

0.1855 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.1543 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 745 mm).

C₈H₁₅NO₂. Ber. C 61.15, H 9.55, N 8.9.

Gef. » 61.39, » 9.55, » 8.8.

Das goldchlorwasserstoffsaurer Salz krystallisirte aus Wasser in kleinen Nadeln. Schmp. 178—179°.

0.1248 g Sbst.: 0.0498 g Au.

C₈H₁₅NO₂Cl₃Au. Ber. Au 39.71. Gef. Au 39.90.

Ich beabsichtige, die quartären Nitrile elektrolytisch zu reduzieren und die Synthese von Cholin und Neurin auf diese Weise durchzuführen.

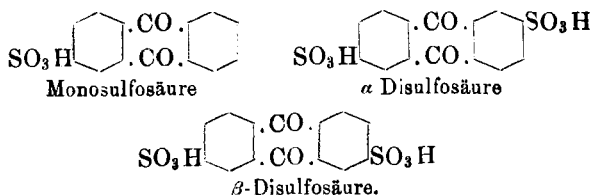
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

704. M. Iljinsky: Darstellung isomerer Sulfosäuren mittels Katalyse.

[Mitth. aus dem Laborat. der Alizarinfabrik von R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rhein.]

(Eingegangen am 25. November 1903.)

Die Einführung der Sulfogruppen in die organischen Verbindungen mittels directer Einwirkung von Schwefelsäure erfolgte bis jetzt in jedem gegebenen Falle nur in ganz bestimmten Stellungen. So war es bis jetzt z. B. unmöglich, durch directes Sulfiren von Anthrachinon zu anderen als in der *m*-Stellung substituirten Derivaten zu gelangen. Gnehm¹⁾ schreibt darüber: »Wird Anthrachinon mit Schwefelsäure sulfirt, so treten die SO₃H-Gruppen stets in Meta-stellung und nie in Orthostellung zu einer CO-Gruppe. Werden zwei SO₃H-Gruppen eingeführt, so vertheilen sie sich auf die beiden Kerne. Es können demnach die drei einzig möglichen Säuren, eine Monosulfosäure und zwei Disulfosäuren von folgender Constitution entstehen:



Orthosulfosäuren bilden sich nur durch Oxydation der Anthracensulfosäuren.«

¹⁾ Die Anthracenfarbstoffe (1897), S. 19.

„ Schon im Anfange des Jahres 1892 habe ich im Laboratorium der Alizarinfabrik Ludwig Rabeneck in Moskau die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass durch Zusatz von geringen Mengen von Quecksilber, oder Quecksilberverbindungen, der Sulfirungsprocess des Anthrachinons eigenthümlich abgelenkt wird. Die entstandenen Sulfosäuren wichen von den gewöhnlichen *m*-Anthrachinonsulfosäuren in ihren Eigenschaften derart ab, dass von einer Identität nicht die Rede sein konnte. Im Laufe weiterer Untersuchungen bin ich bald zu der Ueberzeugung gelangt, dass hier isomere, also *o*-Sulfosäuren des Anthrachinons vorliegen, welche Annahme später damit gerechtfertigt wurde, dass die nach dem Ersatz der Sulfogruppen durch Hydroxyl, beim Erhitzen der betreffenden Sulfosäuren mit Kalkmilch unter Druck, also ohne Sauerstoffzufuhr, daraus entstandenen Oxyanthrachinone im Stande waren dem Alizarinsaphirol ganz ähnliche blaue Farbstoffe zu liefern (1898). Die wissenschaftliche Untersuchung der neuen Anthrachinonsulfosäuren, sowie der daraus abgeleiteten Oxyanthrachinone, musste damals aus Mangel an Zeit unterbleiben und konnte erst in vollem Umfange in meiner jetzigen Stellung in der Alizarinfabrik von R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rhein, ausgeführt werden, wo diese Untersuchung Hand in Hand ging mit der erforderlichen Durcharbeitung für die Darstellung der neuen Körper im Grossen, weil die technische Bedeutung der Anthrachinon- α -Sulfosäuren, als Zwischenproducte zur Erzeugung werthvoller Farbstoffe, sofort erkannt war. Die Resultate dieser Untersuchungen bilden den Gegenstand verschiedener Patentanmeldungen der genannten Firma. Die inzwischen, am 15. October, erfolgte Auslegung der Patentanmeldung F. 17100 der Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co., sowie die vom 3. November datirte des amerikanischen Patentes 742910 von R. E. Schmidt, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., welche beiden Schriften die Darstellung von Anthrachinon- α -Sulfosäuren mit Hülfe von Quecksilber zum Gegenstand haben, zwingen mich, die von mir ganz unabhängig und vermuthlich viel früher gemachten Beobachtungen, betreffs Wahrung meiner wissenschaftlichen Priorität, jetzt schon an dieser Stelle zu veröffentlichen.

Bevor ich zu dem experimentellen Theil übergehe, sei es mir gestattet, einige allgemeine Betrachtungen aufzustellen. Das Quecksilber (bezw. seine Verbindungen) wird bereits längere Zeit als Sauerstoffüberträger mit Erfolg verwandt, u. a. bei Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und bei der Phtalsäurefabrication nach D. R.-P. 91202. Doch ist in diesen Fällen die Reaction im eigentlichen Sinne keine katalytische zu nennen, denn es werden dabei beträchtliche Mengen Quecksilber benöthigt. So beträgt z. B. bei der Phtalsäuredarstellung die im Beispiel I des obigen Patentes normirte Menge für 100 kg

Naphtalin 50 kg Quecksilbersulfat. Dass das Quecksilber im Stande ist die Uebertragung von Sulfogruppen, und zwar auf wirklich katalytischem Wege, zu bewerkstelligen, ist, meines Wissens, noch nicht beobachtet worden. Diese überraschende Thatsache wird wohl auf die eigenthümliche Fähigkeit des Quecksilbers, eigenartige, metallorganische Verbindungen zu bilden¹⁾, zurückzuführen sein. Ausser der Ablenkung charakterisirt sich die neue katalytische Sulfirungsart dadurch, dass der Eintritt der Sulfogruppen in Gegenwart von Quecksilber bedeutend leichter erfolgt. Die Reaction verläuft glatt, die Anthrachinonorthosulfosäuren entstehen in sehr ausgiebiger Weise. Analog dem Verlaufe der gewöhnlichen Anthrachinonsulfirungen gelingt es auch hier bei schwacher Einwirkung, zuerst die bis jetzt unbekannte Anthrachinon- α -monosulfosäure zu erhalten, bei stärkerem Angriffe geht dieselbe in ein Gemenge von 1.5- und 1.8-Disulfosäuren über. Die als Nebenproduct auftretenden Orthometasulfosäuren (z. B. die 1.7-Disulfosäure) sind wohl als weitere Sulfirungsstufen der sich in geringen Mengen zuerst bildenden Anthrachinon- β -monosulfosäure zu betrachten.

Die Beweisführung der α Stellung der Sulfogruppen der so erhaltenen Anthrachinonsulfosäuren ist von mir durch die Umwandlung derselben in die entsprechenden Oxyanthrachinone erbracht worden. Da die Abspaltung der Sulfogruppen der Anthrachinon- α -Sulfosäuren in alkalischer Schmelze nicht glatt verläuft, indem neben geringen Ausbeuten theilweise weitere Hydroxylierung nicht zu vermeiden ist, habe ich mich zu diesem Zweck statt Alkalis stets der Kalkmilch unter Druck bedient. Diese Operation, d. h. die sogen Kalkschmelze, ist einem sorgfältigen Studium unterworfen worden. Es wurden extra starke, zweckmässig eingerichtete Druckkessel construiert und die verschiedensten Bedingungen (denn die Kalkschmelzen einzelner Sulfosäuren verlaufen durchaus verschieden) genau ermittelt. Die Resultate dieser, als Grundlage für die technische Darstellung dienenden Arbeit bilden gleichfalls den Gegenstand mehrerer Patentanmeldungen der Firma R. Wedekind & Co.

Die einzelnen α -Oxyanthrachinone sind von mir als solche identificirt worden, indem neben der Feststellung der physikalischen Constanten auch die bereits bekannten Derivate dieser Körper dargestellt wurden, so Alizarinsaphirol, die *p*-Bromsubstitutionsproducte, nebst Ueberführung derselben in die blauen Farbstoffe durch Condensation mit aromatischen Aminen. Die definitive Reinigung der Oxyanthrachinone zur Erlangung constanter Schmelzpunkte, die Darstellung der

¹⁾ Otto Dimroth, diese Berichte 31, 2154 [1898]; 32, 758 [1899]; D. R.-P. 132660 (A. und L. Lumière); D. R.-P. A. 9370 (Actien-Gesell. für Anilin-Fabrication).

Acetylderivate etc., sowie die Ausführung der Elementaranalysen wurden nicht von mir persönlich, sondern im Auftrage der Firma R. Wedekind & Co. von anderer Seite ausgeführt.

Anthrachinon- α -monosulfosäure.

100 Theile Anthrachinon, 0,5 Theile Quecksilber, 110 Theile rauchende Schwefelsäure von 29 pCt. freiem Anhydrid werden auf 130° gebracht und bei dieser Temperatur 3 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen wird die flüssige Masse in ca. 800 Theile kaltes Wasser unter Rühren eingetragen, zerkocht und von dem unangegriffenen Anthrachinon befreit. In dem sulfurten Theil (ca. 70 pCt. des angewandten Anthrachinons) befindet sich als Hauptproduct die bis jetzt unbekannte Anthrachinon- α -monosulfosäure neben *ortho*- und *ortho-meta*-Disulfosäuren. Die neue Anthrachinon- α -monosulfosäure bildet eine Reihe schwer löslicher Salze; Blei-, Baryum- und Strontium-Salz sind in siedendem Wasser fast unlöslich. Das Calciumsalz ist in der Hitze ziemlich löslich und krystallisirt in der Kälte in kleinen Nadeln aus. Das Kaliumsalz ist in der Hitze schwer löslich, sehr schwer löslich in der Kälte. Die α -Monosulfosäure wird aus der Lösung am besten entweder als Calcium-, oder Kalium-Salz isolirt. Die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten, bei 160° getrockneten Calciumsalzes ergab:

Ber. S 10.42, Ca 6.51.
Gef. » 10.64, » 6.14.

Mit Kalkmilch unter Druck geht die Anthrachinon- α -monosulfosäure in das Erythroxyanthrachinon über. Dasselbe konnte als solches mit all' seinen Eigenschaften identificirt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz es constant bei 191—192°; die Elementaranalyse ergab:

Ber. C 75.00, H 3.57.
Gef. » 75.42, » 3.76.

Anthrachinon- α -disulfosäuren.

100 Theile Anthrachinon, 1 Theil Quecksilber, 200 Theile concentrirte Schwefelsäure von 40 pCt. freiem Anhydrid werden langsam auf 160° gebracht und bei dieser Temperatur 1 Stunde gehalten. Das ganze Anthrachinon ist dann in in Wasser lösliche Sulfosäuren übergeführt. Die erkaltete flüssige Masse wird unter Rühren in ca. 900 Theile kaltes Wasser gebracht. Die Lösung enthält dann in der Hauptmenge die 1.5-Disulfosäure. Daneben finden sich neben 1.8- auch in geringen Mengen die 1.7- und (wahrscheinlich) die 1.6-Disulfosäuren. Die Trennung der Sulfosäuren kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man neutralisirt z. B. das Ganze bei entsprechender Verdünnung mit

Kalk, befreit von ausgeschiedenem Gyps und trennt entweder die Calciumsalze selbst oder führt dieselben erst in die Alkalisalze über. Zuerst scheiden sich die Salze der 1.8-(γ)Disulfosäure aus. Die mittlere, grösste Fraction enthält die 1.5-(ρ)Disulfosäure. Durch Verschmelzen der entsprechenden Fractionen mit Kalkmilch resultiren die Oxyanthrachinone.

Chryszazin, aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz constant bei 193°. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. C 70.00, H 3.33.
Gef. » 70.36, » 3.54.

Anthrarufin, aus Eisessig umkrystallisirt, schmolz constant bei 277—278°. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. C 70.00, H 3.33.
Gef. » 69.95, » 3.58.

Die Ueberführung in das Diacetat ergab eine bei 243—244° schmelzende Verbindung.

Metabenzdioxyanthrachinon musste behufs Reinigung erst mit Baryhydrat ausgekocht, in Diacetat übergeführt, die Acetylgruppen mit methylalkoholischem Kali abgespalten und das regenerirte Dioxyanthrachinon aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt werden. Die so gereinigte Verbindung schmolz scharf bei 292—293°. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. C 70.00, H 3.33.
Gef. » 69.94, 70.17, » 3.50, 3.57.

Das Diacetat aus Eisessig, mehrmals umkrystallisirt, schmolz scharf bei 198—199. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. C 66.67, H 3.70.
Gef. » 66.85, 66.48, » 4.04, 3.89.

Ortho-Meta-Anthrachinonsulfosäuren.

Wie das Anthrachinon erfährt auch die Anthrachinon- β -monosulfosäure beim Sulfiren auf Zusatz von Quecksilber eine Ablenkung, indem anstatt der gewöhnlichen 2.6- und 2.7-Disulfosäuren in der Hauptmasse die 2.8-(1.7-) und wahrscheinlich 2.5-(1.6-)Disulfosäuren gebildet werden. Damit ist jedenfalls ein sehr bequemer Weg zur Darstellung von 1.7-Dioxyanthrachinon in beliebigen Mengen gegeben.

100 Theile Anthrachinon- β -monosulfosaures Natrium, 1.5 Theile Quecksilbersulfat, 150 Theile rauchende Schwefelsäure von 40 pCt. freiem Anhydrid werden langsam auf 100° erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Stunde gehalten. Die erkaltete syrupähnliche Masse wird in Wasser gelöst, mit Kreide neutralisirt und die von Gyps befreite Lösung eingedampft. Die gebildeten Sulfosalze sind in Wasser

äusserst leicht löslich, sie bleiben im gleichen Gewicht heissen Wassers noch in Lösung und bilden getrocknet eine hellgelbe, nicht hygroskopische Masse. Das Product besteht aus mindestens zwei verschiedenen Sulfosäuren. Nach dem Verschmelzen mit Kalkmilch entsteht, neben noch nicht näher untersuchten Oxysulfosäuren, ein Gemenge von Dioxyanthrachinonen, woraus das Metabenzdioxyanthrachinon-(1.7) auf die oben beschriebene Weise rein isolirt werden konnte.

Auch vom Anthrachinon direct kann man zu derselben leicht löslichen Sulfosäure in grösserer Menge gelangen, wenn man anstatt metall. Quecksilber Quecksilbersulfat anwendet (100 Theile Anthrachinon, 1 Theil Quecksilbersulfat, 200 Theile rauchende Schwefelsäure von 40 pCt., freiem Anhydrid, 1 Stunde 160°). Das Quecksilbersulfat wirkt anscheinend träger ein als das metall. Quecksilber, sodass die eigentliche Katalyse erst dann eintritt, nachdem das Anthrachinon bereits in die gewöhnliche β -Monosulfosäure übergeführt ist.

Die alten, gewöhnlichen, sogenannten α -(2.6-) und β -(2.7-) Anthrachinondisulfosäuren werden durch weitere Einwirkung von rauchender Schwefelsäure entweder nicht verändert, oder bei stärkerem Angriffe zum Theil zersetzt, indem der Anthrachinonkern gespalten wird. Auf Zusatz von Quecksilber sulfirt, lassen sich dieselben in neue unbekannte Anthrachinonsulfosäuren (wahrscheinlich Trisulfosäuren) überführen. Sie bilden eine Reihe in Wasser äusserst leicht löslicher Salze, welche, mit Kalkmilch unter Druck verschmolzen, in bis jetzt nicht näher untersuchte, die gebeizte Wolle schön violetroth färbende Oxyanthrachinonsulfosäuren übergehen.

Die Eigenthümlichkeit des Quecksilbers, die Ablenkung des Sulfirungsganges zu bewirken, erstreckt sich nicht allein auf das Anthrachinon bezw. die Anthrachinonsulfosäuren, sondern bleibt auch im Falle von Oxyanthrachinonen erhalten. Es mögen hier zwei typische Beispiele angeführt werden.

100 Theile Alizarin, 2 Theile Quecksilbersulfat, 500 Theile rauchende Schwefelsäure von 20 pCt. freiem Anhydrid werden langsam bis auf 115° erwärmt und darauf so lange gehalten, bis das Product wasserlöslich geworden ist. Die gebildete Alizarinsulfosäure ist von der sonst unter gleichen Umständen ohne Zusatz von Quecksilbersulfat erhaltenen verschieden. Führt man nämlich die neue Alizarinsulfosäure durch Ersetzen der Sulfogruppe durch Chlor in das Chlorderivat über, so erhält man ein von dem im D. R. P. 77179 beschriebenen Chloralizarin verschiedenes Product. Die Chlorbestimmung ergibt zwar die auf Monochloralizarin deutenden Zahlen, der Körper färbt aber die gebeizten Stoffe nicht an.

100 Theile Anthraflavinsäure, 10 Theile Quecksilber, 500 Theile rauchende Schwefelsäure von 40 pCt. freiem Anhydrid werden lang-

sam auf 120° gebracht. Die gesammte Anthraflavinsäure ist dann in wasserlösliche Form übergeführt. Die gebildete Sulfosäure bildet ein in überschüssiger Natronlauge leicht lösliches Natriumsalz. Diese Eigenschaft unterscheidet sie scharf von der ohne Zusatz von Quecksilber dargestellten Anthraflavinsulfosäure, deren Natriumsalz selbst in geringem Ueberschusse von Natronlauge unlöslich ist.

Die weiteren wissenschaftlichen Resultate dieser Arbeit beabsichtige ich später zu veröffentlichen.

Uerdingen a. Rhein, den 21. November 1903.

705. Alb. Vesterberg: Reten aus Abiëtinsäure.

(Eingegangen am 24. November 1903.)

Der Kohlenwasserstoff Reten, $C_{18}H_{18}$, findet sich bekanntlich theils in einigen fossilen Coniferenharzen aus Torf- und Braunkohlenlagern, theils wird er bei trockner Destillation von Nadelhölzern gebildet und kann daher aus Nadelholztheer gewonnen werden. Schon Kraus, wie später Fritsche, vermutheten daher genetische Beziehungen zwischen dem Reten und den Coniferenharzen; Letzterer suchte jedoch vergebens, Reten aus Colophonium durch trockne Destillation und Ueberhitzung der Dämpfe darzustellen¹⁾.

Für einen Zusammenhang zwischen Reten und Colophonium sprach indessen ein Versuch von Kelbe²⁾. Derselbe erhitzte die hochsiedenden Producte der trocknen Destillation des Colophoniums, das sogen. Harzöl, mit Schwefel auf etwa 200° , wobei sich grosse Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid entwickelten. Aus dem Rückstande erhielt Kelbe bei hoher Temperatur ein krystallinisch erstarrendes Destillat, das nach Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol perlmutterglänzende Blätter vom Schmp. $94-95^{\circ}$ ergab. Obgleich Kelbe keine Analyse dieser Substanz mittheilt, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie Reten gewesen ist. Nach Kelbe soll man dieselbe Substanz auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Harzöl erhalten. Eigentümlich ist jedoch, dass sie sich nicht unverändert destilliren liess, sondern dabei in einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86° überging, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirte

¹⁾ Wie schon Fritsche und Ekstrand angedeutet haben, ist es nicht unmöglich, obgleich auch nicht bewiesen, dass Pelletier und Walters sogenanntes Metanaphthalin, welches dieselben aus Harzöl vom Sdp. $280-350^{\circ}$ isolirt haben, hauptsächlich aus Reten bestanden hat.

²⁾ Diese Berichte 11, 2174 [1878].