

Inzwischen ist ein Verfahren gefunden und ausgearbeitet worden, das gestattet, Harnsäure in einer Operation, auch in größeren Mengen, direkt und bequem in Alloxan überzuführen. Darüber soll in anderem Zusammenhange an anderer Stelle berichtet werden.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

67. O. Fischer und H. Rebsamen: Eigentümliches Verhalten des 1.4-Chlor-methyl-anthrachinons gegen starke Salpetersäure. Bildung von 1.2-Dioxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinon.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Januar 1914.)

Gelegentlich der Arbeiten O. Fischers mit Sapper und Ziegler¹⁾ über α -Methyl-anthracen wurde die Beobachtung gemacht, daß 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon beim Behandeln mit starker Salpetersäure neben andren Produkten einen chlorfreien Nitro-oxykörper liefert, der ein Beizenfarbstoff ist von ähnlichen Färbungen wie β -Nitro-alizarin. Die eigentümliche Bildung dieser Substanz ist nun von uns etwas eingehender untersucht worden.

20 g 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon vom Schmp. 164° wurden mit 160 g chlorfreier Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 nach und nach unter Umschütteln übergossen. Es tritt alsbald unter lebhaftem Erwärmen eine heftige Reaktion ein, wobei Ströme von Stickoxydgasen neben Chlorgas entweichen. Dabei ist es zweckmäßig, die Reaktion durch Kühlen mit Wasser etwas zu mäßigen. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Hauptreaktion vorüber. Es wird nun noch einige Male kurze Zeit zur Vervollständigung der Umsetzung auf 60–70° erwärmt, indem man vor jedesmaliger Aufwärmung die tiefdunkelbraunrote Lösung sich beruhigen läßt. Durch Eingießen in Wasser erhält man einen orangefarbigen, flockigen Niederschlag, der nach gutem Auswaschen und Trocknen auf Ton mit siedendem Eisessig aufgenommen wurde. Aus der tiefroten, erkalteten Lösung schieden sich voluminöse, rote, flache Nadeln oder Blätter ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 217–218° schmolzen. Die Ausbeute an der reinen, metallisch glänzenden, roten Substanz betrug ca. 5 g.

¹⁾ J. pr. [2] 88, 201 [1911]; 86, 289 [1912].

Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Holzgeist, schwer in kaltem Eisessig und ist im reinen Zustande chlorfrei. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbgrüne Reaktion, ähnlich der des Hystazarins. Die fein gepulverte Substanz löst sich langsam mit blauvioletter Farbe in verdünnten Alkalien rasch beim gelinden Erwärmen oder auf Zusatz von Alkohol. Die letztere Lösung ist ein reines Blau. In verdünnter Sodalösung ist der Körper kalt fast unlöslich, in der Hitze jedoch blaulöslich, scheidet sich aber beim Abkühlen als Natriumsalz in dunkelblauschwarzen Flocken fast quantitativ wieder ab. Bemerkenswert ist die Unbeständigkeit der blauen Lösungen in Kali- oder Natronlauge, denn diese werden nach längerem Stehen langsam, dagegen rasch durch Erhitzen rotviolett, dann schmutzigrot und verblassen nach und nach. Die blaue Lösung des Nitrooxykörpers in verdünnter Kalilauge scheidet auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge das Kaliumsalz in dunkelblauviolettten Nadeln ab. In kalter, konzentrierter, reiner Schwefelsäure löst sich die Substanz nur langsam mit roter Farbe, beim Erwärmen eosinartig werdend, setzt man Borsäure zu, so wird die Lösung in Schwefelsäure feurigrot mit gelber Fluorescenz. Versetzt man die verdünnte, blaue Lösung in Natronlauge mit Barytwasser, so fällt ein schwer lösliches, lichtblaues Bariumsalz aus.

Da die Ausbeute an dem Nitrooxykörper recht mangelhaft ist, wurde die Eisessig-Mutterlauge desselben nach verschiedenen Methoden verarbeitet, ohne daß viel dabei herauskam. Versetzte man sie z. B. mit Wasser und Kochsalz, so schied sich eine amorphe, gelbrote Masse ab, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig noch etwa $\frac{1}{2}$ g der roten Krystalle vom Schmp. 218° ergab, während der größte Teil aus harzigen, chlorhaltigen Körpern bestand, aus denen mit Benzol etwas Ausgangsmaterial ausgezogen wurde.

Die rote Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0.1530 g Sbst.: 0.3367 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.1468 g Sbst.: 6.4 ccm N (20° , 740 mm). — 0.1510 g Sbst.: 6.6 ccm N (20° , 740 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_6$. Ber. C 60.2, H 3.0, N 4.7.

Gef. » 60.0, » 3.1, » 4.86, 4.88.

Diese Zusammensetzung entspricht einem Nitro-dioxy-methyl-anthrachinon. Zur Aufklärung der Konstitution wurde 1 g des Nitrokörpers mit 20 g Salpetersäure (1.4) und 40 g Wasser am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Dabei löst sich zunächst die Substanz mit roter Farbe, die aber allmählich heller wird, bis sie zuletzt in Hellgelb umschlägt. Dann ließ man erkalten und gewann so schwach gelbliche Nadeln, die nach nochmaligem Krystallisieren aus heißem Wasser farblos wurden und bei 212° schmolzen. Die

Nadeln gaben beim Erhitzen ein Sublimat von langen, zarten Nadeln, die bei 128—129° schmolzen und sich als Phthalsäure-anhydrid durch die Fluorescein-Reaktion erkennen ließen. Damit war bewiesen, daß sich sämtliche Substituenten (CH₃, NO₂, OH) in demselben Benzolkern des Methyl-anthrachinons befinden müssen.

Diacetylverbindung. 1 Tl. des roten Körpers wurde mit 20 Tln. Acetanhydrid bis zur völligen Lösung erhitzt, dann setzte man 2 Tropfen anhydridhaltige Schwefelsäure zu, wobei die anfangs rote Farbe der Lösung sofort in Rotgelb umschlug. Darauf kochte man noch etwa 15 Minuten, bis sich die nunmehr braungelbe Farbe der Lösung nicht mehr änderte, goß in Wasser, worauf man nach gutem Umrühren einen krystallinischen, braungelben Niederschlag erhielt. Der braungelbe Körper wurde zunächst aus wenig Eisessig krystallisiert, später zur Reinigung in wenig Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroin zur Abscheidung gebracht. So gewann man schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 188°, die vielfach ährenförmig ausgebildet waren.

0.1420 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.2078 g Sbst.: 6.8 ccm N (16°, 743 mm).

C₁₉H₁₃NO₈. Ber. C 59.5, H 3.4, N 3.6.

Gef. » 59.39, » 3.55, » 3.7.

Die Berechnung für eine Monacetylverbindung gibt übrigens fast dieselben Zahlen. Fügt man zur in Wasser suspendierten Substanz einen Tropfen Kalilauge, so ändert sich zunächst nichts, aber beim längeren Schütteln wird die Masse nach und nach durch Verseifen bläulich, beim Erwärmen rasch blau. Gegen Soda ist die Acetylverbindung viel beständiger. Versuche, die Diacetylverbindung in Eisessig- oder Eisessig-Acetanhydrid-Lösung mit Chromsäure zu oxydieren, um die Methylgruppe in Carboxyl überzuführen, gelangen vorläufig nicht. Die Chromlösung wurde zwar schön grün, jedoch wurde ein großer Teil des Ausgangsmaterials auch bei Zusatz des 2—3-fachen der berechneten Menge an Chromsäure wiedergewonnen. Eine Carbonsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Interessant ist es ferner, daß die Acylierung des roten Körpers mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat nur sehr wenig an reiner Diacetylverbindung liefert. Kocht man nämlich die Masse, so tritt alsbald eine totale Zersetzung ein: es entwickelt sich salpetrige Säure, und die Substanz wird sogar teilweise verharzt und verkohlt, so daß man meinen könnte, es liege gar kein Nitrokörper vor, sondern ein Salpetrigsäure-Ester. Jedenfalls ist das fragliche Nitro-dioxy-methyl-anthrachinon sehr labil, wie auch sein Verhalten gegen Alkalien zeigt. Nicht minder labil ist auch die Nitrogruppe gegenüber energischen Reduktionsmitteln. So wurde z. B. gefunden, daß bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub in der Siedehitze neben unverändertem Ausgangsmaterial unter andrem auch ein vollkommen stickstofffreier Oxykörper entstand, der aus der Benzollösung des Reaktionsgemisches mit Petroläther zuerst ausfiel und

aus orangefarbenen, sternförmigen Krystallen bestand, die bei ca. 120° schmolzen. Die Lösungen in Benzol oder Petroläther fluorescieren schön blau. Diese Substanz löste sich in sehr verdünnter Natronlauge in der Kälte zunächst gelb, wurde dann bald rot und beim Erhitzen rotviolett. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich kalt gelb, wird in der Wärme orangefarben und bei längerer Dauer der Erwärmung schwach violett.

0.1378 g Sbst.: 0.3526 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1491 g Sbst.: 0.3820 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.7, H 5.4.
Gef. » 69.8, 69.9, » 5.3, 5.7.

Es liegt also hier vielleicht ein Tetrahydro-dioxy-methyl-anthrachinon vor.

Dagegen gelang es, mit Hilfe von Zinnchlorür in schwach alkalischer Lösung das 1.2-Dioxy-amino-methyl-anthrachinon unschwer zu gewinnen.

3 g pulverisiertes Nitro-dioxy-methyl-anthrachinon wurden in 150 ccm Wasser suspendiert auf dem Wasserbade erhitzt und nach und nach mit einer Auflösung von 20 g Zinnchlorür in 160 ccm 10-prozentiger Kalilauge und 60 ccm Wasser versetzt. Die blaue Farbe wird bald violett, um nach längerem Erwärmen (Zufügen von etwas Alkohol der besseren Löslichkeit wegen ist nützlich) in Fuchsinrot überzugehen. Man filtriert heiß ab, kocht noch den Rückstand mit 2-prozentiger Kalilauge im Dampfstrom aus, solange noch fuchsinrote Substanz in Lösung geht und fällt die vereinigten roten Filtrate heiß mit Salzsäure, läßt den sehr feinen, dunkelroten Niederschlag absitzen, filtriert und trocknet ihn. Darauf wird im Soxhlet mit Benzol extrahiert, eingeengt und auskrystallisieren gelassen.

Es resultieren dunkelrote Nadeln, die nach 2—3-maligem Krystallisieren aus Benzol den konstanten Schmp. 285° zeigten. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe, setzt man geschmolzene Borsäure zu, so wird die Farbe mehr rot mit bläulichem Ablauf. Die Substanz ist sehr wenig basisch.

0.1488 g Sbst.: 0.3651 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1457 g Sbst.: 7.3 ccm N (26°, 735 mm).

C₁₅H₁₁NO₄. Ber. C 66.9, H 4.1, N 5.2.
Gef. » 66.9, » 4.1, » 5.4.

Nitrierung des 1.4-Chlor-methyl-anthrachinons bei Gegenwart von Borsäure. Um die Ausbeute an Nitro-dioxy-methyl-anthrachinon zu verbessern, wurden auch einige Nitrierungsversuche bei Gegenwart von Borsäure ausgeführt. Dabei wurde aber die überraschende Beobachtung gemacht, daß hierbei fast gar kein Nitro-dioxykörper entstand, sondern stattdessen in ungefährender Ausbeute von 30—40% ein Nitro-monooxy-methyl-anthrachinon. Die Bor-

säure wirkt also hier oxydationshemmend offenbar durch Esterifizierung der Oxygruppe.

5 g Chlor-methyl-anthrachinon wurden mit 10 g wasserfreier, geschmolzener Borsäure vermischt und allmählich mit 40 g Salpetersäure (1.52) übergossen; es erfolgte bald Lösung ohne stürmische Reaktion. Darauf erhitzte man einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Reaktion unter Ausstoßung von Stickoxyden und Chlor lebhaft wurde. Die hellrote Lösung wurde nach einstündigem Stehen in Wasser gegossen, wobei sich ein rötlichgelber voluminöser Niederschlag absetzte. Er wurde abgesaugt, gut ausgewaschen, getrocknet und mehrere Male aus Eisessig krystallisiert. Ausbeute 2 g an schönen, orangegelben Nadeln vom Schmp. 182°. Die Krystalle wurden am Licht mehr rot. In verdünnten Alkalien löste sich die Substanz rotviolett, in konzentrierter reiner Schwefelsäure orangerot.

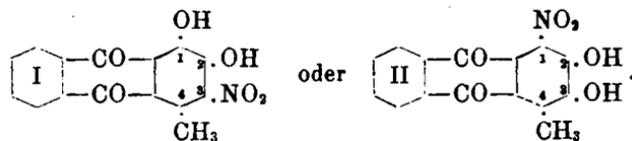
0.1736 g Sbst.: 0.4066 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1772 g Sbst.: 8 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₉H₉O₅N. Ber. C 63.6, H 3.2, N 4.9.

Gef. > 63.8, 63.48, > 3.26, 3.29, • 5.13.

Die Substanz gab beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure beträchtliche Mengen von Phthalsäure, enthält also die Substituenten in einem Benzolkern. Ferner wurde festgestellt, daß das Nitro-mono-oxy-methyl-anthrachinon beim Erwärmen mit 8 Tln. rauchender Salpetersäure (1.52) (ohne Borsäurezusatz) in das Nitro-dioxy-methyl-anthrachinon vom Schmp. 218° übergeht, so daß auch die Stellung der Nitrogruppe der beiden Substanzen die gleiche ist.

Was nun die Konstitution der Nitrierungsprodukte des 1.4-Chlor-methyl-anthrachinons anbetrifft, so ist aus den bisher bekannten Tatsachen zu schließen, daß man nur zwischen zwei Formeln für das Nitro-dioxy-methyl-anthrachinon die Wahl hat, nämlich:

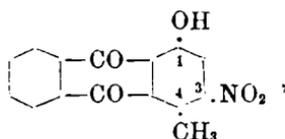


I. 1,2-Dioxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinon

II. 1-Nitro-2,3-dioxy-4-methyl-anthrachinon

Dies folgt daraus, daß alle Substituenten in einem Benzolkern sich befinden und daß die Substanz ein Beizenfarbstoff ist. Es kommt also darauf an nachzuweisen, ob das Chlor im 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon durch OH oder durch NO₂ ersetzt wird. Manches schien anfangs für Formel II zu sprechen, so namentlich die Tatsache, daß die rote Substanz auch beim Nitrieren bei Gegenwart von AgNO₃ entsteht, wobei ein Austausch des Chlors durch NO₂ a priori wahrscheinlicher erschien, dann auch wegen der grünen Reaktion der

alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid, die sehr an die entsprechende des Hystazarins erinnert. Andererseits färbt aber die Substanz die Beizen fast genau wie reines β -Nitro-alizarin, so daß man hieraus doch mehr auf ein Nitro-methyl-alizarin schließen mußte (Formel I). Dies wurde zur Gewißheit, als es gelang, denselben roten Körper auch aus 1.4-Oxy-methyl-anthrachinon zu erhalten. Hieraus folgt, daß die Nitrogruppe nicht in der 1-Stellung sein kann, sondern die Substanz ein Nitro-methyl-alizarin (Formel I) sein muß. Für das Monoxy-nitro-methyl-anthrachinon, das bei der Nitrierung bei Gegenwart von Borsäure entsteht (Schmp. 182°), folgt dann unmittelbar die Formel:



so daß dieses als 1-Oxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinon zu bezeichnen ist.

Die Versuche über die Nitrierung von 1.4-Oxy-methyl-anthrachinon und von 1-Methoxy-4-methyl-anthrachinon werden demnächst mitgeteilt.

68. A. Gutbier und R. Emslander: Über kolloides Selen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 29. Januar 1914.)

Die Abhandlung des Hrn. Julius Meyer¹⁾ über eine neue Darstellungsweise kolloiden Schwefels und Selens veranlaßt uns zu der Mitteilung, daß auch wir, und zwar schon im Sommer 1912, das gleiche Verfahren benutzt haben, um nicht allein Hydrosole, sondern auch Alkosole des Selens zu bereiten. Über einen Teil dieser Versuche hat R. Emslander bereits in seiner Dissertation²⁾ vom 9. Mai 1913 berichtet. Es wäre aber müßig, die Frage zu diskutieren, ob etwa Hrn. Meyer oder uns eine Priorität bezüglich der Auffindung dieser Methode zukommen würde, denn tatsächlich ist dieses Verfahren keineswegs neu. Fritz Ephraim und Henryk Piotrowski³⁾ haben nämlich schon im Jahre 1911 bewiesen, daß Hydrazin ein enormes Vermögen besitzt, Krystalloide in Kolloide zu

¹⁾ B. 46, 3089 [1913].

²⁾ Druck von Ph. Brönnner in Eichstätt.

³⁾ B. 44, 386 [1911].