

356. G. Schüler: Ueber Dioxyanthracen aus der α -Anthrachinondisulfosäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Azoanthrolfarbstoffe¹⁾, sowie einer Abhandlung in Liebig's Annalen²⁾ hat Hr. Prof. Liebermann auf zwei neue Dioxyanthracene hingewiesen, die durch Umwandlung der beiden technischen Anthrachinondisulfosäuren dargestellt werden können. Die eine dieser Disulfosäuren, die sogenannte α -Säure, welche durch Verschmelzen mit Kali zum Flavopurpurin führt, habe ich einer Aufforderung des Hrn. Prof. Liebermann folgend in ihren Umwandlungsproducten genauer untersucht.

Das verarbeitete α -anthrachinondisulfosaure Natron stammte aus der Fabrik der HHrn. Gebr. Neuhaus in Elberfeld. Es war in Pastenform und enthielt neben dem Natronsalze der Disulfosäure noch nicht unbedeutliche Mengen monosulfosaures Salz und eine bedeutende Menge Natriumsulfat. Für die Gewinnung der Anthracendisulfosäure erwies es sich als practisch, die Trennung erst nach der Reduction vorzunehmen. Die Reduction wurde so ausgeführt, dass 500 g Paste, 320 g Zinkstaub und 1200 g käufliches, 10procentiges Ammoniak in einem geräumigen Glaskolben circa 3 Stunden im Wasserbade erhitzt wurden. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die anfangs dunkelrothe, stark schäumende Masse eine gelbe bis braungelbe Farbe annimmt. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist zufriedenstellend, sie beträgt bei Anwendung reiner Substanzen 82 pCt. der theoretischen.

Der Kolbeminhalt wird nach der Reaction mit wenig Wasser bis zur Verjagung des Ammoniaks gekocht und vom Zinkstaub abfiltrirt. Beim Erkalten fällt das monosulfosaure Natron in Folge seiner Schwerlöslichkeit fast rein heraus. Beim weiteren Eindampfen scheidet sich das anthracendisulfosaure Natron aus, das Natriumsulfat bleibt in der Mutterlage. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um das disulfosaure Salz fast rein zu erhalten.

Flavanthracendisulfosaures Natron³⁾, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2$. Gelblichgraue, körnige Kryställchen, in Wasser leicht löslich und namentlich in verdünnter Lösung intensiv blauviolette Fluorescenz zeigend. Bei 130⁰ getrocknet:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Na | 11.6 | 12.0 pCt. |

1) Diese Berichte XV, 510.

2) Ann. Chem. Pharm. 212, 55.

3) Die Bezeichnung erscheint zur Unterscheidung von den Isomeren zweckmassig.

Flavanthracendisulfosaures Baryum, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$. Aus der Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum gefällt. Weisses, krystallinisches Pulver, das beim Trocknen gelb wird. Bei 130° getrocknet ergab es:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Ba | 28.6 | 28.9 pCt. |

Das anthracendisulfosaure Natron liefert gelblichweisse Niederschläge mit Blei- und Silbersalzen; mit Thalliumsulfat entstehen grosse, weisse, stark glänzende Blättchen.

Anthrolsulfosaures Natron, $C_{14}H_8(OH)SO_3Na$. Anthracendisulfosaures Natron wird mit der drei- bis vierfachen Menge Kali so lange geschmolzen, bis die dickflüssige, stark schäumende Schmelze dünnflüssig geworden ist. Die rothbraune Masse wird nach dem Erkalten mit Salzsäure zersetzt, die grüngrauen Flocken abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und auf Porcellan getrocknet. Zur Entfernung von entstandenem Dioxyanthracen schüttelt man das Product mit kaltem Alkohol und erhält so das anthrolsulfosaure Natron als gelbes Pulver, das durch Umkrystallisiren aus Wasser schön krystallinisch wird. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich mit gelbgrüner Fluorescenz; in saurer Lösung fluorescirt es bläulich. Mit Salzen des Baryums, Magnesiums, Calciums, Thalliums, Bleis, Kupfers und Eisens giebt es schwer lösliche Niederschläge.

Anthrolsulfosaures Baryum, $[C_{14}H_8(OH)SO_3]_2Ba$. Durch Fällen des Natronsalzes mit Chlorbaryum erhalten, bildet gelbe, stark metallglänzende Blättchen, deren Glanz sich beim Trocknen auf 140° verliert. Einmal fiel es in Nadeln aus. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt es sich.

| | Gefunden | | Berechnet |
|----|----------|------|-----------|
| Ba | 18.9 | 19.0 | 20.0 pCt. |

Die Analyse zeigt, dass die erhaltene Substanz noch nicht rein war, dasselbe Resultat ergab auch die Schwefelbestimmung.

Flavol ¹⁾ (Dioxyanthracen), $C_{14}H_8(OH)_2$. Um das Dioxyanthracen zu erhalten, verschmilzt man das anthracendisulfosaure Natron mit der 4—5fachen Menge Kali bei möglichst hoher Temperatur so lange, bis die intensive Schwärzung der Masse und ein eigenthümlicher Theergeruch die beginnende Zersetzung anzeigen. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure zersetzt und mit Wasser ausgekocht, um das noch vorhandene anthrolsulfosaure Natron zu entfernen. Unter Umständen ist es vortheilhafter, die Schmelztemperatur so zu regeln, dass

¹⁾ Dieser Name soll an die Abstammung der Substanz erinnern, entsprechend den Bezeichnungen Rufol, Chrysazol.

noch etwas mehr Anthrolsulfosäure unzersetzt bleibt, aber auch reineres Flavol entsteht. Die durch Säuren hervorgebrachte Fällung liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist und in diesen Lösungen stark blau fluorescirt. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und sehr schöner grüner Fluorescenz, die an Intensität der des Fluoresceins kaum nachsteht, aber beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft verschwindet. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 260—270°, konnte jedoch wegen starker Schwärzung der Substanz nicht genau beobachtet werden. Sie hat grosse Neigung zu verharzen, besonders bei Gegenwart von Alkali.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 79.11 | 80.00 pCt. |
| H | 5.20 | 4.76 » |
| O | — | 15.24 » |

Diacetylflavol, $C_{14}H_8(O C_2H_3O)_2$. Durch Kochen von Flavol mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron dargestellt. Weisse, stark glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 254—255°.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 73.30 | 73.40 pCt. |
| H | 5.14 | 4.76 » |
| O | — | 21.84 » |

Flavoldiäthyläther, $C_{14}H_8(O C_2H_5)_2$. Wie das Anthrol nach den Beobachtungen von Liebermann und Hagen, verwandelt sich auch das Flavol beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure in den neutralen Aether. Die mit Wasser gefällte Verbindung wird in Alkali, in dem sie unlöslich ist ausgekocht, und das Produkt aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so hübsche, weisse Blättchen, vom Schmelzpunkt 229°. Diese Verbindung ist in Alkohol schwer löslich, leicht in kochendem, schwer in kaltem Eisessig mit sehr intensiver, blauer Fluorescenz löslich.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 81.95 | 81.20 pCt. |
| H | 7.03 | 6.77 » |
| O | — | 12.03 » |

Das in vorstehendem beschriebene Dioxyanthracen ist in seinen Eigenschaften den Isomeren, Rufol¹⁾ und Chryszazol²⁾, sehr ähnlich, es unterscheidet sich jedoch von ihnen durch die intensiv grüne Fluorescenz der alkalischen Lösung und durch die Schmelzpunkte der Diacetylverbindungen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1610.

²⁾ Diese Berichte XII, 182.

Es schmelzen nämlich:

| | |
|----------------------------|----------------------------|
| Diacetylflavol | bei 254—255 ^o , |
| Diacetylrufol | bei 197—199 ^o , |
| Diacetylchryszol | bei 184 ^o . |

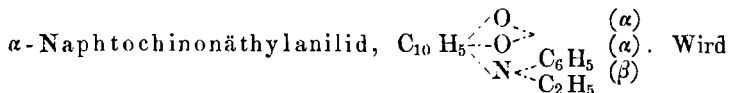
Das Flavol sowohl als die Anthrolsulfosäure zeigen ihren Phenolcharakter auch darin, dass sie mit Diazokörpern unter Bildung von Azofarbstoffen reagieren, und zwar liefert die Flavanthrolsulfosäure, in Folge der Anwesenheit der Sulfogruppe, mit Diazoxylollösung einen wasserlöslichen Farbstoff, während das Flavol sulfurirte Diazoverbindungen verlangt, um wasserlösliche Farbstoffe zu geben.

Berlin. Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule.

357. Leo Elsbach: Ueber α -Naphtochinonäthylanilid.

(Eingegangen am 3. August.)

Im Anschluss an meine Untersuchung »Ueber die Verbindungen des Naphtochinons mit Toluidin und Aethylanilin«¹⁾ habe ich mich mit der Darstellung des dem β -Naphtochinonäthylanilid entsprechenden α -Productes beschäftigt und erlaube mir die Ergebnisse dieser Arbeit mitzutheilen.



eine alkoholische Lösung von α -Naphtochinon mit Aethylanilin versetzt, so bleibt im Gegensatz zum β -Naphtochinon selbst bei anhaltendem Kochen das α -Naphtochinon intakt; ganz anders verhalten sich beide Körper, wenn man sie in Eisessig gegen einander in Reaction treten lässt. 2 Theile α -Naphtochinon, 5 Theile Eisessig und 3 Theile Aethylanilin werden in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt. Die schwach rothe Farbe gewinnt an Intensität, während das α -Naphtochinon vollständig in Lösung geht. Sobald die Masse die Siedetemperatur erreicht hat, nimmt sie einen violetten Farbenton an und es beginnt ein gelblichgrüner Körper sich krystallinisch auszuschcheiden. Die Reaction ist alsdann soweit eingeleitet, dass sie, wenn man das Kölbchen aus der Flamme nimmt, unter lebhaftem Aufkochen sich selbst beendet. Nach Vollendung derselben erscheint die Reactionsmasse fast erstarrt. Man fügt ihr etwas Alkohol zu, filtrirt von der unlöslichen Substanz

¹⁾ Diese Berichte XV, 685.