

679. K. Lagodzinski: Ueber 1.2-Anthrahydrochinon und dessen Ueberführung in Alizarin.

[VI. Mittheilung über Anthrachinone.]

(Eingegangen am 16. Novbr. 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

In einer Reihe von vorläufigen Mittheilungen über die Anthrachinone¹⁾, welche sich aus einem der Seitenbenzolringe des Anthracens ableiten, habe ich die Darstellungsweise des 1.2-Anthrachinons nur kurz angedeutet. Ausgehend vom 2-Oxyanthracen erhielt ich unter besonderen Bedingungen das 1.2-Nitrosooxyanthracen, welches durch Reductionsmittel in 1.2-Amidooxyanthracen übergeht, das schliesslich durch Chromsäure in das von mir entdeckte 1.2-Anthrachinon überführbar ist.

Ich konnte nach diesem Verfahren damals nur sehr geringe Ausbeuten an dem neuen Anthrachinon erzielen. Wenn man berücksichtigt, dass das 2-Oxyanthracen ein ziemlich schwer zu beschaffendes Ausgangsmaterial bildet, so waren die Vorbedingungen für eine eingehende Untersuchung des interessanten und reactionsfähigen Anthrachinons sehr wenig einladend.

Ich habe mich vor einiger Zeit der Erforschung der Anthrachinone wiederum zugewandt und kann schon jetzt die erfreuliche Mittheilung machen, dass es mir gelungen ist, die Ausbeute an 1.2-Anthrachinon auf dem oben angedeuteten Wege erheblich zu vergrössern. Ich gedenke, eine genaue Beschreibung des Verfahrens, sowie der Eigenschaften des neuen Chinons binnen kurzem an einer anderen Stelle zu veröffentlichen, und möchte hier nur über das Reductionsproduct des 1.2-Anthrachinons — das 1.2-Anthrahydrochinon — berichten.

Aehnlich, wie das 1.2-Naphtochinon, lässt sich das 1.2-Anthrachinon sehr leicht durch saure Reductionsmittel in seine Hydroverbindung überführen. Suspendirt man das 1.2-Anthrachinon in Eisessig und trägt unter kräftigem Umschütteln und Kühlen Zinkstaub in kleinen Mengen ein, so geht das Chinon in Lösung. Die braun gefärbte Mischung wird auf dem Wasserbade noch kurze Zeit erwärmt, mit Wasser versetzt, aufgekocht und heiss filtrirt. Beim raschen Abkühlen krystallisirt das 1.2-Anthrahydrochinon in grüngelben Blättchen aus. Es schmilzt bei 131° unter Zersetzung. Die Analyse ergab mit der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ übereinstimmende Zahlen. Anstatt mittels Eisessig und Zinkstaubs lässt sich das 1.2-Anthrachinon auch mittels gasförmiger Schwefligsäure, ferner mittels Zinnchlorür und Salzsäure in das 1.2-Anthrachinon überführen.

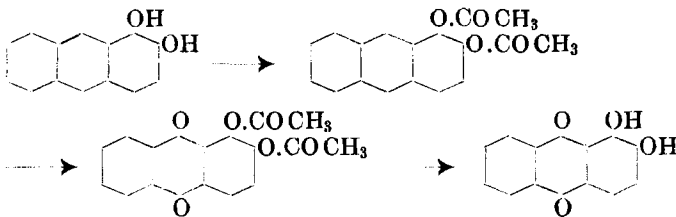
¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 1438 [1894]; 28, 116, 1422, 1427, 1533 [1895].

Das 1.2-Anthrahydrochinon ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Lösungen zeigen eine schwach grüne Fluorescenz und sind wenig beständig. Nach kurzer Zeit entstehen an der Oberfläche derselben braune, allmählich schwarz werdende Ueberzüge. Auf die Haut gebracht, bildet das 1.2-Anthrahydrochinon braune, sehr beständige Flecke, welche mit Chemikalien sich nicht beseitigen lassen.

Chromsäure und Eisenchlorid verwandeln das 1.2-Anthrahydrochinon in das orangegefärbte 1.2-Anthrachinon.

Gegen Alkalien ist es sehr unbeständig. Von Natronlauge wird es bei Luftzutritt mit dunkelkirschrother Farbe gelöst, welche momentan über schmutzigblau in schwarz übergeht.

Ein besonderes, theoretisches Interesse besitzt das neue 1.2-Anthrahydrochinon, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die beiden Hydroxylgruppen in demselben die sogenannte »Alizarinstellung« einnehmen. Es lag somit der Gedanke nahe, das 1.2-Anthrahydrochinon in Alizarin überzuführen. Es gelang mir auch in der That, das 1.2-Anthrahydrochinon auf folgendem Wege in das Alizarin überzuführen:



Essigsäureanhydrid verwandelt das 1.2-Anthrahydrochinon in das bei 145° schmelzende Diacetyl-1.2-dioxyanthracen. Die Analyse bestätigte die Formel C₁₈H₁₄O₄.

Behandelt man das Diacetyl-1.2-dioxyanthracen mit Essigchromsäuremischung, so entsteht glatt das bereits bekannte Diacetylalizarin. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man es in schönen, blassgelben Nadeln, die übereinstimmend mit der Angabe von Baeyer¹⁾ bei 184° schmelzen.

Alkalien verseifen dieses Diacetylalizarin sehr leicht, und man erhält die bekannten blauvioletten Lösungen des Alizarins. Durch Mineralsäuren wird aus diesen Lösungen das freie Alizarin ausgefällt, welches, auf dem bekannten Wege gereinigt, direct den richtigen Schmp. von 285—286° uncorr. zeigt.

¹⁾ Diese Berichte 9, 1232 [1876].

Eine eingehende Beschreibung der oben erwähnten Reactionen wird im Zusammenhange an einer anderen Stelle erfolgen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Warschau, Polytechnisches Institut Kaiser Nicolaus II. Laboratorium des Hrn. Prof. Hardin.

680. Walter L. Jennings: Ueber
die Constitution des Rosanilins und des Pararosanilins¹⁾.

(Eingegangen am 20. November 1903.)

Durch eine Mittheilung von A. v. Baeyer und Villiger²⁾ sehe ich mich veranlasst, die Resultate eines vor vier Jahren durchgeführten, aber noch nicht veröffentlichten Versuches, die Anhydride des Rosanilins und des Pararosanilins darzustellen, bekannt zu geben. Dieser Versuch ergab sich aus der Beobachtung, dass bei den Schmelzpunktsbestimmungen verschiedener reiner und fast farbloser Präparate dieser Basen, entgegen der gewöhnlichen Annahme, keine tiefgreifende Zersetzung stattfindet, sondern dass unter Schäumen und Bildung einer dunkelrothen, unlöslichen, amorphen, sich in verdünnter Salzsäure wieder lösenden Masse Wasser abgegeben wird.

Erwies sich diese Deutung der beim Schmelzen eintretenden Umwandlung als richtig, so war damit ein neuer schlagender Beweis für die chinoide Formel, welche E. Fischer und Jennings³⁾ für das Fuchsin und Parafuchsin aufgestellt haben, geliefert. In der That ist es mir gelungen, aus dem Rosanilin bzw. Pararosanilin durch vorsichtiges Erhitzen der reinen Basen in einem trocknen Wasserstoffstrom nicht weit über ihren Schmelzpunkt ein Molekül Wasser abzuspalten, wobei die farblosen, krystallinischen Basen in stark gefärbte, in Wasser unlösliche, amorphe Körper umgewandelt werden. Alle Versuche, diese Reactionsproducte krystallisirt zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Dass man jedoch wirklich die Anhydridbasen unter den Händen hat, beweisen nicht nur die Analysen, sondern auch die quantitative Umwandlung in die löslichen, chlorwasserstoffsäuren Salze, das Fuchsin bzw. Parafuchsin.

Schon im Jahre 1894 machten E. Fischer und Jennings einen noch nicht veröffentlichten Versuch, die chinoide Form des Pararosa-

¹⁾ Das Wesentlichste dieser Ergebnisse wurde am 22. November 1899 der »North Eastern Section of the American Chemical Society« in einem Vortrag über »The Constitution of Rosanilin Dyestuffs« mitgetheilt. Dieser Vortrag wird im »Journal of the American Chemical Society« (22, Seite 8 [Jan. 1900] der »Proceedings«) kurz erwähnt.

²⁾ Diese Berichte 36, 2774 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 26, 2221 [1893].