 15,0 g KBr und 4,2 g KBrO_3 in 250 ccm Wasser versetzt. Auf dem stark siedenden Wasserbad wurde nun unter Rühren langsam mit HCl konz. versetzt. Das entstehende Brom wurde augenblicklich absorbiert. Es wurde soviel Salzsäure zugefügt, bis aus der Lösung Brom zu entweichen begann. Nun wurde noch eine weitere Stunde auf dem Wasserbad erhitzt; mit fortschreitender Reaktion schied sich eine braune, ölige Masse aus, welche sich beim Erkalten in Form von Nadelchen absetzte. Diese Kristalle wurden abfiltriert, getrocknet und aus heißem Alkohol umkristallisiert, unter Verwendung von Blutkohle zur Entfärbung. Es wurden 3,6 g einer bei 118° C schmelzenden Substanz erhalten in Form von langen, seidenglänzenden Nadeln. Die Analyse bestätigt, daß es sich dabei um 2,4,6-Tribromanilin handelt:

Ber. N = 4,4 %, Br = 72,4 %
Gef. N = 4,23 %, Br = 72,5 %.

Die verbleibende wässrige Lösung wurde nun durch Schütteln mit Äther vom Tribromanilin vollständig befreit und auf 200 ccm eingengt. Bei Zimmertemperatur wurden unter ständigem Rühren 6,5 g KMnO_4 in fester Form zugegeben und auf dem Wasserbad langsam zu erwärmen begonnen. Dabei machte sich ein starker Geruch nach Brom bemerkbar. Nach einer Stunde wurde heiß vom Braunstein abfiltriert, dieses für sich zweimal mit heißem Wasser geschlämmt und filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden mit Salzsäure schwach angesäuert, auf 150 ccm eingedampft und mit Kochsalz gesättigt. Über Nacht schied sich das Mononatriumsalz einer Benzoesäure-Sulfonsäure in Form von weißen Schuppen aus. Es wurde abfiltriert, mit 100 % iger Kochsalzlösung nachgewaschen und getrocknet. Erhalten 5,2 g = 92,5 % der theoretischen Ausbeute.

Darstellung des Benzoesäure-sulfochlorids.

5,2 g obigen Mononatriumsalzes wurden mit 8,0 g PCl_5 gut verrieben und im Schliffkolben mit Steigrohr unter Zusatz einiger Tropfen POCl_3 während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in kleinen Portionen auf Eis gegeben und das sich ausscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt, sorgfältig getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Es blieben 4,1 g einer kristallisierten weißen Masse zurück, welche einer Ausbeute von 80 % entspricht. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Hexan und Sublimieren im Hochvakuum bei 125—130° C konnte das Semichlorid sehr rein erhalten werden. Smp. = 134° C.

Ber. Cl = 16,1 %
Gef. Cl = 16,21 %.

Es beginnt schon bei gewöhnlichem Druck bei 130° zu sublimieren und stellt harte, rein weiße Kristallprismen dar.

Darstellung von m-Benzoesäuresulfochlorid.

Die Benzoessäure-m-sulfosäure wurde nach den Angaben von *Offermann*¹⁾ aus Benzoessäure durch Sulfuration bei 210° C hergestellt.

$\frac{1}{20}$ Mol = 11,3 g des scharf getrockneten Mononatriumsalzes wurden mit $\frac{1}{10}$ Mol PCl_3 = 21,0 g in der Reibschale gut verrieben. Das Reaktionsgemisch verflüssigte sich dabei sehr rasch unter Abspaltung von HCl. Es wurde in einen Schliffkolben mit Steigrohr gebracht und noch 30 Minuten auf 140—150° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Sulfochlorid mit Äther aufgenommen und nach sorgfältigem Trocknen der Äther verrieben. Der Rückstand (9 g) wurde zweimal aus siedendem Hexan umkristallisiert, Smp. = 129°. Nach der Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum bei 125—130° C schmolz das Produkt einheitlich bei 134° C²⁾. Die erhaltenen Kristalle waren in Form und Eigenschaften denjenigen, die durch Abbau der Äthylbenzylanilinsulfosäure erhalten worden waren, identisch. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Das aus beiden Semichloriden hergestellte Sulfamid erwies denselben Smp. von 233° C, was mit dem von *Smiles* und *Stewart* (loc. cit.) für dasselbe Produkt gefundenen Schmelzpunkt übereinstimmt. Der Beweis, daß die Hauptausbeute der Sulfuration von Äthylbenzylanilin aus einer Äthylbenzylanilinmetamono-sulfosäure besteht, ist damit erbracht.

C. Konstitutionsermittlung der als Hauptnebenprodukt in Form seines Natriumsalzes erhaltenen Monosulfosäure.

Es wurden hier dieselben Methoden gebraucht wie bei dem schon erwähnten Hauptprodukt. Es genügt deswegen, wenn nur gekürzte Angaben erfolgen.

6,0 g des Natriumsalzes, das zweimal aus abs. Alkohol umkristallisiert wurde, wurden in 75 ccm H_2O gelöst und der Spal-

¹⁾ Ann. 280, 6 (1894).

²⁾ *Smiles* und *Stewart*, J. chem. Soc. 119, 1792 (1921).

tung mit nasc. Brom aus 12,0 g KBr und 3,3 g KBrO_3 in 200 ccm H_2O unterworfen. Die Ausbeute an 2, 4, 6-Tribromanilin vom Smp. 118°C beträgt 80 % der Theorie. Durch Oxydation mit 5,0 g KMnO_4 wurden 3,5 g Monoatriumsalz einer Benzoessäure-sulfosäure in Form von glänzenden Nadeln erhalten. Durch Chlorierung wurden 2,35 g (80 % der Theorie) Sulfochlorid erhalten. Es wurde zweimal aus viel Toluol umkristallisiert und im Hochvakuum bei $150^\circ\text{—}160^\circ \text{C}$ sublimiert. Es schmilzt bei $220\text{—}222^\circ \text{C}$ unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gef.	Cl = 16,13 %,	S = 14,26 %
Ber.	Cl = 16,1 %,	S = 14,5 %.

Nach Angaben von *Smiles* und *Harrison*³⁾ soll das Benzoessäure-p-Sulfochlorid bei 235°C unter Zersetzung schmelzen. Der Kontrolle halber wurde das Produkt nach den Angaben dieser Verfasser folgendermaßen hergestellt:

Durch Verseifung von p-Toluolsulfochlorid (Smp. = 69°C aus Hexan) und nachfolgender Oxydation mit Permanganat entsteht Benzoessäure-p-sulfosäure. Diese Säure wurde mit PCl_5 unter Zusatz von wenig POCl_3 bei 120°C chloriert und das Sulfochlorid beim Eintragen in Eis erhalten. Gereinigt wurde es durch zweimalige Umkristallisation aus Hexan und Sublimation im Hochvakuum bei $150\text{—}160^\circ \text{C}$, wobei sehr viel Rückstand hinterblieb. Es erwies einen Schmelzpunkt von $220\text{—}221^\circ \text{C}$ unter Zersetzung. Eine Mischprobe mit dem durch Abbau erhaltenen Sulfochlorid zeigte auch keine Depression. Es ist eine bekannte Tatsache, daß der Schmelzpunkt von Verbindungen, die sich um die Temperatur des Schmelzpunktes zersetzen, von der Geschwindigkeit des Erhitzens und dem Eintragen in den Schmelzblock abhängig ist. Darin liegen bestimmt die Gründe, warum der von uns gefundene Schmelzpunkt des Benzoessäure-p-sulfochlorids nicht mit dem von *Smiles* und *Harrison* übereinstimmt. Das aus den beiden Sulfochloriden hergestellte Benzoessäure-p-sulfamid hat die gleichen Eigenschaften und schmilzt unter Zersetzung bei $270\text{—}273^\circ \text{C}$.

³⁾ J. chem. Soc. 121, 2022 (1922).

Es ist damit bewiesen, daß die als Hauptnebenprodukt in Form ihres Natriumsalzes erhaltene Sulfosäure eine Äthylbenzyl-anilinparamonosulfosäure darstellt.

Unterscheidung der isomeren Sulfosäuren mit Hilfe aus ihnen hergestellter Farbstoffe.

Sowohl das Meta- wie auch das Para-isomere wurden mit p-Diäthylaminobenzaldehyd kondensiert und mit Bichromat zu einem Triphenylmethanfarbstoff vom Typus des Säureviolett 6 B oxydiert. Die Absorptionsbande der beiden Farbstoffe liegen bei

$$\begin{aligned}\lambda &= 540,0 \\ \lambda &= 546,3.\end{aligned}$$

Das Verhalten der Isomeren gegen p-Nitrodiazobenzol in Gegenwart von Natriumacetat ist verschieden. Die m-Säure gibt dabei einen selbst in der Hitze schwer löslichen, in goldglänzenden Kriställchen ausfallenden Farbstoff, während der Farbstoff aus der p-Säure in kaltem Wasser zwar ebenfalls schwer löslich, in heißem Wasser aber leicht löslich ist und weniger gut kristallisiert. Die aus der letzten alkoholischen Mutterlauge erhaltenen Anteile von Sulfosäuren geben daneben noch einen schon in kaltem Wasser leicht löslichen Farbstoff. Es ist wahrscheinlich, daß derselbe sich von einer sehr kleinen Beimengung von o-Säure ableitet.

II.

Zur Kenntnis der acylierten Derivate der Mono- und Di-Aminoanthrachinone

EINLEITUNG

Die Aminoanthrachinone lassen sich, wie alle Aminoverbindungen, in üblicher Weise acylieren. Die niedrigen Derivate dieser Aminoanthrachinone, besonders die Acetyl-derivate, wurden wegen ihrer Verwendung für die Herstellung von einigen wichtigen Farbstoffen vielfach hergestellt, dagegen wurden die höheren Acyl-derivate bis jetzt nicht hergestellt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Herstellung von einer homologen Reihe der acylierten α -Aminoanthrachinone, von dem Formyl- bis zu dem Nonadecanoyl-derivat, sowie mit der Darstellung von je drei Derivaten der Reihen der 1—4, 1—5, 2—3 und 3—6 diacylierten Diaminoanthrachinone.

Der Einfluß von Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen auf das Verhalten dieser Derivate wird eingehend studiert. Es ist bekannt, daß die Acetyl-derivate der α -Aminoanthrachinone Sechsringe bilden, wenn sie diesem alkalischen Einfluß unterworfen sind. Es wird deswegen untersucht, ob auch die anderen Derivate sich analog verhalten.

Die färberischen Eigenschaften dieser Derivate sind in dieser Arbeit untersucht worden. Die Algol-Farbstoffe, die eine wichtige Rolle in der Küpfen-Färberei spielen, sind nichts anderes als Aryl-derivate der Mono- und Di-aminoanthrachinone. Als Beispiel dafür sei das Indanthren-gelb G. K., welches ein Dibenzoyl-derivat des 1—5-Diaminoanthrachinons ist, erwähnt. Dieser Umstand

ließe es wahrscheinlich erscheinen, ob nicht Farbstoffe mit Eigenschaften der Algoldfarbstoffe erhalten werden könnten, wenn an Stelle des Arylrestes ein langer Acylrest die Bindung an der Aminogruppe der Aminoanthrachinone bewirkt. Von besonderem Interesse ist der Einfluß der Länge dieses Acylrestes auf die Verküppbarkeit und das Aufziehvermögen des Derivates.

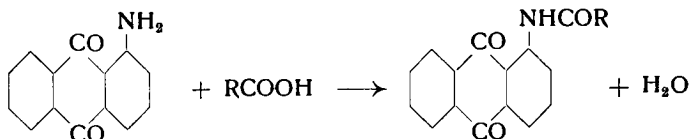
I. TEIL

α -Acylaminoanthrachinone

A. Allgemeines über die Acylierung.

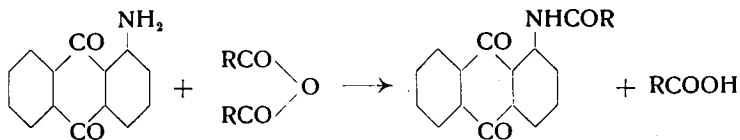
Die homologe Reihe des α -Aminoanthrachinons wurde lückenlos bis zu dem Nonadecanoylderivat hergestellt. Bekannt und in der Literatur beschrieben ist nur das Acetylderivat¹⁾. Die Herstellung der verschiedenen Glieder erfolgte nach den folgenden Methoden:

1. Acylierung mit der betreffenden Säure²⁾.



Das α -Aminoanthrachinon wurde längere Zeit (zwei bis drei Stunden) mit der Säure am Rückfluß gekocht. Diese Methode eignet sich für die Acylierung mit den niedrigen reaktionsfähigen Säuren, namentlich mit der Ameisensäure, bei welcher eine gute Ausbeute von 80 % erzielt werden konnte.

2. Acylierung unter Verwendung des Säureanhydrids.

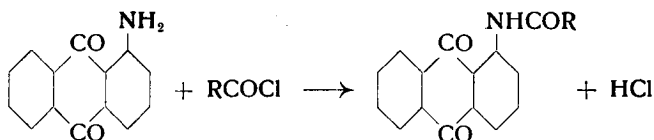


1) D. R. P. 211 958 der Bad. Anilin u. Sodafabr. Frdl. IX, 707.

2) H. E. Fierz und W. Kuster, Helv. 22, 82 (1939).

Das α -Aminoanthrachinon wurde in dem betreffenden Säureanhydrid zwei bis drei Stunden am Rückfluß gekocht. Beim Erkalten fällt das acylierte Derivat ziemlich rein aus. Diese sehr einfache Methode läßt sich mit besonders guter Ausbeute für das Acetylderivat anwenden.

3. *Acylierung mit dem Säurechlorid.*



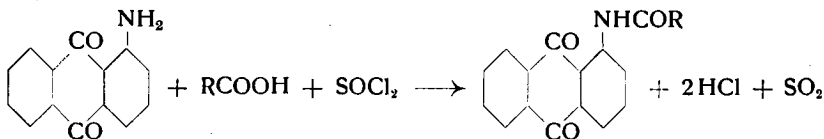
Die meisten Derivate wurden nach dieser Methode hergestellt. Einige Vorversuche zur Ermittlung der besten Bedingungen ergaben die folgende einfache Arbeitsweise:

Zu dem in absolutem Pyridin gelösten Amin wird auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung und Rührung das in absolutem Äther gelöste Säurechlorid zugetropft. Nachdem noch weiter auf dem Wasserbad während zwei Stunden gekocht wird, fällt das acylierte Derivat nach dem Erkalten ziemlich rein aus.

Diese Methode ist sehr praktisch und kann für alle Glieder der Reihe angewendet werden. Die Ausbeuten bei den höheren Derivaten übertreffen diejenigen der niedrigen Derivate.

Bei der Anwendung von anderen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Toluol oder Nitrobenzol, und nur zwei Mol Pyridin, erhielt ich keine so guten Ausbeuten wie bei der Verwendung von Pyridin als Lösungs- und salzsäurebindendes Mittel.

4. *Acylierung mit dem Säurechlorid in statu nasc.³⁾*



³⁾ D. R. P. 223 069, Frdl. X, 607.

Diese äußerst bequeme und schnelle Methode erspart uns die zeitraubende Stufe der Säurechlorid-Herstellung und Isolierung. Ausgehend von dem α -Aminoanthrachinon, der betreffenden Säure und zwei Mol Thionylchlorid, kann man die Acylierung in einer Stufe erzielen. Auch hier hat es sich wieder gezeigt, daß Pyridin das beste Lösungsmittel ist, wobei hohe Ausbeuten erreicht werden konnten. Man löst das Amin und die betreffende Säure (2 Mol) in Pyridin auf dem Wasserbad. Unter Rückflußkühlung und Rührung läßt man eine Lösung von Thionylchlorid (4 Mol auf das Amin berechnet) in Äther zutropfen, wobei noch weitere zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht wird. Nach dem Erkalten fällt das acylierte Derivat aus, wird abgesaugt und mit warmem Alkohol gewaschen.

Bei allen vier erwähnten Acylierungsmethoden wurde niemals eine Diacylierung beobachtet, das heißt es wurde nur ein H-Atom der Aminogruppe gegen den Säurerest ersetzt.

B. Herstellung der ungeraden Säuren von C_{11} an aufwärts.

Die ungeraden Fettsäuren C_{11} , C_{13} , C_{15} , C_{17} , C_{19} wurden nach *Zincke* und *Franchimont*⁴⁾ wie folgt hergestellt:

Ausgehend von den je ein Kohlenstoffatom weniger enthaltenden Alkylchloriden wurden durch Kochen mit Cyankalium die Alkylcyanide hergestellt, welche durch Verseifen die erwünschten Fettsäuren lieferten.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate.

Tabelle I.

-Säure	Chlorid	Säure	Ausbeute
	g	g	%
Undecan-	20	17,0	80,5
Tridecan-	20	17,8	85,0
Pentadecan-	20	16,0	81,5
Margarin-	20	16,6	80,0
Nonadecan-	20	17,7	86,0

⁴⁾ *Zincke* und *Franchimont*, A. 164, 333 (1872).

C. Darstellung der Fettsäurechloride.

Die Säurechloride wurden nach Angaben von *H. E. Fierz* und *W. Kuster*⁵⁾ hergestellt. Die Säuren wurden mit 1,3 Mol. Thionylchlorid ca. zwei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt. Hierauf wurde das Thionylchlorid im Vakuum abgedampft und das Chlorid durch nachfolgende Destillation gereinigt. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle II.

g	-Säure	SOCl ₂ g	Druck mm Hg	Temperatur °C	Ausbeute	
					g	%
10	Valerian-	17,5	722,0	122—126	11,0	= 93,0
10	Capron-	15,5	724,0	150—152	10,9	= 94,5
10	Oenanth-	13,7	11,0	59—62	11,0	= 96,6
20	Capryl-	25,0	11,0	74—76	21,4	= 95,2
40	Pelargon-	45,0	11,0	93—95	42,0	= 94,0
10	Myristin-	7,8	11,0	160—162	10,0	= 92,3
40	Palmitin-	23,0	11,0	183—185	39,4	= 92,0
10	Stearin-	6,3	0,5	176—179	10,2	= 95,5

D. Darstellung der einzelnen α -Acylaminoanthrachinone.

α -Formylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 251.

5 g α -Aminoanthrachinon wurden in 140 g Ameisensäure unter Rückfluß drei Stunden gekocht. Nach Erkalten wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Benzol umkristallisiert.

Erhalten: 4,5 g vom Smp. 221 ° C.

Ausbeute = 80 %.

$C_{15}H_9O_3N$ Ber. N 5,58 % Gef. N 5,87 % (Mikroanalyse).

⁵⁾ *H. E. Fierz* und *W. Kuster*, *Helv.* 22, 82 (1939).

α -Acetylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 265.

5 g α -Aminoanthrachinon wurden in 40 g Acetanhydrid unter Rückfluß zwei Stunden gekocht. Nach Erkalten wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Erhalten: 4,2 g vom Smp. 208° C.

Ausbeute = 76 %.

$C_{16}H_{11}O_3N$ Ber. N 5,28 % Gef. N 5,1 % (Mikroanalyse).

α -Propionylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 279.

Dieses Derivat wurde in derselben Weise hergestellt wie das Acetylderivat. 5 g Amin in 40 g Propionsäureanhydrid.

Erhalten: 5 g vom Smp. 173° C (aus Alkohol).

Ausbeute = 80 %.

$C_{17}H_{13}O_3N$ Ber. N 5,02 % Gef. N 5,21 % (Mikroanalyse).

α -Butyrylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 293.

5 g α -Aminoanthrachinon wurden in 50 g trockenem Pyridin (über NaOH dest.) auf dem Wasserbad gelöst. Dazu wurde unter Rührung eine Lösung von 4,75 g Butyrylchlorid (2 Mol) in 40 g abs. Äther getropft und das Ganze zwei Stunden auf dem Wasserbad gelassen. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt, mit warmem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol umkristallisiert.

Erhalten: 5,6 g vom Smp. 152° C.

Ausbeute = 85 %.

$C_{18}H_{13}O_3N$ Ber. N 4,78 % Gef. N 4,5 % (Kjeldahl).

α -Valerylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 307.

5 g α -Aminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 5,5 g (2 Mol) Valerylchlorid in Äther.

Erhalten: 6 g vom Smp. 122° C (aus Alkohol).

Ausbeute = 87 %.

$C_{19}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,56 % Gef. N 4,41 % (Kjeldahl).

α -Capronylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 321.

5 g α -Aminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 6 g Capronylchlorid in Äther.

Erhalten: 5,7 g vom Smp. 134⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 79 %.

$C_{20}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,3 % Gef. N 4,16 % (Kjeldahl).

α -Oenanthylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 335.

5 g α -Aminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 6,7 g Oenanthylchlorid in Äther.

Erhalten: 6 g vom Smp. 124⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 80 %.

$C_{21}H_{21}O_3N$ Ber. N 4,18 % Gef. N 4,05 % (Kjeldahl).

α -Caprylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 349.

5 g α -Aminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 7,3 g Caprylchlorid in Äther.

Erhalten: 6,3 g vom Smp. 125⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 80 %.

$C_{22}H_{23}O_3N$ Ber. N 4,01 % Gef. N 3,8 % (Kjeldahl).

α -Pelargonylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 363.

5 g α -Aminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 11 g Pelargonylchlorid in Äther.

Erhalten: 6 g vom Smp. 120⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 76 %.

$C_{23}H_{25}O_3N$ Ber. N 3,85 % Gef. N 3,6 % (Kjeldahl).

α -Caprinylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 377.

Versuch I.

5 g α -Aminoanthrachinon wurden in 40 g Nitrobenzol auf dem Wasserbad gelöst. Dazu wurden 7,7 g (2 Mol) Caprinsäure und 6 g Pyridin (1,5 Mol) zugegeben. Unter Rückflußkühlung und Rührung wurde eine Lösung von 9 g Thionylchlorid (2 Mol auf die Säure berechnet) in Äther zugetropft. Es wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und mit warmem Alkohol gewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert wurden 3,5 g vom Smp. 127° C erhalten, was einer niedrigen Ausbeute von 44 % entspricht.

Versuch II.

An Stelle von Nitrobenzol wurden 50 g Pyridin verwendet. Erhalten wurden 6 g vom Smp. 127° C (aus Alkohol), was einer Ausbeute von 75 % entspricht, während bei Verwendung von Nitrobenzol nur 44 % Ausbeute erreicht wurden.

$C_{24}H_{27}O_3N$ Ber. N 3,71 % Gef. N 3,68 % (Kjeldahl).

α -Undecanoylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 391.

Dieses Derivat wurde in der gleichen Weise wie das vorhergehende von Versuch II hergestellt.

5 g α -Aminoanthrachinon und 8,3 g Undecylsäure in 50 g Pyridin. Dazu 9 g Thionylchlorid in Äther.

Erhalten: 6,2 g vom Smp. 124° C (aus Alkohol).

Ausbeute = 70 %.

$C_{25}H_{29}O_3N$ Ber. N 3,58 % Gef. N 3,4 % (Kjeldahl).

α -Margarylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 405.

5 g α -Aminoanthrachinon und 9 g Laurinsäure in 50 g Pyridin. Dazu 9 g Thionylchlorid in Äther.

Erhalten: 7 g vom Smp. 129° C (aus Alkohol).

Ausbeute = 77 %.

$C_{26}H_{31}O_3N$ Ber. N 3,45 % Gef. N 3,21 % (Kjeldahl).

α -Tridecanoylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 419.

5 g α -Aminoanthrachinon und 9,8 g Tridecylsäure in 50 g Pyridin. Dazu 9 g Thionylchlorid in Äther.

Erhalten: 7 g vom Smp. 127° C (aus Alkohol).

Ausbeute = 74,5 %.

$C_{27}H_{33}O_3N$ Ber. N 3,34 % Gef. N 3,3 % (Kjeldahl).

α -Myristylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 433.

3 g α -Aminoanthrachinon in 30 g Pyridin. Dazu 6,6 g Myristylchlorid in Äther.

Erhalten: 5,3 g vom Smp. 126° C (aus Alkohol).

Ausbeute = 90 %.

$C_{23}H_{35}O_3N$ Ber. N 3,23 % Gef. N 3,23 % (Kjeldahl).

α -Pentadecanoylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 447.

5 g α -Aminoanthrachinon und 10,9 g Pentadecylsäure in 50 g Pyridin. Dazu 9 g Thionylchlorid in Äther.

Erhalten: 8,5 g vom Smp. 128° C (aus Alkohol).

Ausbeute = 85 %.

$C_{29}H_{37}O_3N$ Ber. N 3,13 % Gef. N 3,12 % (Kjeldahl).

α -Palmitylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 461.

5 g α -Aminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 12,3 g Palmitylchlorid in Äther.

Erhalten: 10 g vom Smp. 126° C (aus Alkohol).

Ausbeute = 87 %.

$C_{30}H_{39}O_3N$ Ber. N 3,04 % Gef. N 2,78 % (Kjeldahl).

α -Margarylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 475.

5 g α -Aminoanthrachinon und 12 g Margarinsäure in 50 g Pyridin. Dazu 9 g Thionylchlorid in Äther.

Erhalten: 8,5 g vom Smp. 126⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 80 %.

$C_{31}H_{41}O_3N$ Ber. N 2,95 % Gef. N 2,87 % (Kjeldahl).

α -Stearylaminanthrachinon.

Mol. Gew. 489.

5 g α -Aminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 13,4 g Stearylchlorid in Äther.

Erhalten: 10 g vom Smp. 124⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 91 %.

$C_{32}H_{43}O_3N$ Ber. N 2,86 % Gef. N 2,61 % (Kjeldahl).

α -Nonadecanoylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 503.

2 g α -Aminoanthrachinon und 4 g Nondecylsäure in 30 g Pyridin. Dazu 3,2 g Thionylchlorid in Äther.

Erhalten: 4 g vom Smp. 123⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 89 %.

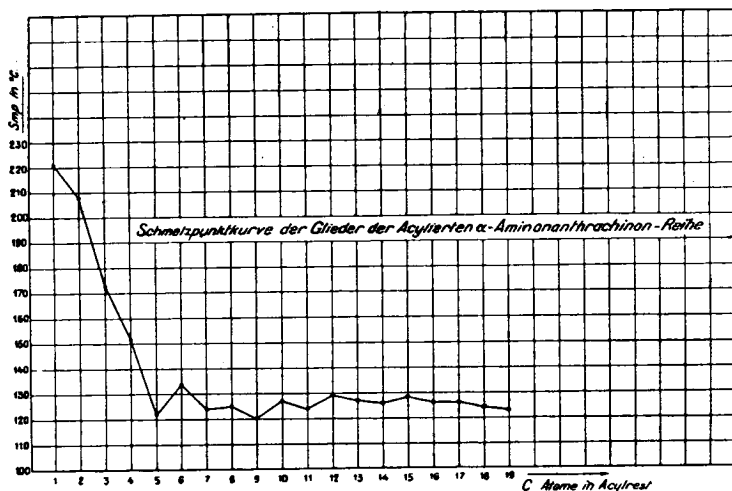
$C_{33}H_{54}O_3N$ Ber. N 2,78 % Gef. N 2,86 % (Kjeldahl).

E. Physikalische Eigenschaften der α -Aminoanthrachinonacylderivate.

Die Farbe des α -Aminoanthrachinons ist rubinrot. Das Acylieren verschiebt diese Farbe nach hellgelb, welches die gemeinsame Farbe aller Derivate dieser Reihe ist.

Die Löslichkeit wird durch das Acylieren erhöht und nimmt mit der Größe des Acylrestes zu. Die meisten Glieder dieser Reihe kristallisieren aus Alkohol in kleinen Nadeln aus, wenige Glieder aber in kleinen Tafeln.

Der Schmelzpunkt dieser Derivate nimmt mit der Größe des Acylrestes ab, wobei die bekannte Erscheinung der Zickzack-Schmelzpunktkurve der Fettsäure-Reihe zu Tage tritt, wie die folgende Kurve zeigt.



F. Diacylderivate der 1-5, 1-4, 2-3 und 2-6 Diaminoanthrachinone.

Zum Studium der Eigenschaften und des färberischen Verhaltens war es hier nicht erforderlich, die vollständigen Reihen herzustellen. Es genügte vielmehr die Herstellung von je drei Derivaten einer Reihe, um einen Überblick über das Verhalten der ganzen Reihe zu gewinnen.

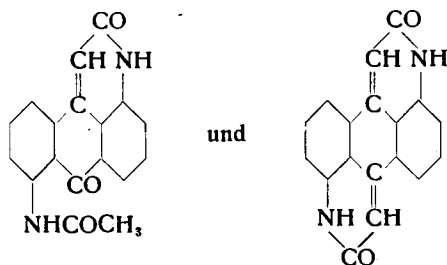
Die Acylierung für diese Diaminoanthrachinone erfolgte genau wie die Acylierung des α -Aminanthrachinons, nur wurde hier die Menge der zu verwendenden Säure, Säurechlorid oder Säureanhydrid auf zwei Aminogruppen berechnet. Auch hier erfolgt keine Diacylierung an derselben Aminogruppe. Es wird also nur ein H-Atom je einer Aminogruppe durch den Acylrest ersetzt.

1—5-Bis-acetoaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 322.

5 g 1—5-Diaminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 6,5 g Acetylchlorid (4 Mol) in Äther.

Es wurde ein untrennbares Gemisch vom Smp. 265—300° C erhalten. Sehr wahrscheinlich liegt hier eine Mischung des normalen diacylierten Derivates mit beiden folgenden Ringsystemen vor.



In einem anderen Versuch durch Kochen von 2 g 1—5-Diaminoanthrachinon mit Acetanhydrid wurde ein reines Diacetyl-derivat erhalten. Also besteht hier keine Begünstigung des Ringschlusses, wie es merkwürdigerweise bei dem ersten Versuch der Fall war.

Erhalten: 2,6 g vom Smp. 312° C (aus Benzol).

Ausbeute = 96 %.

$C_{18}H_{14}O_4N_2$

Ber. N 8,7 %

Gef. N 8,62 % (Kjeldahl).

1—5-Bis-pelargonylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 518.

3 g 1—5-Diaminoanthrachinon in 40 g Pyridin. Dazu 9 g Thionylchlorid in Äther.

Erhalten: 5 g vom Smp. 148° C (aus Benzol).

Ausbeute = 73 %.

$C_{32}H_{42}O_4N_2$

Ber. N 5,39 %

Gef. N 5,35 % (Kjeldahl).

1—5-Bis-palmitylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 714.

3 g 1—5-Diaminoanthrachinon in 50 g Pyridin. Dazu 14 g
Palmitylchlorid in Äther.

Erhalten: 8 g vom Smp. 143° C (aus Benzol).

Ausbeute = 89 %.

$C_{46}H_{70}O_4N_2$

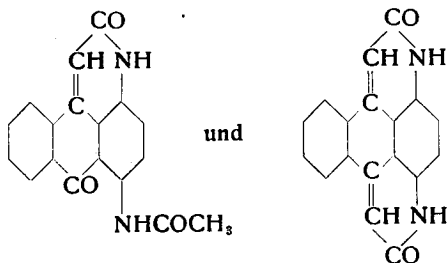
Ber. N 3,92 %

Gef. N 3,89 % (Kjeldahl).

1—4-Bis-acetoaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 322.

Es zeigte sich hier wieder dieselbe Erscheinung wie bei dem
1—5-Bis-acetoaminoanthrachinon. Bei der Herstellung mit dem
Säurechlorid erhielt ich ein Gemisch vom Smp. 255—260° C (aus
Benzol), das hauptsächlich aus dem normal diacylierten Derivat
mit wenig von den folgenden Verbindungen (wieder Ringsysteme)
besteht.



Da nur wenig von den Ringprodukten erhalten wurde, ist
hier die Tendenz zur Ringbildung geringer als bei dem 1—5-
Derivat.

Bei der Herstellung mit dem Acetanhydrid resultierte ein ein-
heitliches Diacylderivat vom Smp. 266° C (aus Benzol).

Ausbeute = 91 %.

$C_{18}H_{14}O_4N_2$

Ber. N 8,7 %

Gef. N 8,65 % (Kjeldahl).

1—4-Bis-pelargonylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 518.

2 g 1—4-Diaminoanthrachinon in 30 g Pyridin. Dazu 6 g Pelargonylchlorid in Äther.

Erhalten: 3 g vom Smp. 135⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 70 %.

$C_{32}H_{42}O_4N_2$ Ber. N 5,39 % Gef. N 5,3 % (Kjeldahl).

1—4-Bis-palmitylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 714.

2 g 1—4-Diaminoanthrachinon in 30 g Pyridin. Dazu 9,5 g Palmitylchlorid in Äther.

Erhalten: 5,5 g vom Smp. 109⁰ C (aus Alkohol).

Ausbeute = 92 %.

$C_{46}H_{70}O_4N_2$ Ber. N 3,92 % Gef. N 3,91 % (Kjeldahl).

2—3-Bis-acetylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 322.

1,5 g 2—3-Diaminoanthrachinon in Acetanhydrid gekocht.

Erhalten: 2,5 g vom Smp. 305⁰ C (aus Nitrobenzol).

Ausbeute = 94 %.

$C_{18}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 8,7 % Gef. N 8,59 % (Kjeldahl).

2—3-Bis-pelargonylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 518.

2 g 2—3-Diaminoanthrachinon in 40 g Pyridin. Dazu 5,9 g Pelargonylchlorid in Äther.

Erhalten: 3,1 g vom Smp. 220⁰ C (aus Nitrobenzol).

Ausbeute = 71 %.

$C_{32}H_{42}O_4N_2$ Ber. N 5,39 % Gef. N 5,29 % (Kjeldahl).

2—3-Bis-palmitylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 714.

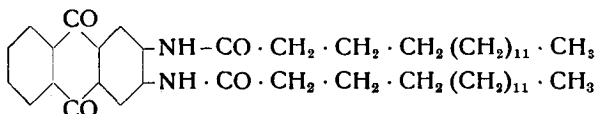
2 g 2—3-Diaminoanthrachinon in 30 g Pyridin. Dazu 9,5 g Palmitylchlorid in Äther.

Erhalten: 5 g vom Smp. 214° C (aus Nitrobenzol).

Ausbeute = 83 %.

Die Lösung dieses Derivates in Nitrobenzol oder in einem andern Lösungsmittel wandelt sich beim Erkalten in eine gallertige Masse, die sehr schwer zu filtrieren ist.

Aus der untenstehenden Struktur des Moleküls dieses Derivates geht hervor, daß beim Erstarren das Lösungsmittel



zwischen den beiden benachbarten und gleichlaufenden Seitenketten eingeschlossen wird, was das Entstehen der Gallerte erklärt.

2—6-Bis-caprylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 490.

2 g 2—6-Diaminoanthrachinon in 30 g Pyridin. Dazu 5,5 g Caprylchlorid in Äther.

Erhalten: 3,8 g vom Smp. 316° C (aus Nitrobenzol).

Ausbeute = 96 %.

$C_{30}H_{38}O_4N_2$

Ber. N 5,71 %

Gef. N 5,77 % (Kjeldahl).

2—6-Bis-palmitylaminoanthrachinon.

Mol. Gew. 714.

2 g 2—6-Diaminoanthrachinon in 30 g Pyridin. Dazu 9,5 g Palmitylchlorid in Äther.

Erhalten: 5,5 g vom Smp. 279° C (aus Nitrobenzol).

Ausbeute = 91,5 %.

$C_{46}H_{70}O_4N_2$

Ber. N 3,92 %

Gef. N 3,9 % (Kjeldahl).

G. Physikalische Eigenschaften der Diacylaminoanthra- chinone.

Die Farbe der 1—5-Diacylderivate ist gelb, die der 1—4-Derivate purpurrot, die der 2—3-Derivate schwach grünstichig und die der 2—6-Derivate ist orange.

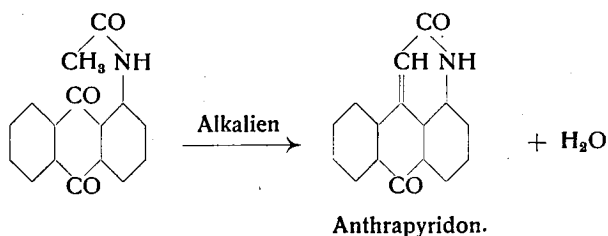
Die Löslichkeit ist nicht so groß wie diejenige der Monoacylderivate. Besonders schwer löslich sind die Derivate der 2—3- und 2—6-Diaminoanthrachinone. In Alkohol und Benzol sind sie nicht mehr löslich und in Nitrobenzol und Dichlorbenzol lösen sie sich erst bei hohen Temperaturen. Die Löslichkeit nimmt, wie bei den Monoacylderivaten, mit der Länge des Acylrestes zu. Die Kristallform ist auch wie dort entweder nadelig oder tafelig.

Der Schmelzpunkt verhält sich analog wie bei den Monoacylderivaten, also mit der Größe des Acylrestes abnehmend.

II. TEIL

Einfluß von Alkalien und alkalischwirkenden Salzen auf die acylierten Derivate des α -Aminoanthrachinons

Bekanntlich erfolgt beim Acetylderivat des α -Aminoanthrachinons bei dem Einfluß von Alkalien unter Wasserabspaltung ein Ringschluß, wie das folgende Schema zeigt ¹⁾.

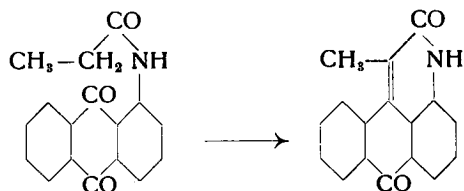


Die Bildung des Ringes wird durch folgende Einflüsse begünstigt. Erstens: Der zu entstehende Ring ist ein Sechsering, der sich nach der „Bayer’schen Spannungstheorie“ leicht bildet. Zweitens: Die CH₃-Gruppe des Acetylrestes, die in α -Stellung liegt, ist aktiv und verhält sich wie bei der „Perkin’schen Synthese“ sehr beweglich.

Wenn wir aber von dem Propionylderivat ausgehen, dann verschwinden diese beiden begünstigenden Faktoren. Der zu entstehende Ring wäre ein Siebenring, wenn der Ringschluß auch noch durch die endständige CH₃-Gruppe, die nicht mehr in α -Stellung liegt und demzufolge nicht mehr aktiv ist, bewirkt würde.

¹⁾ D. R. P. 203 752, Bayer & Co., Frdl. IX, 735.

Der Ringschluß könnte aber, wie es der Fall nach „Claisen“ ist, durch die in α -Stellung liegende CH_2 -Gruppe erfolgen, wobei ein Sechsring mit einer seitlichen CH_3 -Gruppe entstehen würde.



Wenn der Acylrest größer wird, dann sollte der Ringschluß, wie es diesmal nach „Reformazky“ der Fall ist, immer durch die α -ständige CH_2 -Gruppe stattfinden, wobei immer ein Sechsring mit wachsender Alkyl-Seitenkette entstehen würde.

Wenn aber dieser Alkylrest immer größer wird, dann ist es hier möglich, sich zu fragen, ob z. B. bei dem Laurylderivat nicht ein Sechszehnering, der nach „Ruzicka“ zugänglich ist, entstehen könnte, wobei der Ringschluß durch die endständige CH_3 -Gruppe des Acylrestes, die sozusagen nicht mehr aktiv ist, erfolgen würde. Die Wahrscheinlichkeit dieser Entstehung muß sehr gering sein, da, wenn überhaupt in unserem Fall ein Ringschluß zustande kommen sollte, die Entstehung des Sechsrings immer bevorzugt ist, da sie die früher erwähnten zwei begünstigenden Bedingungen inne hat. In den folgenden Versuchen wurden diese Möglichkeiten untersucht.

Versuch I.

0,5 g α -Acetylaminoanthrachinon wurden mit 0,13 g gepulvertem Ätzkali unter Rührung in 5 g Nitrobenzol auf 140°C während zwei Stunden erhitzt²⁾. Nach langem Erkalten wurde Salzsäure zugegeben, um das Ätzkali zu neutralisieren, hierauf wurde abgesaugt, zuerst mit Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen. Das erhaltene Produkt läßt sich schwer umkristallisieren, wobei ich es nur durch fraktionierte Vakuumsublimation reinigen konnte. Es ergab ca. 20 % α -Aminoanthrachinon und 80 % Anthra-

²⁾ D. R. P. 203 752, Bayer & Co., Frdl. IX, 735.

pyridon. Es tritt also teilweise eine Verseifung ein. Das gereinigte Anthrapyridon fluoresziert sehr stark in Schwefelsäure.

Versuch II.

0,5 g α -Propionylaminoanthrachinon wurden wie im obigen Versuch mit 0,13 g Ätzkali in 5 g Nitrobenzol auf 140° C erhitzt. Erhalten wurde ein Produkt, das sich aus Alkohol umkristallisieren ließ und den Schmelzpunkt von 172° C aufwies, was genau mit dem Schmelzpunkt des α -Propionylaminoanthrachinons übereinstimmt. Bei diesem Derivat erfolgt also unter den vorliegenden Umständen keine Verseifung und kein Ringschluß.

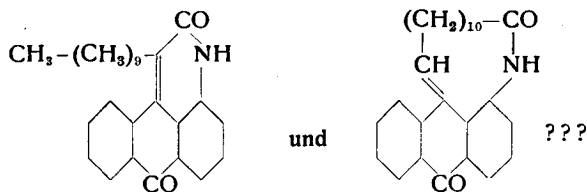
Versuch III.

Es wurde der Einfluß der obigen Versuchsbedingungen auf das α -Butyrylaminoanthrachinon untersucht. Es zeigte sich auch hier, daß keine Verseifung und kein Ringschluß eintritt.

Versuch IV.

Es wurde zu dem α -Laurylaminoanthrachinon übergegangen, also zu einem höheren Derivat, das, wenn ein Ringschluß über die entständige CH_3 -Gruppe des Acylrestes erfolgen würde, einen Sechszehnering ergeben sollte.

0,5 g davon wurden wie im obigen Versuch mit 0,13 g Ätzkali in Nitrobenzol auf 140° C erhitzt. Erhalten wurde eine Substanz, die in Schwefelsäure sehr wenig fluoreszierte, die aber nach Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt von 240—242° C hatte. Die Mikroanalyse zeigte, daß es sich um das freie α -Aminoanthrachinon handelte, d. h. daß eine Verseifung eingetreten war. Die schwache Fluoreszenz in Schwefelsäure könnte vielleicht durch Spuren von dem wahrscheinlicherweise entstandenen Sechser- oder Sechszehnering oder von beiden zusammen herrühren.



Versuch V.

Das Laurylderivat wurde statt mit Ätzkali mit Natriumamid in Nitrobenzol auch während zwei Stunden auf 140° C erhitzt. Erhalten wurde ein gleiches Produkt wie das bei Versuch IV, auch in Schwefelsäure schwach fluoreszierend.

Versuch VI.

0,5 g α -Laurylaminoanthrachinon wurden mit 1 g Kaliumacetat in 5 g Nitrobenzol 10 Stunden gekocht³⁾. Nach Erkalten wurde abgesaugt, zuerst mit heißem Wasser, dann mit lauwarmem Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von 129° C zeigte, daß keine Verseifung und kein Ringschluß stattgefunden hatte. Auch waren keine Spuren von Fluoreszenz in Schwefelsäure zu bemerken.

Diese und viele andere ähnliche Versuche zeigen, daß die niedrigen Acylderivate des α -Aminoanthrachinons außer dem Acetylderivat, unter dem oben erwähnten alkalischen Einfluß, keine Verseifung oder Ringschluß erleiden, wie das beim Acetylderivat der Fall ist. Bei den höheren Derivaten aber erfolgt unter diesen Bedingungen eine Verseifung und vielleicht auch eine spurenweise Ringbildung, die für ihre Fluoreszenz in Schwefelsäure verantwortlich ist.

³⁾ D. R. P. 209 033, Bayer & Co., Frdl. IX, 736.

III. TEIL

Untersuchung der färberischen Eigenschaften

A. Verküpbareit.

Als erste Eigenschaft wurde die Verküpbareit untersucht, welche eine erste Bedingung für die Brauchbarkeit eines Küpenfarbstoffes bildet. Folgende Tabelle zeigt die Verküpbareit einiger Glieder der acylierten α -Aminoanthrachinone. Die Verküpfung wurde mit Hydrosulfit in einem alkalischen Bade ausgeführt.

Derivat	Verküpfung		Farbe der Küpe
	kalt	warm	
Acetyl-	leicht	sehr leicht	purpurrot
Valeryl-	schwer	leicht	purpurrot
Caprinyl-	geht nicht	nicht leicht	purpurrot
Pentadecanoyl-	geht nicht	schwer	schwach rot
Nonadecanoyl-	geht nicht	sehr schwer	schwach rot

Das unacylierte α -Aminoanthrachinon selbst ist sehr leicht in der Kälte zu verküpen und hat ebenfalls eine purpurrote Küpe. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bewirkt die Acylierung eine Erschwerung der Verküpbareit, welche mit der Größe des Acylrestes zunimmt, bis zum letzten Nonadecanoylderivat, wo wir praktisch keine Verküpfung mehr erreichen können. Man wird sich fragen, ob diese Erschwerung der Verküpbareit durch die Acylierung der Aminogruppe ihren Grund in der Schwächung der Reaktionsfähigkeit, also der Reduzierbarkeit, hat, welche der Acylrest auf die Ketogruppen des Anthrachinonmoleküls ausübt, oder ob es sich um eine Löslichkeitsfrage handelt. Da aber die Löslichkeit im allgemeinen, wie wir früher erwähnten, mit der Acylierung und mit der Länge des Acylrestes zunimmt, liegt diese

Erschwerung der Verkübarkeit sehr wahrscheinlich in der Schwächung der Reaktionsfähigkeit, welche der Acylrest auf die Ketogruppen ausübt.

Die acylierten Derivate der Diaminoanthrachinone zeigen dieselbe Erschwerung der Verkübarkeit durch Acylieren, wie folgende Tabelle zeigt.

Derivat	Verküpfung		Farbe der Küpe
	kalt	warm	
1-4 Diacetyl-	leicht	sehr leicht	purpurrot
1-4 Dipelargonyl-	nicht mehr	sehr schwer	schwach rot
1-4 Dipalmityl-	—	nicht mehr	—
1-5 Diacetyl-	leicht	sehr leicht	purpurrot
1-5 Dipelargonyl-	nicht mehr	sehr schwer	schwach rot
1-5 Dipalmityl-	—	nicht mehr	—
2-3 Diacetyl-	leicht	sehr leicht	purpurrot
2-3 Dipelargonyl-	nicht mehr	fast nicht	schwach rot
2-3 Dipalmityl-	—	nicht mehr	—
2-6 Diacetyl-	leicht	sehr leicht	purpurrot
2-6 Dicapryl-	nicht mehr	fast nicht	schwach rot
2-6 Dipalmityl-	—	nicht mehr	—

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß bei diesen Derivaten der Diaminoanthrachinone die Erschwerung der Verkübarkeit stärker ist und namentlich bei kleineren Acylresten als bei den acylierten Derivaten der Monoanthrachinone auftritt. Das ist zu erwarten, da hier die Schwächung der Reaktionsfähigkeit der Ketogruppen von zwei Acylresten ausgeübt wird.

B. Aufziehvermögen.

Da die Acylierung, wie wir gerade gesehen haben, die Verkübarkeit stark schwächt, besonders bei den höheren Derivaten, können wir das Aufziehvermögen nur bei den niedrigen Derivaten, wo die Verküpfung leicht vor sich geht, untersuchen. Folgende Tabelle zeigt die Resultate, welche für einige Derivate der Mono- und Di-aminoanthrachinone erhalten worden sind.

Derivat	Aufziehen auf Baumwolle aus einer alkalischen Küpe	Farbe
α -Acetyl-	schwach aufziehend	gelb
α -Pelargonyl-	sehr schwach aufziehend	schwach gelblich
1-4 Diacetyl-	schwach aufziehend	schwach rot
1-5 Diacetyl-	schwach aufziehend	gelb
2-6 Diacetyl-	nicht mehr aufziehend	—

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Acetyl-derivate der Mono- und Di-aminoanthrachinone praktisch auf die Baumwolle nicht aufziehen. Es ist daraus zu schließen, daß das Aufziehvermögen seinen Grund in dem Acylrest hat, also in dem Ringsystem an der Aminogruppe der Aminoanthrachinone, wie es bei den Alcol-Farbstoffen der Fall ist, nicht aber in dem Acylrest, mag er auch zu lang sein können.

C. Verhalten gegen Acetatseide.

Die folgende Tabelle zeigt das Aufziehvermögen einiger unserer Derivate auf Acetatseide. Die Färbung wurde folgendermaßen ausgeführt:

Ein Teil des zu untersuchenden Derivates wurde mit fünf Teilen gepulverter Seife zerrieben und in etwas Wasser aufgeschlämmt. Die Färbung vollzieht sich bei 80° C während einer halben Stunde.

Derivat	Aufziehen auf Acetatseide	Farbe
α -Acetyl-	gut aufziehend	gelb
α -Palmityl-	sehr schwach aufziehend	gelb
1-4 Diacetyl-	schwach aufziehend	braun
1-4 Dipalmityl-	nicht mehr aufziehend	—
2-6 Diacetyl-	sehr schwach aufziehend	gelb
2-6 Dipalmityl-	nicht mehr aufziehend	—

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß das Adsorptionsvermögen auf Acetatseide mit der Größe des Moleküls abnimmt.

Zusammenfassung

1. Die Mengenverhältnisse der bei der Sulfuration von Äthylbenzylanilin bei milden Bedingungen entstehenden isomeren Monosulfosäuren wurden ermittelt.
2. Die Konstitution der als Hauptprodukt bei der Sulfuration von Äthylbenzylanilin erhaltenen Monosulfosäure wurde ermittelt.
3. Die Konstitution der als Hauptnebenprodukt bei der Sulfuration von Äthylbenzylanilin erhaltenen Monosulfosäure wurde ermittelt.
4. Aus α -Aminoanthrachinon wurde die homologe Reihe der N-Acyl-Derivate von C_1 bis C_{19} hergestellt, auch aus 1—5-, 1—4-, 2—3- und 2—6-Diaminoanthrachinon wurden je drei Glieder hergestellt.
5. Der Einfluß von Alkalien und alkalisch wirkenden Salzen auf die acylierten Derivate des α -Aminoanthrachinons wurde eingehend studiert.
6. Die färberischen Eigenschaften der hergestellten Acylderivate der Mono- und Diaminoanthrachinone wurden untersucht.

Curriculum vitae

Ich wurde am 13. April 1908 in Damietta (Ägypten) geboren. Die Primar- und Mittelschule besuchte ich in Kairo. Dann besuchte ich die Technische Hochschule in Giza, wo ich im Jahre 1931 das Diplom als Maschinen-Ingenieur erworben habe.

Während vier Jahren war ich als Regierungsingenieur in Ägypten tätig.

Im Jahre 1936 begann ich das Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nach sieben Semestern erhielt ich das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Hierauf hatte ich die Gelegenheit, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David diese Promotionsarbeit auszuführen.

Zürich, den 4. Juli 1940.

A. Bayoumi.