

Zusammenfassung.

1. Die Dissoziation von Hexamethylen und Methyl-hexamethylen in Wasserstoff und Benzol resp. Toluol wird von Palladium (auch Platin) **enorm** stark katalytisch beeinflusst.

2. Diese Dehydrogenisations-Katalyse beginnt schon bei 170° und erreicht ihr Maximum gegen 300°.

3. Bei tieferer Temperatur und in einer Wasserstoffatmosphäre ruft dasselbe Palladium die umgekehrte Reaktion — leichte und rasche Hydrogenisation des Benzols — hervor.

4. Der Gleichgewichtszustand bei der Hydrogenisation scheint gegen 200° zu liegen.

5. Palladium ist ein spezifischer Dehydrogenisations-Katalysator nur für Cyclohexan-Kohlenwasserstoffe.

Bei der Fortsetzung der Versuche möchte ich mir auf einige Zeit die ungestörte Bearbeitung des Gebiets in der angegebenen Richtung — Dehydrogenisations-Katalyse mittels der Metalle der Palladium- und Platingruppe — vorbehalten.

**414. Fritz Ullmann und Ernst Knecht:
Über Anthrachinon-thioxanthone¹⁾.**

[Mitteilung aus dem Tech.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit hat F. Ullmann in Gemeinschaft mit P. Ochsner²⁾ und M. Sone³⁾ gezeigt, daß die Anthrachinon-acridone Küpenfarbstoffe sind. So färbt das vom β -Amino-anthrachinon sich ableitende 1.2-Anthrachinon-acridon, Baumwolle in orangen Tönen an, während die isomere 2.1-Verbindung ein blautichiges Rot liefert. Führt man in diese Verbindung einen weiteren Acridonrest ein, so entsteht das violette, sich vom 1.5-Diamino-anthrachinon ableitende Anthrachinon-diacridon⁴⁾. Wir haben in der nachfolgenden Arbeit die Wirkung untersucht, welche durch den Ersatz der —NH-Gruppe in den Anthrachinon-acridonen durch —S— auf die Farbe hervorgerufen wird. Es sollten also mit anderen Worten die Anthrachinon-acridone mit den Anthrachinon-thioxanthonen verglichen werden, die sich zu

¹⁾ Vorl. Mitteilung B. 43, 539 [1910]. ²⁾ A. 381, 1 [1911]

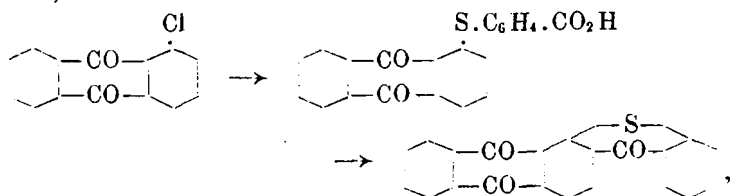
³⁾ A. 380, 336 [1911].

⁴⁾ Indanthrenviolett RN extra der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

einander wie Indigo und Thioindigo verhalten. Hierbei wurde festgestellt, daß die Einführung von $-S-$ an Stelle der $-NH-$ Gruppe durchwegs eine Verschiebung der Nuance nach Gelb hervorruft.

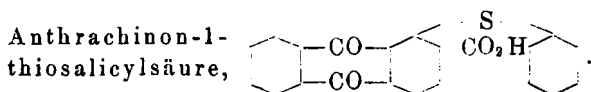
Dem roten Anthrachinon-2.1-acridon entspricht ein oranges Anthrachinon-2.1-thioxanthon¹⁾, und der isomeren orangen 1.2-Acridon-Verbindung entspricht das gelbe Thioxanthon-Derivat.

Was die Herstellung dieser schön kristallisierenden Verbindungen anbetrifft, so werden zuerst durch Umsetzung der betreffenden Chlor-Derivate mit Thiosalicylsäure die Anthrachinon-thiosalicylsäuren hergestellt und diese dann in Anthrachinon-thioxanthone,



verwandelt. Für die letztere Reaktion erwies sich *p*-Toluolsulfochlorid oder Phosphorpentachlorid als sehr geeignetes Kondensationsmittel.

Experimenteller Teil.



Die Gewinnung dieser Säure erfolgt am zweckmäßigsten unter Verwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel.

Ein Gemisch von 9.7 g α -Chlor-anthrachinon²⁾, 6.2 g Thiosalicylsäure, 5.5 g wasserfreier Pottasche und 100 g Amylalkohol wird rückfließend im Ölbad auf 145–150° erwärmt. Unter Schäumen tritt alsbald Lösung ein, die Masse färbt sich erst gelb, dann orange, und nach einigen Stunden beginnt das Kondensationsprodukt, sich in orangen Krusten auszuschcheiden, die durch häufiges Schütteln von den Wänden des Kolbens abgelöst werden. Nach Ablauf von 6–7 Stunden wird der Amylalkohol mit Dampf abgeblasen, die zurückbleibende orangerote Lösung durch Filtration von Spuren α -Chlor-anthrachinon getrennt und mit Salzsäure die Anthrachinon-thiosalicylsäure in

¹⁾ Hr. Urményi hat das entsprechende Anthrachinon-xanthon hergestellt, das gelb gefärbt ist und dessen Leukoverbindung keinerlei Affinität zur Faser besitzt.

²⁾ A. 381, 2 [1911].

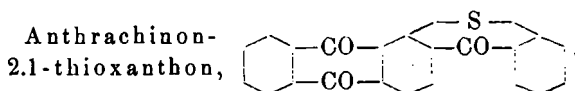
orange gelben Flocken ausgefällt, die durch Erwärmen krystallinisch werden. Die Ausbeute beträgt 14.4 g, d. s. 96% der Theorie. Die Säure schmilzt bei 248–250° und ist für die weiteren Umsetzungen rein genug. Durch Krystallisation aus Alkohol entstehen orange gelbe Tafeln, die bei 261° (korr.) schmelzen.

0.1683 g Sbst.: 0.4309 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 0.0969 g BaSO₄.

C₂₁H₁₂O₄S (360). Ber. C 70.00, H 3.33, S 8.88.

Gef. » 69.82, » 3.49, » 8.68.

Die Säure ist gut löslich in der Siedehitze in Amylalkohol, Alkohol und Eisessig, schwer in Toluol, leicht in Pyridin und Nitrobenzol mit oranger Farbe.



Bei den Versuchen, aus obiger Säure durch Abspaltung von Wasser mittels Schwefelsäure Anthrachinon-thioxanthon zu erhalten, bekamen wir unbefriedigende Ausbeuten, da ein großer Teil sulliert wurde. Zinkchlorid lieferte zwar 60% an alkaliunlöslicher Substanz, aber die besten Ausbeuten wurden unter Verwendung von Phosphor-pentachlorid erzielt.

2 g Anthrachinon-thiosalicylsäure, 30 g frisch destilliertes Nitrobenzol und 1.2 g Phosphor-pentachlorid werden in einem mit kurzem Steigrohr versehenen Kölbchen erwärmt, wobei unter Entwicklung von Salzsäure Lösung eintritt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden entweicht zuerst Phosphoroxychlorid, das eventuell durch einen absteigenden Kühler kondensiert wird, dann findet die Abspaltung von Salzsäure statt, und nach kurzer Zeit ist die Kondensation beendet. Der Kolbeninhalt erstarrt alsbald zu einer Krystallmasse, die aus orangeroten, glänzenden Blättchen besteht. Diese werden unter Benutzung eines Leinwandfilters und schwach wirkender Saugpumpe abfiltriert und mit siedendem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 1.85 g, d. s. 98% der Theorie. Das Produkt schmilzt bei 346° (korr.) und ist völlig rein.

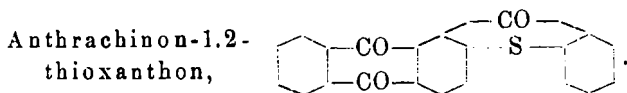
0.1053 g Sbst.: 0.2338 g CO₂, 0.0298 g H₂O.

C₂₁H₁₀O₃S (342). Ber. C 73.68, H 2.92.

Gef. » 73.50, » 3.16.

Das Anthrachinon-thioxanthon ist in Alkohol, Äther und Benzol unlöslich, wird dagegen von Nitrobenzol und Anilin in der Siedehitze aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot gefärbt. Beim Verküpen mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht

eine blaue Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in ein leuchtendes Orange übergehen.



Als Ausgangsmaterial für vorstehende Verbindung dient β -Chloranthrachinon, das von Rée¹⁾ aus der Chlorbenzoyl-*o*-benzoesäure gewonnen wurde. Zweckmäßiger wird aber diese Substanz nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 205 195 aus dem technischen anthrachinon- β -sulfosauren Natrium und Chlor hergestellt. Die Umsetzung erfolgt genau nach der bei der α -Verbindung²⁾ angegebenen Methode, jedoch bedeutend langsamer. Nach Ablauf von 5 Stunden bildeten sich aus 40 g Natriumsalz 21.7 g β -Chlor-anthrachinon, und aus der Mutterlauge konnten 8 g reines Ausgangsmaterial regeneriert werden. Das β -Chlor-anthrachinon schmilzt nach dem Umlösen aus Benzol bei 210° (korr.), ist in der Siedehitze schwer löslich in Alkohol, leicht in Toluol und Eisessig. Es ist zum Unterschied von der gelben α -Verbindung nur ganz schwach gelblich gefärbt.

0.1554 g Sbst.: 0.0929 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2Cl$ (242.5). Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 14.78.

Die Umsetzung von β -Chloranthrachinon mit Thiosalicylsäure erfolgt genau nach dem beim α -Derivat angegebenen Verfahren, jedoch geht die Kondensation hier schwieriger vor sich, und selbst nach 8-stündiger Reaktionsdauer bleibt ein Teil des β -Chloranthrachinons unverändert. Die Rohausbeute beträgt 77 % der Theorie und erhöht sich unter Berücksichtigung des unveränderten Ausgangsmaterials auf 90 %. Den Schmelzpunkt der aus Amylalkohol umgelösten Anthrachinon-2-thiosalicylsäure³⁾ fanden wir jetzt bei 278° (korr.). Sie bildet orangegelbe Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Sie ist in der Siedehitze sehr schwer in Alkohol, schwer in Eisessig und leicht in Amylalkohol löslich.

0.1544 g Sbst.: 0.3956 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . — 0.1037 g Sbst.: 0.0667 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{12}O_4S$ (360). Ber. C 70.00, H 3.33, S 8.88.

Gef. » 69.87, » 3.52, » 8.83.

Auch diese Säure läßt sich mit Schwefelsäure nicht in glatter Weise zum Anthrachinon-thioxanthon kondensieren. Recht gut gelingt dies aber mit Toluolsulfochlorid.

¹⁾ A. 233, 240 [1886]. ²⁾ A. 381, 2 [1911].

³⁾ In der vorläufigen Mitteilung (B. 43, 539 [1910]) ist er zu 271° (unkorr.) angegeben.

Ein Gemisch von 2 g Anthrachinon-thiosalicylsäure und 7 g *p*-Toluolsulfochlorid werden unter Rühren langsam auf 200° erhitzt und 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die braunrote Schmelze wird hierauf mit Alkohol heiß verdünnt und einige Zeit damit unter Rückfluß erhitzt. Hierbei scheidet sich das Anthrachinon-thioxanthon in kleinen, gelben Nadeln aus. Sie schmelzen bei 278° (korr.), und der Schmelzpunkt ändert sich beim Umlösen aus Pyridin nicht. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit weinroter Farbe; sie ist unlöslich in Alkohol, wird in der Siedehitze von Pyridin leicht, sehr schwer von Eisessig und Toluol mit gelber Farbe gelöst.

Fügt man zur hellgelben Lösung von 1 g Anthrachinon-thioxanthon in 30 ccm siedendem Pyridin 0.4 g einer technischen Hydrazinhydrat-Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit rot und es scheidet sich sofort das Anthrachinon-1.2-thioxanthon-azin¹⁾ (0.8 g) aus. Dieses wird heiß abfiltriert, erst mit siedendem Pyridin, dann mit Alkohol gewaschen und ein Teil davon für die Analyse nochmals aus der 50-fachen Menge siedendem Anilin umkristallisiert.

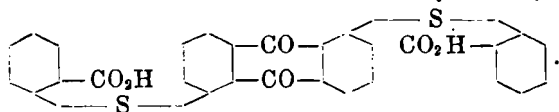
0.1277 g Subst.: 0.3478 g CO₂, 0.0359 g H₂O.

C₂₁H₁₀ON₂S (338). Ber. C 74.55, H 2.96.

Gef. > 74.27, > 3.12.

Das Azin bildet gelbe, glänzende, in Alkohol unlösliche Blättchen. Es wird sehr schwer von Eisessig mit gelber Farbe aufgenommen, fügt man aber etwas starke Salzsäure hinzu, so erfolgt die Lösung sehr leicht, die Flüssigkeit färbt sich orange und fluoresciert dann stark grün. Siedendes Nitrobenzol und Anilin lösen leicht mit orangegelber Farbe. Die weinrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure erscheint im auffallenden Licht stark violett gefärbt.

Anthrachinon-1.5-bis-thiosalicylsäure,



Als Ausgangsmaterial dient das 1.5-Dichlor-anthrachinon, das aus der leicht zugänglichen 1.5-Anthrachinon-disulfosäure²⁾ hergestellt wird. Unter Benutzung des für die Gewinnung von α -Chlor-anthrachinon angegebenen Apparates³⁾ wird eine Lösung von 5 g 1.5-anthrachinondisulfosäurem Kalium in 150 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure mit einer Lösung von 10 g Natriumchlorat in Reaktion

¹⁾ Formel siehe vorläufige Mitteilung B. 43, 539 [1910].

²⁾ B. 36, 4194 [1903]; 37, 66 [1904]. ³⁾ A. 381, 2 [1911].

gebracht. Hierbei scheiden sich innerhalb 2 Stunden 3 g, d. s. 91% der Theorie, annähernd reines 1.5-Dichlor-anthrachinon aus. Das Rohprodukt schmilzt bei 250° und nach dem Umlösen aus Toluol bei 251° (korr.). Es bildet citronengelbe Nadeln, die sehr schwer in Alkohol, leicht in Toluol in der Siedehitze löslich sind.

0.1935 g Sbst.: 0.1999 g AgCl.

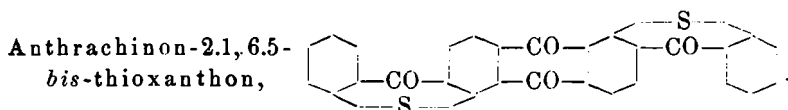
$C_{14}H_6O_2Cl_2$ (277). Ber. Cl 25.63. Gef. Cl 25.54.

Für die außerordentlich glatt verlaufende Kondensation werden 2.8 g 1.5-Dichloranthrachinon, 3.8 g Thiosalicylsäure, 3.5 g Pottasche und 30 ccm Amylalkohol im Ölbade rückfließend auf 150° erwärmt, wobei sich die Masse rot färbt und völlige Lösung eintritt. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des orangeroten Kaliumsalzes der Anthrachinon-*bis*-thiosalicylsäure, und nach 7 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Salz wird heiß abgesaugt, mit etwas Amylalkohol gewaschen, in Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die neue Säure in orangen Flocken ausgefällt, die beim Erwärmen kristallinische Struktur annehmen. Die Ausbeute beträgt 5 g, d. s. 97% der Theorie. Die Säure schmilzt bei 346° und nach dem Umlösen aus der 75-fachen Menge siedenden Nitrobenzols bei 349° (korr.). Sie kristallisiert in ziegelroten Nadelchen, ist in der Siedehitze so gut wie unlöslich in Benzol und Toluol, außerordentlich schwer in Amylalkohol und Eisessig und gut in Nitrobenzol und Anilin mit orangegelber Farbe. Alkalien lösen mit orangeroter und konzentrierte Schwefelsäure mit trüber, bordeauxroter Farbe.

0.1359 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.2098 g Sbst.: 0.1950 g BaSO₄.

$C_{28}H_{16}O_6S_2$ (512). Ber. C 65.62, H 3.12, N 12.50.

Gef. > 65.42, > 3.40, > 12.76.



Die Kondensation vorstehender Säure zum Thioxanthonderivat lieferte unter Verwendung von Schwefelsäure unbefriedigende Ausbeuten. Benutzt man dagegen Toluolsulfochlorid oder Phosphorpentachlorid, so erhält man den Farbstoff direkt in reiner Form und mit einer Ausbeute von 90% der Theorie.

1 g fein gepulverte Anthrachinon-*bis*-thiosalicylsäure wird mit 7 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol und 2.2 g *p*-Toluolsulfochlorid unter häufigem Schütteln zum Sieden erhitzt. Unter Entwicklung von Salzsäure tritt Lösung ein, und alsbald scheidet sich aus der orange-

roten Flüssigkeit das Anthrachinon-*bis*-thioxanthon in ziegelroten, glänzenden Blättchen aus, welche die Masse breiartig erfüllen. Nach dem Verdünnen mit etwas Nitrobenzol werden die Krystalle heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt (0.83 g) gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1228 g Stbst.: 0.3170 g CO₂, 0.0308 g H₂O.

C₂₈H₁₂O₄S₂ (476). Ber. C 70.59, H 2.52.

Gef. » 70.40, » 2.78.

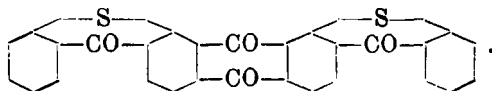
Bei der Kondensation der Anthrachinon-*bis*-thiosalicylsäure (5.1 g) mittelst 4 g Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von 50 g Nitrobenzol bilden sich 4.3 g Thioxanthonderivat.

0.1640 g Stbst.: 0.1630 g BaSO₄.

C₂₈H₁₂O₄S₂ (476). Ber. S 13.44. Gef. S 13.64.

Das Anthrachinon-*bis*-thioxanthon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Phenol und Nitrobenzol, so gut wie unlöslich und schmilzt bei 360° noch nicht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist weinrot gefärbt. Aus der blauvioletten Küpe wird Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen rot werden.

Anthrachinon-2,1, 7,8-
bis-thioxanthon,



Das als Ausgangsmaterial dienende, aus der 1,8-Anthrachinon-disulfosäure hergestellte, in gelben Nadeln krystallisierende 1,8-Dichlor-anthrachinon schmilzt bei 202°, ist sehr schwer in Alkohol, leicht in siedendem Toluol löslich.

0.1692 g Stbst.: 0.1739 g AgCl.

C₁₄H₆O₂Cl₂ (277). Ber. Cl 25.63. Gef. Cl 25.42.

Die durch Kondensation mit Thiosalicylsäure daraus gewonnene Anthrachinon-1,8-*bis*-thiosalicylsäure bildet orangerote Krystalle, die bei 279° (korr.) schmelzen, in der Siedehitze schwer in Amylalkohol, leicht in Nitrobenzol und Anilin löslich sind.

0.1693 g Stbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0487 g H₂O.

C₂₈H₁₆O₆S₂ (512). Ber. C 65.62, H 3.12.

Gef. » 65.47, » 3.19.

Für die Kondensation werden 2 g Säure mit 4.8 g *p*-Toluolsulfchlorid und 8 g Nitrobenzol so lange zum Sieden erhitzt, bis die anfangs klare, orange Lösung sich in einen Krystallbrei verwandelt, was nach kurzer Zeit der Fall ist. Hierauf wird die Masse mit 20 ccm Alkohol verdünnt, heiß abgesaugt und der Rückstand 1.7 g (90 % d. Th.) aus siedendem Anilin umkrystallisiert.

0.1437 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₂₉H₁₂O₄S₂ (476). Ber. C 70.59, H 2.52.

Gef. » 70.45, » 2.69.

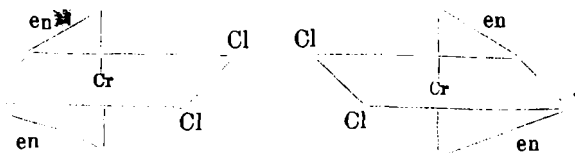
Das Anthrachinon-*bis*-thioxanthon bildet bordeauxrote, glänzende Nadeln. Es ist unlöslich in der Siedehitze in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Amylalkohol, wird von Anilin und Nitrobenzol gut gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure wird violettrot gefärbt. Aus der blauen Küpe wird Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen in ein blaustichiges Rot übergehen.

415. A. Werner:

Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. I.

(Eingegangen am 18. Oktober 1911.)

Da die Koordinationsverbindungen des Chroms große Analogie mit denjenigen des Kobalts zeigen, so lag es nach Auffindung der optisch aktiven Kobaltverbindungen nahe, auch die Spaltung von Chromverbindungen in Spiegelbildisomere zu versuchen. Die beim Chrom untersuchten Verbindungsreihen, welche Spiegelbildisomerie zeigen können, sind allerdings noch nicht zahlreich, und die Zahl der Reihen, welche sich für diese Versuche eignen, ist deshalb vorderhand eine recht beschränkte. Eine dieser Verbindungsreihen hat sich aber doch in die optischen Antipoden zerlegen lassen, nämlich die zuerst von P. Pfeiffer dargestellte 1,2-Dichlor-diäthylendiamin-chromi-Reihe: [Cl₂Cren₂]_X. Den komplexen Radikalen der beiden optisch entgegengesetzt aktiven Reihen kommen folgende Konfigurationsformeln zu:



Es liegt theoretisch somit derselbe Fall vor, wie bei den vor kurzem beschriebenen¹⁾ 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Salzen, d. h. Molekülasymmetrie I. Für die Spaltungsversuche mußte berücksichtigt werden, daß die 1,2-Dichlor-diäthylendiamin-chromi-Salze in wäßriger Lösung recht unbeständig sind, weil sie sehr

¹⁾ B. 44, 2445 [1911].