

#### 457. Gustav Heller: Färbung und beizenziehende Eigenschaften der Anthrachinon-Derivate. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium für Angew. Chemie  
von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß der Carboxylgruppe bei Anthrachinon-Derivaten zwar in Verbindung mit einem Hydroxyl farbvertiefende und lackbildende Eigenschaften zukommen, daß aber die Carbonsäure-Derivate als solche diese Funktionen nicht besitzen und ihre alkalischen Lösungen keinen Farbumschlag zeigen.

Eine Ausnahme bilden nach den Literaturangaben die Salze der Anthrachinon-2.3-dicarbonssäure, sowie die der 1.3- und 1.4-Säure, die rötlich sein sollen<sup>2)</sup>. Bei einer Nachprüfung zeigte sich aber, daß die alkalischen Lösungen der Substanzen in reinem Zustande vollständig farblos sind. (Die gleichen Verhältnisse dürften auch bei den Anthrachinon-dicarbonssäuren vorliegen, welche Carboxyl in beiden Kernen enthalten.)

Dementsprechend ist auch bei den Verbindungen von einer eigentlichen Beizwirkung kaum zu reden, doch läßt sich deutlich konstatieren, daß einzelne Metallhydroxyde Substanz fixiert haben und eine geringe, wegen der Farblosigkeit oder sehr schwachen Färbung allerdings kaum hervortretende Zustandsänderung erfahren haben. So kann man bei der Färbung der Anthrachinon-1.4-dicarbonssäure auf konzentrierten Scheurer-Metallbeizstreifen konstatieren, daß Uran- und Kupferstreifen schwach sichtbar sind, während sie bei der 2.3-Säure ausgelöscht erscheinen; andererseits ist hier der Cadmiumstreifen schwach sichtbar, bei der 1.4-Säure dagegen nicht.

#### Experimenteller Teil.

(Mit Erich Grünthal.)

#### *o*-Xyloyl-*o*-benzoesäure<sup>3)</sup>.

Nach den neueren Erfahrungen<sup>4)</sup> gestaltete sich die Darstellung folgendermaßen: Angewendet wurden 100 g *o*-Xylol, 25 g Phthalsäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 3639 [1908].

<sup>2)</sup> Elbs und Eurich, Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 8 [1890].

<sup>3)</sup> F. Meyer, diese Berichte 15, 637 [1882]; Elbs und Eurich, loc. cit.; Limpricht, Ann. d. Chem. 812, 100; Willgerodt und Maffezzoli, Journ. f. prakt. Chem. [2] 82, 207. Die Schmelzpunkte dieser und der übrigen hier beschriebenen Substanzen sind in den früheren Angaben durchgängig zu niedrig.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 19, 669 [1906]; diese Berichte 41, 3627 [1908].

anhydrid, 50 g Aluminiumchlorid; die Reaktion wurde in dem beschriebenen Apparate ausgeführt und allmählich bis 75° und bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung erwärmt. Ausbeute theoretisch. Die Reinigung erfolgte über das krystallisierende Ammoniumsalz. Die Säure, aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 167°. (F. Meyer 161.5°.)

### 2.3-Dimethyl-anthrachinon.

Die Kondensation erfolgt am besten durch Lösen der *o*-Xyloyl-*o*-benzoesäure in der achtfachen Menge Schwefelsäure mit 20% Schwefelsäureanhydrid-Gehalt und zweistündiges Erhitzen auf dem Dampfbade. Beim Eingießen der blutroten Schmelze in Wasser fällt das Dimethyl-anthrachinon in fast farblosen Flocken aus; es wird mit verdünnter Natronlauge verrührt, aus Xylol krystallisiert und schmilzt bei 205—206°. (Elbs und Eurich 183°, Limpricht 200°). Ausbeute 75—80% der Theorie.

### Anthrachinon-2.3-dicarbonensäure.

Darstellung nach Elbs und Eurich. Das Rohprodukt löste sich in Soda mit rötlicher Farbe; aus Eisessig krystallisierten schwach gelbe Nadeln, deren alkalische Lösung farblos war. Die Verbindung ist in Natriumacetatlösung und in Alkohol leicht löslich, schwer in heißem Toluol, Essigäther und Aceton; sie war bei 340° noch nicht geschmolzen.

0.1746 g Sbst.: 0.4137 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 54.86, H 2.70.  
Gef. > 64.62, > 2.71.

### 1.4-Dimethyl-anthrachinon.

Die zugrunde liegende 1.4-Xyloyl-*o*-benzoesäure<sup>1)</sup> war in der beschriebenen Art aus Kahlbaumschem *p*-Xylol zwar krystallisiert, aber nicht in reiner Form erhältlich und zeigte trotz wiederholten Umkrystallisierens keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Möglicherweise ist dies auf eine in manchen Fällen beobachtete zersplitternde Wirkung des Aluminiumchlorids zurückzuführen, die mit einer Wanderung der Methylgruppen verbunden ist.

Dagegen ist beim 1.4-Dimethyl-anthrachinon, welches durch dieselbe Art der Kondensation mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, die Trennung leicht ausführbar, da beim Umkrystallisieren aus Benzol die Verunreinigungen sich zuerst absondern. Nach dem

<sup>1)</sup> F. Meyer, diese Berichte 15, 638 [1882]; Elbs und Eurich, Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 27 [1890].

Eindampfen scheidet sich dann die Substanz aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren rein vom Schmp. 140—141° erhalten wurde. (Elbs und Eurich 118—119°.) Sie ist in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich und färbt sich beim Stehen am Licht allmählich dunkel.

0.1552 g Sbst.: 0.4613 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.35, H 5.08.

Gef. » 81.06, » 5.12.

#### Anthrachinon-1.4-dicarbonssäure.

Die Oxydation erfolgte wie oben. Der Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade unter wiederholtem Wasserzusatz eingedampft. Das Rohprodukt löste sich in Alkali ziemlich intensiv rot, die reine Substanz dagegen farblos; sie wird erhalten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei sich sehr feine, schwach gelbe Plättchen bilden, die in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Amylalkohol, schwer in Eisessig und Aceton löslich sind und bei 300° noch nicht schmelzen.

0.1600 g Sbst.: 0.3789 g CO<sub>2</sub>, 0.0389 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 64.86, H 2.70.

Gef. » 64.58, » 2.70.

### 458. Gustav Heller: Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe. III.

[Mitt. aus dem Laboratorium für Angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

Wie früher<sup>1)</sup> gezeigt wurde, läßt sich der Nachweis führen, daß bei der Reduktion von Nitroverbindungen zunächst zwei Atome Wasserstoff angelagert werden unter Bildung der Dihydroxylamingruppe. In dieser Form ließ sich allerdings das primäre Reaktionsprodukt nicht fassen, sondern nur als Doppelmolekül mit der Hydroxylaminverbindung. Da in vielen Fällen bei vorsichtiger Reduktion, z. B. mit Zinkstaub und Essigsäure, als primäres Produkt Azoxyverbindungen erhalten werden, muß man annehmen, daß die Verbindungstendenz, welche die Nitroso- und die Hydroxylamingruppe zum Azoxykörper vereinigt, auch schon bei der Dihydroxylamingruppe besteht, nur wird immer sofort Wasser abgespalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2339 [1906]; 41, 373 [1908].