

359. R. Lesser: Über 1.4-9.10-Anthradichinon.

(Eingegangen am 28. Juli 1914.)

Von den bisher bekannten Anthrachinonen, dem 9.10-, dem 1.2- und dem 1.4-Anthrachinon besitzt nur das letztere den typischen Chinoncharakter, soweit die vorliegenden¹⁾ Angaben ein Urteil darüber gestatten. Es war daher von Interesse, die Darstellung des 1.4-9.10-Anthradichinons zu versuchen und zu prüfen, welchem Typus dies entsprechen würde. Seine Existenz erschien wahrscheinlich, nachdem in dem D. R. P. 66153²⁾ hydroxylierte Anthradichinone beschrieben, wenn wohl auch nicht rein erhalten und jedenfalls nicht als chemische Individuen scharf charakterisiert worden waren. Mittels der bekannten Willstätter-Kalbschen³⁾ Methode der Oxydation mit Bleisuperoxyd in einem indifferenten Lösungsmittel gelingt es leicht, das Chinizarin zu dem gewünschten Dichinon zu oxydieren. Das 1.4-9.10-Anthradichinon zeigt nun alle für ein Chinon typischen Reaktionen⁴⁾ und ist eine an der Luft ganz beständige, in Lösung allerdings leicht veränderliche Verbindung, die sich äußerlich vom Chinizarin nur durch die braunrote Farbe seiner Nadeln unterscheidet. Es lag nahe, auch das Alizarin und das 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon⁵⁾ in derselben Weise zu oxydieren, um zu einem 1.2-9.10-Anthradichinon und zu einem 1.4.5.8-9.10-Anthradichinon zu gelangen, doch konnten bisher keine einwandfreien, gut charakterisierten Verbindungen erhalten werden, was wohl in der Hauptsache auf der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials und der schwierigen Trennung des letzteren von den Oxydationsprodukten beruht.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Dichinons schüttelt man eine siedende Lösung von 5 g Chinizarin in einem halben Liter trocknen Benzol einige Zeit kräftig mit 100 g Bleisuperoxyd bezw. kocht am Rückflußkühler damit, saugt die Haupt-

¹⁾ Dienel, B. **39**, 927 [1906].

²⁾ Friedländer III, 215. In einer kürzlich erschienenen Patentanmeldung der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, F. 33066 vom 16. März 1912, werden zwei Verbindungen beschrieben, denen die Konstitution eines Dichlor-anthradichinons und eines Tetrachlor-anthradichinons zuerteilt wird.

³⁾ B. **38**, 1235 [1905].

⁴⁾ Willstätter und Parnas, B. **40**, 1408 [1907].

⁵⁾ Für Überlassung eines sehr schönen, chemisch reinen Präparates von 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon bin ich den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Dank verpflichtet.

menge des Bleisuperoxyd-Schlammes ab und engt nach nochmaligem Filtrieren die rotbraun gefärbte, stark fluorescierende Lösung am besten unter vermindertem Druck ein, bis die Abscheidung von Krystallen beginnt. Die ausgeschiedene rotbraune Krystallmasse besteht noch aus einem Gemisch von Chinizarin und Dichinon und muß daher nochmals bzw. so oft mit Bleisuperoxyd in Benzol behandelt werden, bis unter dem Mikroskop die gelben Nadeln des Chinizarins vollständig verschwunden sind. Da das Dichinon etwas schwerer als das Chinizarin in Benzol löslich ist, so kann man bei vorsichtigem Arbeiten auch aus einem Gemisch beider Körper ein ziemlich reines Dichinon erhalten. Die Umwandlung selbst verläuft anscheinend quantitativ, doch ist die Ausbeute natürlich nicht dementsprechend, da mehr oder weniger des Ausgangsmaterials oder des Oxydationsproduktes vom Bleisuperoxyd-Schlamm verschluckt und stets ein Teil des Chinizarins zurückerhalten wird.

Das 1.4-9.10-Anthradichinon bildet lange, glänzende, braunrote Nadeln, die bis auf die Farbe denen des Chinizarins¹⁾, das neben den Nadeln noch gelbe, lanzettförmige Blättchen bildet, sehr ähnlich sind. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern färbt sich von ca. 160° an allmählich dunkel und ist gegen 185° geschmolzen. Von ca. 160° an sublimiert es in braunroten Nadeln, die aber stets die gelben Nadeln des Chinizarins beigemengt enthalten, so daß sie dabei z. T. in diese überzugehen scheinen.

0.1840 g Sbst.: 0.4724 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1070 g Sbst.: 0.2778 g CO₂, 0.0296 g H₂O.

C₁₄H₆O₄ (238). Ber. C 70.6, H 2.5.
Gef. » 70.0, 70.81, » 2.7, 3.09.

Das Anthradichinon zeigt ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse in organischen Mitteln wie das Chinizarin. Es ist sehr schwer löslich in Äther und absolutem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig. Am besten eignet sich trocknes Benzol zum Umkrystallisieren, doch ist es schwer, die letzten Spuren von Chinizarin zu entfernen. Alle Lösungen des Dichinons zeigen eine gelbrote bis braunrote Farbe und eine viel stärkere Fluorescenz als die entsprechenden des Chinizarins. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit der gleichen purpurroten Farbe wie das Chinizarin, Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 mit gelber Farbe. An der Luft ist es ganz beständig; ein mehrere Jahre aufbewahrtes Präparat ist unverändert geblieben. Es zeigt alle typischen Reaktionen²⁾ eines Chinons in großer Schärfe, nämlich Oxydation von verdünnter Jodwasserstoffsäure, von schwefliger Säure, von Hydrocörulignon, Umwandlung von Ferrocyanid in

¹⁾ Unter dem Mikroskop erscheinen die roten Nadeln des Chinizarins deutlich orange- bis hellgelb.

²⁾ Willstätter und Parnas, loc. cit.

Berliner Blau, Rotfärbung einer kalten alkoholischen Hämatoxylinlösung, Bläuung von Guajakharzlösung.

Es gelang nicht, ein Chinhydron darzustellen. Gibt man eine ätherische Chinizarinlösung zu der molekularen Menge Dichinon, in wenig Benzol gelöst, hinzu, so scheidet sich nach längerem Stehen und Abkühlen nichts bzw. nur Chinizarin aus. Auch beim Erwärmen mit Anilin in Benzollösung tritt keine Reaktion ein, wenigstens konnte kein Reaktionsprodukt, das sich ja sicher durch seine Schwerlöslichkeit vom Ausgangsmaterial unterschieden hätte, isoliert werden.

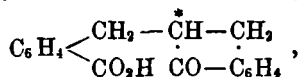
Charlottenburg, Techn.-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

360. Hermann Leuchs: Erwiderung an Hrn. K. H. Meyer.

(Eingegangen am 11. Juli 1914.)

Einige Bemerkungen von Kurt H. Meyer im Heft 5 der Berichte, S. 831 [1914] zu meiner Veröffentlichung »Die stereochemische Behandlung der Keto-Enol-Frage¹⁾« veranlassen mich, das Wesentliche dieser Arbeit noch einmal hervorzuheben:

Zur Prüfung der Frage, ob die Bromierung der Ketone ausschließlich auf dem Wege über das Enol verläuft, wie dies K. H. Meyer annimmt, untersuchte ich die Umsetzung der optisch-aktiven *d*-Form des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindons,



mit Brom.

Meine Arbeit beschäftigte sich einzig und allein mit der Halogenierung der Ketone; ich hatte deshalb keinen Anlaß, auf die mir bekannten andersartigen Anschauungen von K. H. Meyer über die Chlorierung der Essigsäure und über die Hell-Volhardsche Reaktion einzugehen. Ich habe daher mit keinem Wort angedeutet, daß K. H. Meyer auch in solchen Fällen eine Substitution für ausgeschlossen halte.

Die von mir untersuchte Ketosäure hat ja hinsichtlich der Bromierung keine Analogie mit der Essigsäure, und auch Meyer will seine Anschauungen über diese nicht auf sie angewendet wissen.

¹⁾ B. 46, 2435 [1913].