

Disulfoxydes gepulvertes Natriumsulfit in ausreichender Menge zusetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und dann erst Bromwasserstoff-Eisessig zugibt.

III. Einwirkung von Jodwasserstoff auf α -Anthrachinon-sulfensäure.

Versetzt man eine Eisessig-lösung der α -Anthrachinon-sulfensäure mit starker Jodwasserstoffsäure und erwärmt im Wasserbad, dann tritt rasch Reaktion ein unter Abscheidung von Krystallen. In diesen liegt aber nicht das erwartete α -Anthrachinonylschwefeljodid vor, sondern das Di- $[\alpha$ -anthrachinonyl]-disulfid. Auch wenn man die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, wirkt die Sulfensäure lediglich oxydierend.

In Übereinstimmung hiermit wird auch das *o,o'*-Dinitro-phenylschwefeloxyd¹⁾ — das Anhydrid der hypothetischen *o*-Nitrobenzol-sulfensäure — durch Jodwasserstoff nicht in ein Arylschwefeljodid verwandelt, sondern zum *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid reduziert. Daß hierbei Disulfide entstehen und nicht Mercaptane, wird man wohl so deuten müssen, daß die Jodide als unbeständige Zwischenprodukte auftreten und dann im Sinne folgender Gleichung zerfallen:



Auch die Bildung von Disulfiden bei der Reduktion von Sulfisäuren mit Jodwasserstoff dürfte in ähnlicher Weise erfolgen.

177. C. Liebermann und M. Kardos: Über das Verhalten des Aceanthrenchinons gegen verdünntes Alkali.

(Eingegangen am 4. April 1914.)

In unseren²⁾ Arbeiten über das Aceanthrenchinon haben wir das Verhalten desselben gegen verdünnte Alkalien noch nicht behandelt, weil die Untersuchung anfangs Schwierigkeiten bot, die wir nur allmählich überwinden konnten. Nachdem wir die einzelnen Produkte rein herausgearbeitet haben, ergibt sich der Vorgang ziemlich einfach, zum Teil als hydrolytische Aufspaltung, zum Teil als mehr oder weniger weitgehende Oxydation.

¹⁾ Zincke und Farr, a. a. O.

²⁾ Liebermann und Zsuffa, B. 44, 352 [1911]; Kardos, B. 46, 2086 [1913].

Bei unserem Verfahren haben wir im ganzen 4 Produkte mit insgesamt ca. 80% Roh-Ausbeute erhalten, welche in der folgenden Vorschrift kurz mit A, B, C, D bezeichnet sind, von denen sich:

- A als Aceanthren-oxy-dion,
- B » Anthracen-1.9-aldehydsäure,
- C » Anthrachinon-1-carbonsäure und
- D » Anthracen-1.9-dicarbonensäure-anhydrid

ergeben hat.

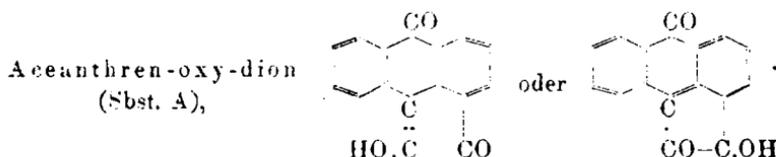
Zur Ausführung der Reaktion wurde folgendermaßen verfahren:

Je 15 g Aceanthrenchinon wurden mit 1500 g 10-prozentiger Kalilauge 20—30 Minuten gekocht, dann mit 1½ l Wasser verdünnt und erkaltet gelassen. Das ausgeschiedene dunkelgefärbte Kaliumsalz (A) wurde abgesaugt, und mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser beim Ansäuern rein rote Flocken abschied. Das Kaliumsalz wurde mit Säure zerlegt, aufgeköcht und filtriert. Zur Reinigung wurde die Säure aus kalter verdünnter Sodalösung umgefällt. Ausbeute 4 g.

Aus dem ursprünglichen Filtrat von A fiel beim Ansäuern und bei weiterem Stehen über Nacht ein etwas verschmiertes Produkt aus, das abfiltriert und mit warmer Sodalösung aufgenommen wurde. Beim Einengen dieser Lösung krystallisiert ein schwer lösliches Natriumsalz (B) aus, das man aus Wasser in goldgelben, schillernden Blättchen erhält. Die aus dem Salz freigemachte gelbe Säure wurde aus Wasser oder stark wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2.5 g.

Die Mutterlauge vom Natriumsalz B wurde angesäuert, und das ausgefallene halb feste Produkt längere Zeit mit Wasser gekocht, bis zum völligen Erkalten stehen gelassen und erst dann filtriert. Im Filtrat befinden sich noch die letzten Reste von B, die so gewonnen werden können. Der auf dem Filter befindliche Teil besteht noch aus zwei Substanzen, deren Trennung durch Schütteln mit kalter, verdünnter etwa 2—3-prozentiger Sodalösung gelingt. Der sodalösliche Anteil (C) wurde aus dieser durch Säure in noch gefärbten Flocken gefällt (Rohausbeute 2.5 g), die über das Kaliumsalz gereinigt werden.

Der gelbbraune in Soda unlösliche Teil (D) betrug 3—3.5 g.



Die Rohformel der Verbindung ist $C_{16}H_8O_8$. Die Substanz hat Säurecharakter und ist einbasisch. Durch Methylalkohol und Salzsäure läßt

sie sich verestern. Eine Ketogruppe ist durch Austausch des Sauerstoffs nachweisbar; es ist nicht die im Anthrachinon-Stück vorhandene. Bei der Oxydation mit Permanganat wurde kein einheitliches Produkt erzielt; bei weitergehender Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht Anthrachinon-1-carbonsäure. Das umgelagerte Oxim des Aceanthren-oxy-dions geht in der Kalischmelze in ein wahrscheinlich isomeres Aceanthrengrün über.

Alle diese Kennzeichen genügen noch nicht zur Ableitung einer völlig eindeutigen Formel; es bleiben noch Iso- und Tautomere übrig. Die obigen beiden Formeln erscheinen aber als die wahrscheinlichsten, wir bevorzugen die an 2. Stelle befindliche *ortho*-chinoide Formel wegen der Bildung des grünen Farbstoffs.

Das Aceanthren-oxy-dion krystallisiert am besten aus Aceton in bordeauxroten Nadelchen. In Eisessig und Benzol ist es schwer löslich, leichter in Alkohol und in Aceton.

Es schmilzt bei 283° unter Zersetzung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit carminroter Farbe.

0.1640 g Sbst.: 0.4636 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1629 g Sbst.: 0.4615 g CO₂, 0.0472 g H₂O.

C₁₆H₉O₃. Ber. C 77.42, H 3.22.
Gef. » 77.10, 77.26, » 3.34, 3.25.

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Ammoniumsalmes als rotbrauner Niederschlag.

0.1744 g Sbst.: 0.0527 g Ag.

C₁₆H₇O₃Ag. Ber. Ag 30.42. Gef. Ag 30.22.

Aceanthren-methoxy-dion, C₁₆H₇O₃.CH₃, entsteht durch Methylieren des Oxydions mit 3% Salzsäure haltendem Methylalkohol. Daß sich hier so die Methylierung eines Hydroxyls, nicht Carboxyls, vollzieht, dürfte nicht besonders auffallen wegen der stark sauren Natur, welche das Hydroxyl durch die benachbarte Carboxylgruppe annimmt; es ist auch bekannt¹⁾, daß sich sogar das Hydroxyl des Anthrols durch Alkohol und Salzsäure sehr leicht verestert. Von der Methoxyverbindung ließ sich auch eine Molekularbestimmung in Phenol nach Eykman ausführen.

0.1564 g Sbst.: 0.4457 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.2241 g Sbst.: 7.786 g Phenol, 0.74° Depression.

C₁₇H₁₀O₃. Ber. C 77.9, H 3.8, Mol.-Gew. 262.
Gef. » 77.72, » 3.68, » 280.

Die Verbindung krystallisiert aus Methylalkohol in seidenglänzenden, bordeauxroten Nadeln, die bei 233° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit blauvioletter Farbe.

¹⁾ B. 15, 1427. [1882].

Mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Ammoniak gibt Aceanthren-oxy-dion ein ziemlich luftbeständiges Reduktionsprodukt, das durch die ungemein starke grüne Fluorescenz seiner alkalischen Lösungen auffällt. Es wird aus diesen durch Ansäuern in grünlich-gelben Flocken gefällt, die aus Alkohol in bräunlich-gelben Nadeln erhalten werden. Die Analysen führten noch nicht zu einer sicheren Formel.

Das Phenylhydrazon¹⁾ des Aceanthren-oxy-dions, $C_{16}H_8O_2:N_2C_6H_5$, entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösung des Dions mit 1 Mol. Phenylhydrazin. Aus Alkohol erhält man es in orangeroten Nadelchen, die gegen 244° unter Zersetzung schmelzen. In verdünntem Alkali löst es sich mit rotbrauner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rein violetter Farbe.

0.1623 g Sbst.: 0.4634 g CO_2 , 0.0613 g H_2O . — 0.1499 g Sbst.: 10.8 ccm N (21° , 755 mm).

$C_{22}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 78.1, H 4.2, N 8.3.

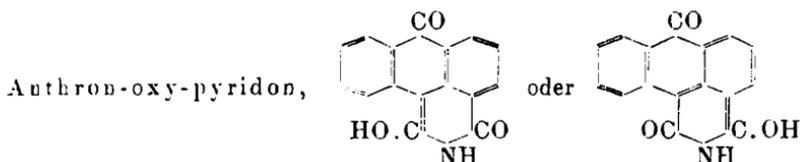
Gef. » 77.87, » 4.23, » 8.17.

Das Oxim des Aceanthren-oxy-dions, $C_{16}H_8O_2:NOH$, wird bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen des mit Alkohol angeschlammten Dions mit 1 Mol. Hydroxylamin-chlorhydrat und $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat erhalten. Aus Eisessig krystallisiert es in braunen Stäbchen, die sich bei 234° zersetzen. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Kirschrot übergeht. In Sodalösung löst es sich leicht.

0.1580 g Sbst.: 0.4239 g CO_2 , 0.0515 g H_2O .

$C_{16}H_9NO_3$. Ber. C 73.0, H 3.4.

Gef. » 73.17, » 3.65.



für das wir die letztere Formel vorziehen, ist das Umlagerungsprodukt des Oxims, welches man durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Erwärmen des Oxims mit dem 10-fachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhält. Nach Fällung mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es rote Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen. Sie lösen sich schön kirschrot in konzentrierter Schwefelsäure, desgleichen in den Alkalicarbonaten mit prächtig carminroter Farbe. Die gewöhnlichen Beizen färbt die Substanz nicht.

¹⁾ Hier sei beiläufig noch das Phenylhydrazon des Aceanthren-chinons, $C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C:N.NH.C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, nachgetragen. Aus Benzol krystallisiert es in orangen Nadeln. Schmp. 203° . Ber. N 8.69, gef. N 8.82.

0.1555 g Sbst.: 0.4138 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.1658 g Sbst.: 0.4416 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₆H₉NO₃. Ber. C 73.0, H 3.4, N 5.3.

Gef. » 72.58, 72.64, » 3.59, 3.75, » 5.58.

Daß das obige Oxim den Hydroxylamin-Rest an einem der beiden außerhalb des Anthracenkerns befindlichen Kohlenstoffatome besitzt, und demnach auch die der Oximbildung zugrunde liegende Ketogruppe sich an derselben Stelle befindet, ergibt sich daraus, daß das eben geschilderte Produkt der Beckmannschen Umlagerung beim Verschmelzen mit Kali einen grünen Farbstoff liefert, welcher demjenigen äußerst ähnlich ist, welcher über das Aceanthrenchinon-oxim darstellbar ist¹⁾, in welchem letzterem die Oximgruppe ja sicher als außerhalb des Anthracenkerns befindlich nachgewiesen ist. Unser neuer Farbstoff hat auch anscheinend dieselbe Zusammensetzung²⁾ wie das Aceanthrengrün und ist mit demselben wahrscheinlich³⁾ isomer, wir wollen ihn daher als:

Iso-aceanthrengrün, C₃₂H₁₄O₄N₂,

bezeichnen.

Zu seiner Darstellung wird Anthron-oxy-pyridon mit seinem fünf-fachen Gewicht pulverigen Ätzkalis unter Zusatz von sehr wenig Wasser bei 270—280° (Temperatur des Ölbad) verschmolzen, wobei die Leukoverbindung des Farbstoffs entsteht. Die in Wasser gelöste und teilweise abneutralisierte Schmelze wird durch Einleiten von Luft oxydiert, wodurch der Farbstoff in schleimigen, dunkelgrünen Flocken ausfällt. Zur Reinigung verküpt man ihn mittels Hydrosulfits, fällt ihn aus der kirschroten Küpe mit Luft und kocht das getrocknete und fein gepulverte Produkt erschöpfend mit Alkohol und dann mit Eisessig am Soxhlet aus, welche die Verunreinigungen lösen. Der Farbstoff ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Aus der Küpe färbt er ungebeizte Baumwolle mit violetter Farbe, welche an der Luft in Grün übergeht. Das Grün ist hier aber recht stumpf im Gegensatz zu dem prächtig leuchtenden, tiefen Smaragdgrün des Aceanthrengrüns. Diese Farbverschiedenheit ist sogar der Hauptgrund, weshalb wir beide Farbstoffe als isomer und nicht als identisch ansehen.

Der zur Analyse verwendete Farbstoff war aschefrei und wurde zur Analyse bis zur Gewichtskonstanz bei 110° im Vakuum getrocknet.

¹⁾ B. 46, 2086 [1913].

²⁾ Für Aceanthrengrün wurde (l. c. S. 2089) die Formel C₃₂H₁₂O₄N₂ angenommen. Zwischen beiden Formeln ist der prozentische Unterschied für 2 Wasserstoffatome aber zu gering, als daß wir bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zurzeit mit Sicherheit darüber Entscheidung treffen möchten.

0.1406 g Sbst.: 0.4024 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 7.5 ccm N (22°, 750 mm).

Neue Darstellung: 0.1622 g Sbst.: 0.4689 g CO₂, 0.0483 g CO₂.

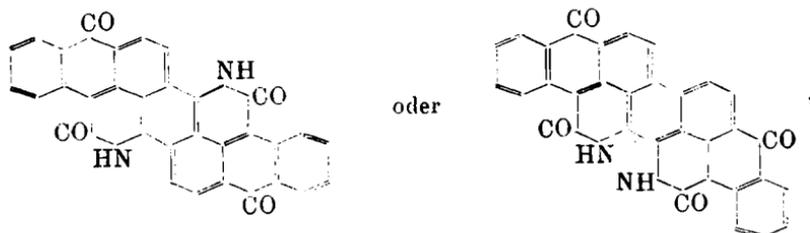
C₂₂H₁₂O₄N₂. Ber. C 78.69, H 2.46, N 5.74.

C₂₂H₁₄O₄N₂. » » 78.36, » 2.85, » 5.71.

Gef. » 78.06, 78.84, » 3.38, 3.34, » 5.36.

Der Farbstoff bildet sich aus dem Anthron-oxy-pyridin in der Kalischmelze nach der Gleichung: $2C_{16}H_9NO_3 - 2H_2O = C_{22}H_{14}N_2O_4$, während bei der Bildung des Aceanthrengrüns gleichzeitig Oxydation von Wasserstoffatomen eintritt.

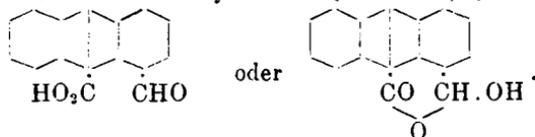
Für die Zusammensetzung C₂₂H₁₄O₄N₂ ergeben sich zwei wahrscheinliche Formeln:



welche denen des stickstofffreien Violanthrons und Isoviolanthrons ähnlich gebildet sind. Welche derselben dem Isoaceanthrengrün, und ob vielleicht eine dem Aceanthrengrün zukommt, muß vorläufig unentschieden bleiben.

Die Oxydation des Aceanthren-oxy-dions mit Kaliumpermanganat ergab keine unzweideutigen Resultate. Wird das Produkt in Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) gelöst und nach Zusatz von etwas Wasser erwärmt, so geht es in Anthrachinon-1-carbonsäure über, die an ihrem Schmp. 284—285° und an dem ihres Äthylesters (169°) leicht zu identifizieren war.

Anthracen-1.9-aldehydsäure (Subst. B) (s. S. 1204).



Sie wird durch Umkrystallisieren aus Wasser in schönen gelben Nadeln erhalten, die Krystallwasser enthalten und so bei 98—100° schmelzen. Beim Trocknen im Vakuum bei 36° werden die Nadeln unter Verlust des Krystallwassers schön orangerot und schmelzen dann bei 133—134°. Eine schwache Rötung der gelben Krystalle — teilweiser Wasserverlust — tritt auch schon bei längerem Liegen der Substanz an der Luft ein.

Es ergaben: Die wasserhaltige Verbindung:

0.0815 g Sbst.: 0.2128 g CO₂, 0.0335 g H₂O. — 0.1506 g Sbst. verloren
0.0093 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄ = C₁₆H₁₀O₃ + H₂O. Ber. C 71.6, H 4.5, H₂O-Verlust 6.71.
Gef. » 71.21, » 4.61, » 6.18.

Die entwässerte Substanz:

0.1375 g Sbst.: 0.3844 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₃. Ber. C 76.8, H 4.0.
Gef. » 76.25, » 4.08.

Das bei 105° getrocknete Natriumsalz (goldgelbe Blättchen):

C₁₆H₉O₂Na. Ber. Na 8.45. Gef. Na 8.28.

Das gelbe Silbersalz:

C₁₆H₉O₂Ag. Ber. Ag 30.25. Gef. Ag 29.99.

Das Phenylhydrazon, durch 1/2-stündiges Erwärmen der Eisessig-
lösung gleicher Moleküle Aldehydösäure und Phenylhydrazin im Wasserbade
erhalten. Schwer lösliche, gelbbraune Blättchen, Zersetzungspunkt 200°.

0.1538 g Sbst.: 0.4342 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂N₂. Ber. C 77.6, H 4.7.
Gef. » 77.00, » 4.72.

Die Oxydation mit Permanganat ergab keine einheitliche Sub-
stanz, die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, wie hier allgemein,
Anthrachinon-1-carbonsäure.

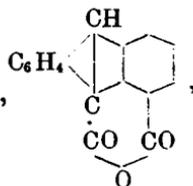
Anthrachinon-1-carbonsäure, C₁₄H₇O₂.CO₂H,

findet sich als Substanz C in nicht unbeträchtlicher Menge unter
den Produkten der Einwirkung verdünnten Alkalis auf Aceanthren-
chinon. Identifiziert wurde sie durch Eigenschaften und Schmelz-
punkt der Säure (284°) und ihres Äthylesters (169°), sowie durch die
Analyse.

0.1509 g Sbst.: 0.3945 g CO₂, 0.0445 g H₂O.

C₁₅H₈O₄. Ber. C 71.19, H 3.17.
Gef. » 71.30, » 3.31.

Anthracen-1.9-dicarbonsäure-anhydrid,



ist die oben als D bezeichnete Substanz. Es ist auf andrem Wege
bereits von dem einen von uns erhalten worden. Die gelbbraune
Substanz schmilzt bei 289—290°, seine Lösungen in Alkohol oder
Eisessig fluorescieren stark. In konzentrierter Schwefelsäure löst es
sich mit kirschroter Farbe.

0.1573 g Sbst.: 0.4495 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1639 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₁₆H₈O₃. Ber. C 77.42, H 3.23.

Gef. » 77.93, 77.54, » 3.34, 3.27.

Durch Kochen und mehrmaliges Abdampfen mit Ammoniak geht es in sein früher beschriebenes¹⁾ Imid vom Schmp. 293—294° über, welches in der Kalischmelze Aceanthbrengrün liefert.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

178. Henny Hövermann: Über 1.2.3.4-Tetrachlor-chinizarin.

(Eingegangen am 4. April 1914.)

Wie M. Frey²⁾ im diesseitigen Laboratorium festgestellt hat, ist die Angabe in dem Patent 172105 (vom 5. Juni 1904) der Höchster Farbwerke nicht richtig, nach welcher nur solche Chlor-phthalsäuren mit Hydrochinon zu gechlorten Chinizarinen kondensiert werden können, welche nicht mehr als 1 Atom Chlor in *ortho*-Stellung zu den Carboxylgruppen der gechlorten Phthalsäuren enthalten. Vielmehr gelang es Frey durch Teilung des Kondensationsprozesses, auch 3.6-Dichlor-phthalsäure in ihr Chinizarin überzuführen.

In dem genannten Patent wird auch ausgeführt, daß aus demselben Grunde Tetrachlor-phthalsäure kein Chinizarin bildet. Da Tetrachlor-phthalsäure technisch zugänglich ist und ihre Derivate leicht technische Bedeutung haben können, veranlaßte mich Hr. Geheimrat C. Liebermann, die Haltbarkeit dieser Angabe zu prüfen.

Es ist mir gelungen, im Gegensatz zu der Behauptung des Patents 172105, auch hier durch verstärkte Reaktionsbedingungen die Kondensation zum 1.2.3.4-Tetrachlor-chinizarin herbeizuführen.

1.2.3.4-Tetrachlor-chinizarin stellt man dar durch Verschmelzen von [Tetrachlor-phthalsäure]-anhydrid — oder gleich gut auch Tetrachlor-phthalsäure — mit Hydrochinon und Borsäure, wobei in erster Linie [Dioxy-benzoyl]-tetrachlor-benzoesäure entsteht, und weiteres Erhitzen der gepulverten Schmelze — oder der aus ihr dargestellten Säure — mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei folgende Verhältnisse zur Anwendung kommen.

3 Tle. Tetrachlor-phthalsäure werden mit 7 Tln. Borsäure zuerst auf 195° im Kolben im Ölbad erhitzt und nach und nach unter Umrühren 1.5 Tle. Hydrochinon hinzugefügt, wobei man die Temperatur bis auf 230° steigen läßt und 2 Stunden auf diesem Punkte hält. Die anfangs gelborange Schmelze

¹⁾ Kardos, B. 46, 2087 [1913].

²⁾ B. 45, 1358 [1912].