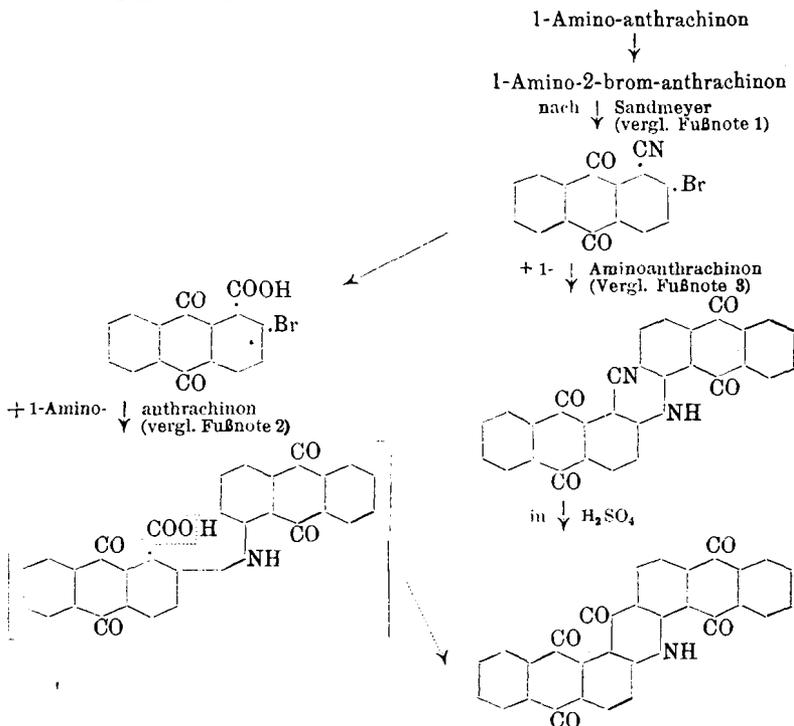


In Folgendem sind nun die von F. Ullmann und van der Schalck einerseits und mir andererseits eingeschlagenen Wege einander gegenübergestellt:



Versuche von Ullmann und van der Schalck scheiterten an der Neigung der 2-Brom-anthracinon-1-carbonsäure zur Abspaltung von CO₂ (über erfolgreiche Überführung von o-Halogen-anthracinon-carbonsäure in Acridone vergl. Fußnote 2).

Methode von Schaarschmidt³⁾ führt glatt zum Ziel (A. 405, 95 [1914]), ist auch zur Darstellung entsprechender Thioxantheone benutzt worden⁴⁾.

¹⁾ Anthracinonnitride habe ich bereits während meiner praktischen Tätigkeit in der Industrie dargestellt, auch das 2-Brom-anthracinon-1-nitrid hatte ich bereits vor der Veröffentlichung des Hrn. F. Ullmann erhalten. Hr. F. Ullmann rechnet es sich zum Verdienst an, die Anthracinonnitride nach Sandmeyer aus den Aminoanthracinonen dargestellt zu haben. Hierzu ist zu bemerken, daß die Sandmeyersche Reaktion mehrere Jahre vor der Ullmannschen Veröffentlichung von den Elberfelder Farbenfabriken zur Darstellung von 1-Anthracinonhalogeniden verwendet worden ist (D. R. P. 131538).

(Fortsetzung der Fußnoten siehe nachfolgende Seite.)

Ungeachtet dieser Tatsachen schrieb Hr. F. Ullmann in jener Fußnote, die den Anstoß zu vorliegender Berichtigung gegeben hat, ich hätte »Anthrachinon-acridone meist unter Benutzung der von ihm angegebenen Methoden« dargestellt¹⁾ ja in seiner Erwiderung auf meine erste Richtigstellung kommt er sogar zu dem, nach Obigem höchst eigenartigen Schluß, daß der Reaktionsverlauf meiner Methode »zu erwarten« gewesen sei²⁾, und zwar auf Grund der bekannten Verseifbarkeit der Nitrile (vergl. Fußnote 1) zu Carbonsäuren und im Hinblick auf die Überführbarkeit von Diaryl-amino-*o*-carbonsäuren in Acridone nach seiner, d. h. der Jourdanschen Methode. Ich habe jedoch bereits in meiner Arbeit ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nach meiner Reaktion überhaupt keine Carbonsäure isolierbar ist, und daß hier die Bildung der Acridone meist leichter erfolgt als die Verseifung der Anthrachinon-nitrile zu den Carbonsäuren.

Tatsache ist jedenfalls, daß F. Ullmann und van der Schaleck nach einer bekannten Methode und auf einem Umwege nicht zum Ziele gelangten, während meine Methode einfacher ist und glatt zum Ziele führt.

Anthrachinon-acridone und -thioxanthone: Daß das Verdienst, die ersten Anthrachinon-acridone dargestellt zu haben, nicht Hrn. F. Ullmann³⁾, sondern der Badischen Anilin- und Sodafabrik zukommt, gibt Hr. Ullmann zu. Seine Prioritätsansprüche auf Anthrachinon-thioxanthon erledigen sich nach Fußnote 4.

²⁾ Daß man jedoch auch Anthrachinon-*o*-halogen-carbonsäuren auf nicht weniger als drei Wegen erfolgreich zur Darstellung der Acridone der Formel I verwenden kann, haben die Badische Anilin- und Sodafabrik und die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. bewiesen. Die schädliche Abspaltung der Kohlensäure, an der die Ullmann- und van der Schaleckschen Versuche scheiterten, wird vermieden durch: 1. das Patent 256344 (B. A. S. F.): Verwendung der Ester an Stelle der freien Säuren, ferner 2. Patent 237546 (B. A. S. F.): Verwendung von Aminobenzoyl-benzoesäuren, und schließlich 3. Patent 268219 (Bayer & Co.): Verwendung von Erdalkalicarbonaten bei der Kondensation.

³⁾ Das Verfahren ist übrigens durch das D. R. P. 269800 (Schaarschmidt) geschützt. ⁴⁾ Schaarschmidt, A. 409, 59 [1915].

¹⁾ B. 49, 735 [1916]. Fußnote. ²⁾ B. 50, 404 [1917].

³⁾ Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. 10, S. 561, Zeile 1–3.

⁴⁾ Hr. Ullmann macht Einwendungen bezüglich der Priorität der Anthrachinon-thioxanthone, auf die zuerst von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. durch das Patent 216840 hingewiesen wurde. Hr.

Die Versuche, meinem auf das 1-Chlor-2-cyan-anthrachinon bezugnehmenden Text einen anderen Sinn beizulegen, setzt Hr. Ullmann fort, ohne auf meine Ausführungen einzugehen. Ich stelle nochmals folgendes fest: Im experimentellen Teil meiner Arbeit über Anthrachinon-acridone findet sich kein Wort über die genannte Verbindung. Im allgemeinen Teil wird beiläufig erwähnt:

»... bei der Darstellung von 1-Chlor-2-cyan-anthrachinon aus dem 1-Chlor-2-amino-anthrachinon erhielt ich zu geringe Ausbeuten an Nitril, so daß auf Reindarstellung dieser Verbindung und Verwendung zu vorliegendem Zwecke vorläufig verzichtet wurde.«

Das 1-Chlor-2-cyan-anthrachinon hatte als Ausgangsmaterial für mich selbstredend erst in zweiter Linie Interesse. Zwei Gründe hielten mich zudem ab, seine Darstellung weiter zu verfolgen: 1. umständliche Darstellungsweise des 1-Chlor-2-amino-anthrachinons und 2. schlechte Ausbeute an Nitril. Zwei Jahre später hat Hr. Ullmann die schlechte Ausbeute bestätigen müssen, denn er erhielt nur 16.8 %¹⁾. Der fragliche Körper hatte für mich nur nebensächliches Interesse, während er bei Hr. Ullmann Endzweck war. Trotzdem legt Hr. Ullmann meinem Text die Bedeutung vergeblicher Versuche unter. Ich darf annehmen, daß er mit dieser Auffassung allein dasteht.

Ich schließe von meiner Seite die Diskussion und übergebe den obigen Sachverhalt dem Urteil der Herren Fachgenossen²⁾.

Ullmann behauptet nämlich, daß Anthrachinon-thioxantheone erst durch sein Patent 238938 (vom 1. 7. 1910) beschrieben worden seien, und daß er zuerst deren Küpenfarbstoff-Natur beobachtet habe (E. P. 3048 vom 30. 12. 1909). Auch diese Angaben sind unzutreffend. Welcher Wert ihnen beizumessen ist, erhellt aus der Tatsache, daß schon vor den Ullmannschen Patenten von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. 231854 vom 29. 9. 1909) folgende Feststellungen gemacht wurden: »Das durch Kondensation von Thiosalicylsäure und α -Chlor-anthrachinon und nachträgliche Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln erhaltliche Anthrachinon-thioxanthon ist als Farbstoff wertlos, da es farbschwach ist und außerdem nur wenig Verwandtschaft zur Faser besitzt. Aus denselben Gründen kommen auch Aminoderivate desselben als Farbstoffe nicht in Betracht.« Prioritätsansprüche des Hr. F. Ullmann auf Anthrachinon-thioxantheone sind also ebenfalls unberechtigt.

¹⁾ Ullmann und Bincer, B. 49, 732 [1916].

²⁾ Vergl. auch die folgende Abhandlung.