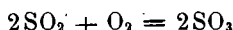
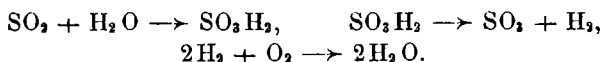


gezeigt habe, daß Sauerstoff für die Verwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäureanhydrid an sich nicht notwendig ist, liegt es nahe, auch den Kontaktprozeß nicht als eigentliche Oxydation, sondern als Dehydrierung aufzufassen und die Rolle des Sauerstoffs darin zu sehen, daß er den abgespaltenen Wasserstoff sofort verbrennt und als Wasser, das als zweiter Katalysator — ähnlich der salpetrigen Säure im Bleikammerprozeß — wirkt, dem Schwefeldioxyd immer wieder zuzuführen. Im Sinne dieser Auffassung würde das bisherige Reaktionsschema:



ersetzt durch die folgenden Gleichungen:



Ich bin damit beschäftigt, die Anwendbarkeit dieser Dehydrierungstheorie an einer Reihe anderer Beispiele zu prüfen.

92. Fritz Ullmann und Wassily Minajeff: Über die Einwirkung von Kupfer auf Chlor-anthrachinone.

(18. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers)

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Bei dem Versuch, 1-Chlor-anthrachinon mit Acetessigester bei Gegenwart von Kaliumacetat und Spuren von Naturkupfer umzusetzen, entstanden Anthrachinon und Kaliumchlorid. Die weitere Untersuchung zeigte, daß der Acetessigester bei der Reaktion keinen Anteil nahm, daß dagegen bei Abwesenheit von Kupfer oder Kupfersalzen keinerlei Umsetzung erfolgte.

Das isomere 2-Chlor-anthrachinon dagegen, blieb bei der gleichen Behandlung völlig unverändert, während aus dem 1.2.3.4-Tetrachlor-anthrachinon das von Kircher¹⁾, sowie von F. Ullmann und G. Billig²⁾ untersuchte 2.3-Dichlor-anthrachinon entstand.

Im experimentellen Teil³⁾ beschreiben wir die Anwendung dieser Methode zur Gewinnung von 1-Methyl-anthrachinon aus dem

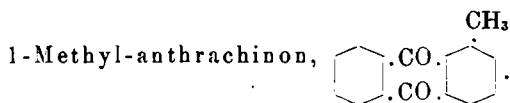
¹⁾ A. 238, 348 [1887]. ²⁾ A. 381, 27 [1911].

³⁾ Bis jetzt ist es uns nicht möglich, den Reaktionsvorgang an Hand einer Gleichung zu erläutern; Hr. Chakravarti ist aber noch mit der weiteren Untersuchung beschäftigt.

nach der Methode von G. Heller und K. Schülke¹⁾ sehr leicht herstellbaren 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon.

Läßt man aber im Gegensatz zu dieser Methode äquimolekulare Mengen Naturkupfer bei Abwesenheit von Kaliumacetat auf 1-Chlor-anthrachinone einwirken, so bilden sich die entsprechenden Anthrachinone nur in geringer Menge, während als Hauptprodukt 1.1'-Dianthrachinonyle in vorzüglicher Ausbeute entstehen. Das 2-Chloranthrachinon tritt unter den gleichen Bedingungen auch hier nicht in Reaktion, unterscheidet sich also scharf vom 2-Jod-anthrachinon, das R. Scholl und K. Holdermann²⁾ mit Naturkupfer in 2.2'-Dianthrachinonyl überführen konnten.

Experimenteller Teil.



2.6 g 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon, 1.2 g Kaliumacetat, 0.07 g Naturkupfer C und 10 ccm Nitrobenzol wurden in einem mit kurzem Kühlrohr versehenen Kolben rückfließend zum Sieden erhitzt. Die Masse färbte sich alsbald braun, Essigsäure entwich durch das Steigrohr, und nach Ablauf einer Stunde wurde das Nitrobenzol mit Dampf abgeblasen. Der dunkelgefärbte krystallinische Rückstand wurde mit Essigsäure ausgekocht, das braune Filtrat mit ca. 0.5 g Chromsäure versetzt und auf 40 ccm eingedampft. Auf Zusatz von Wasser schied sich das 1-Methylanthrachinon in gelben, bei 170—171° schmelzenden Nadeln aus (1.75 g, d. s. 77.7% der Theorie), und aus der Mutterlauge konnten noch 0.1 g gewonnen werden, die nach dem Behandeln mit Ammoniak schon bei 160—162° schmolzen

Die nach dieser Methode gewonnene Hauptmenge ist direkt rein. Ihr Schmelzpunkt steigt nach dem Umlösen aus Eisessig-Alkohol nur auf 171—172°. Zu den von O. Fischer und Sapper³⁾ angegebenen Eigenschaften möchten wir noch hinzufügen, daß die Substanz in Äther schwer und in Eisessig leicht löslich ist.

0.1333 g Subst.: 0.3956 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₂ (222). Ber. C 81.08, H 4.50.

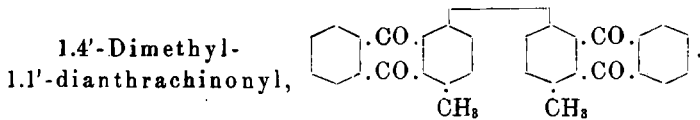
Gef. > 80.94, > 4.66.

Der nach dem Behandeln des rohen Methylanthrachinons mit Eisessig hinterbleibende braune Rückstand wog nach dem Auskochen

¹⁾ B. 41, 4635 [1908]. ²⁾ B. 44, 1089 [1911].

³⁾ J. pr. [2] 83, 204 [1911].

mit verdünnter Salpetersäure 0.2 g. Beim Verreiben mit Pyridin ging ein Teil mit brauner Farbe leicht in Lösung, während 0.06 g Dimethyl-dianthrachinonyl zurückblieben.



2.6 g 1-Chlor-4-methyl-anthrachinon, 1.2 g Naturkupfer C und 6 ccm wasserfreies Nitrobenzol, wurden während 2 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das gebildete Dimethyl-dianthrachinonyl in braungelben, glänzenden Nadelchen aus, die nach dem Verdünnen der braunen Masse mit Benzol abgesaugt, mit Benzol gewaschen und mit verdünnter Salpetersäure erwärmt wurden. Es hinterblieben 1.55 g, d. s. 70% der Theorie. Aus der Lauge konnten 0.75 g α -Methyl-anthrachinon isoliert werden, das noch eine gewisse Menge Ausgangsmaterial enthält. Das Rohprodukt schmolz bei 384° und nach dem Umlösen aus siedendem Pyridin bei 385—386°. Die Substanz krystallisiert in kleinen, rhombischen Tafeln von gelber Farbe. Sie ist in Alkohol, Eisessig und Benzol unlöslich, wird in der Siedehitze leicht vom Nitrobenzol und schwer von Pyridin aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird orange gefärbt, auf Zusatz von Naturkupfer färbt sich die Flüssigkeit schön violett, wobei nach der von R. Scholl und J. Mansfeld¹⁾ aufgefundenen schönen Reaktion Dimethyl-helianthron entsteht.

0.1405 g Sbst.: 0.4194 g CO₂, 0.0566 g H₂O.

C₃₀H₁₈O₄ (442). Ber. C 81.45, H 4.07.

Gef. > 81.41, > 4.48.

1.1'-Dianthrachinonyl.

Diese Substanz wurde von R. Scholl und J. Mansfeld²⁾ aus 1-Jod-anthrachinon und Kupfer hergestellt¹⁾, wobei die Ausbeute 20% betrug. Bei Verwendung des leicht zugänglichen α -Chlor-anthrachinons³⁾ dagegen wurden Ausbeuten von 77% der Theorie erzielt. Diese Herstellungsweise dürfte wohl für die Gewinnung dieser Verbindung die geeignetste sein.

4.8 g α -Chlor-anthrachinon wurden mit 12 ccm Nitrobenzol erwärmt, durch Aufkochen Spuren von Feuchtigkeit entfernt, 2.6 g Naturkupfer hinzugefügt und rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach kurzer

¹⁾ B. 43, 1734 [1910].

²⁾ B. 43, 1739 [1910].

³⁾ A. 381, 3 [1911].

Zeit begann das gebildete Dianthrachinonyl sich in gelben, kleinen Prismen auszuscheiden, und nach Ablauf von 3 Stunden wurde die Masse mit Benzol verdünnt, filtriert und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Das so gewonnene Produkt (3.12 g, das sind 75% der Theorie) ist völlig rein und gab folgende Zahlen:

0.1542 g Sbst.: 0.4577 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₄ (414). Ber. C 81.16, H 3.38.

Gef. » 80.95, » 3.65.

Eine etwas höhere Ausbeute wurde erzielt, als die beiden Komponenten ohne Nitrobenzol auf 290—300° während einer Stunde unter Rühren erhitzt wurden; die Schmelze wurde erst mit Toluol, dann mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und der braune Rückstand (3.46 g) mit wenig Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, wodurch er grobkristallinisch und hellgelb wurde. Es hinterblieben 3.2 g, das sind 77% der Theorie an reinem Dianthrachinonyl, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Auf dem Maquenneschen Block schmilzt das Produkt bei 435° unkorrr.¹⁾.

¹⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung von R. Scholl schmilzt die von ihm seinerzeit hergestellte Substanz bei 426—427° korr. und nicht bei 340°, wie früher angegeben. Unser Dianthrachinonyl zeigte, im gleichen Bade beobachtet, einen um 3° höheren Schmelzpunkt.