

315. K. Lagodzinski: Ueber 2. 3-Dioxyanthracen.

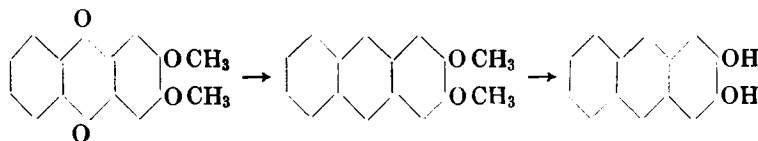
[V. Mittheilung über Anthrachinone.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Durch die vor Kurzem aufgefundene Synthese von Aethern der Oxyanthrachinone ist der Hystazarindimethyläther¹⁾ eine leicht zugängliche Substanz geworden. Behandelt man denselben mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak, so tritt eine blutrothe Färbung ein, welche mit fortschreitender Reduction der Ketongruppen stetig abnimmt und schliesslich in eine schwach gelbgrüne übergeht. Aus dem Reactionsproduct lässt sich, nach dem Entfernen des überschüssigen Ammoniaks, das 2. 3-Dimethoxyanthracen mittels Alkohol isoliren.

Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln ziemlich löslich. Aus hochsiedendem Lignoïn erhält man es in farblosen Blättchen, welche bei 203—204° schmelzen. Seinem Aussehen nach ähnelt der Körper sehr dem Anthracen; auch die alkoholische Lösung zeigt die charakteristische Anthracenfluorescenz.

Bei langsamem Erhitzen sublimirt er, wenn auch weniger leicht wie das Anthracen. Mit Pikrinsäure entsteht ein leichtlösliches, dunkelbraun gefärbtes Pikrat. Bei längerem Aufbewahren der Lösungen von 2. 3-Dimethoxyanthracen wird dasselbe höchst wahrscheinlich polymerisirt; sowohl die Löslichkeit wie der Schmelzpunkt weisen alsdann bedeutende Unterschiede auf. Die Reduction des Hystazarindimethyläthers zu Dimethoxyanthracen mittels verdünntem Ammoniak und Zinkstaub verläuft fast quantitativ.



Erhitzt man das Dimethoxyanthracen mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°, so werden die beiden Methoxygruppen verseift und es entsteht das freie 2. 3-Dioxyanthracen.

In Alkalien und Ammoniak löst sich dasselbe sehr leicht auf unter Bildung grünlich-gelb gefärbter Lösungen. Das Dioxyanthracen ist in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und Alkohol sehr leicht, in Lignoïn ziemlich leicht löslich.

Die Substanz zeigt nur geringe Neigung zum Krystallisiren; als bestes Lösungsmittel ist noch hochsiedendes Lignoïn zu empfehlen. Man erhält es daraus in Gestalt von undeutlichen Kryställchen, die nur sehr schwach gelb gefärbt sind. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht beobachten, da die Substanz, auf höhere Temperatur erhitzt,

¹⁾ K. Lagodzinski, diese Berichte 28, 118.

sich bräunt und schliesslich verkohlt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dioxyanthracen mit braunrother Färbung auf. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung geht die braunrothe Färbung in eine schmutzig-grüne und endlich in unreines Blau über, dabei tritt der Geruch nach Schwefligsäureanhydrid auf.

Um das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen festzustellen, wurde das Verhalten des Dioxyanthracens gegen Essigsäureanhydrid genauer untersucht. Erhitzt man dasselbe mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsauerm Natron, so entsteht ein Diacetylderivat. Gegen verdünnte Alkalilauge verhält sich das letztere indifferent; erst beim Kochen tritt langsam Verseifung der Acetylgruppen ein, wobei die oben erwähnte grüngelbe Lösung des Dioxyanthracens gebildet wird.

Das Diacetat krystallisirt aus Ligroin in kleinen, centrisch gruppirten, schwach gelb gefärbten Kryställchen, welche unscharf bei 155 bis 160° schmelzen. Dasselbe zeigt eine schwache Anthracenfluorescenz.

Oxydationsversuche des 2.3-Dioxyanthracens.

Von besonderem Interesse war die Oxydation des Dioxyanthracens. Da die 2.3-Anthracenderivate bisher vollkommen unbekannt geblieben sind, so bietet das neu dargestellte 2.3-Dioxyanthracen ein Mittel dar, um die Frage nach der Existenzfähigkeit des 2.3-Anthrachinons experimentell zu beantworten.

Uebergiesst man in Wasser fein vertheiltes Dioxyanthracen mit Eisenchlorid, so tritt selbst nach kurzem Kochen keine Aenderung ein; dasselbe Verhalten zeigt sich auch beim Behandeln mit Platinchlorid oder Goldchlorid. Verdünnte Salpetersäure ist in der Kälte ohne Wirkung; beim Kochen wird die Substanz zersetzt. Durch wässrige Chromsäure wird dieselbe sowohl in der Kälte, wie nach längerem Erwärmen nicht verändert. Alkalische Ferricyankaliumlösung fällt ein missfarbiges, unfassbares Product.

Aus diesen Versuchen ist zur Genüge ersichtlich, dass das 2.3-Dioxyanthracen gegen Oxydationsmittel ein sehr auffallendes Verhalten aufweist. Dasselbe zeigt einen ausgeprägten Diphenolcharakter, nicht aber die Eigenschaften eines Hydrochinons.

Sucht man den gefundenen Thatsachen eine theoretische Deutung zu geben, so ist sie höchst wahrscheinlich auf das Nichtvorhandensein von doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen in der Stellung 2.3 zurückzuführen.



Aus dieser Schlussfolgerung ergibt sich auch die Nichtexistenzfähigkeit des 2.3-Anthrachinons.

Von den vier theoretisch möglichen eigentlichen Chinonen des Anthracens bleibt schliesslich noch das 1.4-Anthrachinon unerforscht.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung wurde ich von Hrn. cand. G. Lorétan auf's Beste unterstützt. Ich spreche demselben auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Genf, Universitätslaboratorium.

316. P. Friedlaender: Ueber eine Reaction der
 α -Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Die oxydirende Wirkung der Nitrogruppe in aromatischen Verbindungen ist bekannt und wird in einer grossen Anzahl von Fällen praktisch angewandt, wie beispielsweise beim Nitrobenzolfuchsinprocess, bei der Skraup'schen Chinolinsynthese u. a. m. Weniger zahlreich sind die Reactionen, bei welchen die Nitrogruppe ihren Sauerstoff ganz oder theilweise auf Atome desselben Moleküls überträgt, wie es der Fall ist bei der Bildung von Dibromanthranilsäure aus *o*-Nitrotoluol und Brom, von Stilbenderivaten aus *p*-Nitrotoluol und *p*-Nitrotoluolsulfosäure bei Einwirkung von Alkalien, bei einigen Derivaten der *o*-Nitrozimmtsäure (z. B. Isatin aus *o*-Nitrophenylpropionsäure u. a.).

Eine ähnliche Reaction, die wegen ihres eigenthümlichen Verlaufes Beachtung verdient, zeigt die α -Nitro-3.8-naphtalindisulfosäure, welche beim Kochen mit conc. Natronlauge glatt in α -Nitroso- α -naphtol-3.8-disulfosäure übergeht, eine Erscheinung, die an die Umlagerung der Phenylhydroxylaminderivate erinnert. Bei den bisher untersuchten isomeren Nitronaphtalinsulfosäuren konnte eine analoge Umlagerung nicht beobachtet werden.

α -Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure entsteht beim Nitriren von 1.6-Naphtalindisulfosäure und kann in Folge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze in Alkalien oder Kochsalzlösungen leicht isolirt werden. Sie bildet das Ausgangsproduct für die technisch gewonnene α -Naphtol-3.8-disulfosäure (sogen. *s*-Säure).

Ihr neutrales Kaliumsalz ist in Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Kalilauge fast unlöslich und krystallisirt wasserfrei in kurzen gelben Nadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_5(NO_2)(SO_3K)_2$.

Analyse: Ber. Procente: K 19.07.

Gef. » » 18.78, 18.80.