

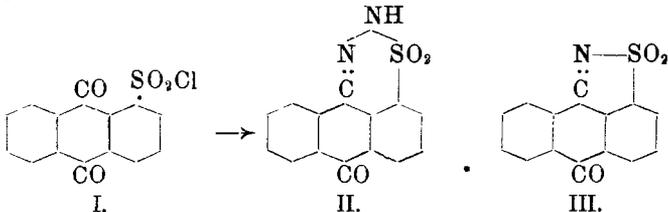
67. Fritz Ullmann und Paul Kertész †: Studien über ringförmige Verbindungen aus der Anthrachinon-1-sulfonsäure.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1919.)

Als Ausgangsmaterial für vorstehende Untersuchung diente das Kaliumsalz der Anthrachinon-1-sulfonsäure, die bekanntlich leicht nach den Angaben von M. Iljinski¹⁾ sowie R. E. Schmidt²⁾, durch Sulfierung von Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber hergestellt werden kann. Das daraus erhältliche Anthrachinon-1-sulfochlorid erwies sich als sehr reaktionsfähig. Es zersetzt sich langsam beim Aufbewahren unter Entwicklung von schwefliger Säure und gleichzeitiger Bildung von 1-Chlor-anthrachinon. Rascher geht diese Reaktion, wie auch schon Mac Houl beobachtet hat³⁾, beim Erwärmen über seinen Schmelzpunkt. Aus dem Anthrachinon-1-sulfochlorid (I.) wurde durch längeres Kochen mit Wasser die freie Anthrachinon-1-sulfonsäure hergestellt, deren Salze eingehend untersucht und mit den Salzen der isomeren 2-Verbindung verglichen wurden, die schon teilweise von C. Graebe und C. Liebermann⁴⁾ beschrieben sind.

Läßt man Hydrazin-Hydrat auf Anthrachinon-1-sulfochlorid einwirken, so entsteht eine ringförmige komplexe Verbindung, das Anhydrid des Anthrachinon-1-sulfohydrazids (II.). Die Sub-



stanz ist analog konstituiert, wie die von F. Ullmann und W. van der Schalk⁵⁾ aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und Hydrazin erhaltene Anhydro-anthrachinon-9-hydrazon-1-carbonsäure und kann demnach auch als Anhydro-anthrachinon-9-hydrazon-1-sulfonsäure bezeichnet werden. Die Verbindung ist schwach gelb gefärbt, löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien und wird daraus mit Säuren wieder ausgeschieden. Sie bildet in Alkali unlöslichen Methyläther sowie ein gelbes Acetylderivat.

¹⁾ B. 36, 4197 [1903].

²⁾ B. 37, 66 [1904].

³⁾ S. a. die zurückgenommene Patentanmeldung F. 31175 Kl. 12o der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Friedl. X, 577.

⁴⁾ A. 168, 121 [1871].

⁵⁾ A. 388, 211 [1912].

Weitere Versuche erstreckten sich auf die Kondensation des Sulfochlorides mit Aminen. Zunächst erfolgte die Umsetzung mit Ammoniak. Das zuerst gebildete Säureamid spaltete jedoch Wasser ab, und es entstand unter Ringschluß das Anhydrid des Anthrachinon-1-sulfamids (III.). Diese Verbindung erwies sich als äußerst beständig und wird weder von Alkalien noch durch Säuren verändert.

Das entsprechende 5-Amino-Derivat wurde aus dem 1.5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäurechlorid durch Behandeln mit Ammoniak und darauf folgende Reduktion erhalten. Es ist rotviolett, läßt sich verküpen, jedoch besitzt die Leukoverbindung nur geringe Affinität zur Faser. Ferner wurde noch versucht, aus dem Anthrachinon-1-sulfanilid durch Erhitzen Anilino-1-anthrachinon herzustellen, jedoch trat hierbei tiefgehende Zersetzung ein.

Im Anschluß daran wurden auch die von R. E. Schmidt¹⁾ bereits hergestellten 1.5- und 1.8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren eingehend untersucht, sowie Methoden zu ihrer Reindarstellung und Prüfung angegeben.

Versuchs-Teil.

I. Anthrachinon-1-sulfochlorid.

Die Umwandlung des anthrachinon-1-sulfonsauren Kaliums in das Chlorid gelingt sehr gut mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid.

In einem Rundkolben, der mit Rückflußkühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehen ist, wurden 50 g feingepulvertes und getrocknetes Kaliumsalz mit 200 g Phosphoroxychlorid und 40 g Phosphorpentachlorid im Ölbad langsam auf 120° erwärmt. Zur vollständigen Umsetzung wurde die Masse häufig umgerührt oder umgeschüttelt, so daß nach Ablauf einer Stunde die Umsetzung beendet war. Das Phosphoroxychlorid wurde dann im Ölbad abdestilliert und die erkaltete Reaktionsmasse langsam in Eiswasser eingerührt, wobei jede Wärmeentwicklung zu vermeiden ist. Das Sulfochlorid schied sich hierbei als gelbes Pulver aus, das sofort scharf abgesaugt, auf Tonteller verrieben und im Vakuumexsiccator völlig getrocknet wurde. Die Rohausbeute betrug 45 g = 97% der Theorie. Schmp. 211°.

Für die Krystallisation ist es unbedingt erforderlich, daß die Substanz staubtrocken ist, da schon geringe Mengen Feuchtigkeit eine völlige Zersetzung verursachen; am geeignetsten hierfür erwies sich wasserfreies Nitro-benzol (50 g Anthrachinon-sulfochlorid lösen sich in 80 ccm) oder Toluol, in dem es im Verhältnis 1 : 5 löslich ist. Man erhält das Sulfochlorid in schön ausgebildeten, goldgelben Prismen. Ausbeute 40 g = 85%. Schmp. 218° (korr.).

¹⁾ B. 37, 331 [1904].

Das Sulfochlorid ist unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Wasser und Alkohol tritt Verseifung ein, unter Bildung der Anthrachinon-sulfonsäure. Benzol und Toluol lösen in der Siedehitze mit hellgelber Farbe, Aceton und Eisessig lösen sehr schwer, selbst beim Erwärmen. Pyridin und Nitro-benzol nehmen es kaum in der Kälte, doch leicht in der Siedehitze auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst bei schwachem Erwärmen unter Entwicklung von Salzsäure. Beim Aufbewahren des reinen Anthrachinon-sulfochlorids tritt deutlich der Geruch nach schwefliger Säure auf. Es bildet sich hierbei 1-Chlor-anthrachinon. Bedeutend rascher findet die Zersetzung beim Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt statt, wie dies schon in der Dissertation von Mac Houl¹⁾ angegeben ist.

0.1268 g Sbst.: 0.2539 g CO₂, 0.0287 g H₂O. — 0.1549 g Sbst.: 0.0718 g AgCl. — 0.1748 g Sbst.: 0.1312 g BaSO₄.

C₁₄H₇O₄S Cl (306.5). Ber. C 54.81, H 2.28, Cl 11.58, S 10.45.
Gef. » 54.61, » 2.53, » 11.41, » 10.31.

Zur Herstellung von 1-Chlor-anthrachinon wurden 2 g getrocknetes Anthrachinon-sulfochlorid so lange auf 220° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Die rotbraune Schmelze wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und schwach erwärmt, wodurch geringe Mengen unverändertes Sulfochlorid verseift wurden; das gebildete 1-Chlor-anthrachinon wurde mit Wasser ausgefällt. Der Rückstand, 0.95 g = 60 % der Theorie, schmilzt bei 151°. Nach dem Umlösen aus Toluol erhält man gelbe, bei 162° (korr.) schmelzende Nadeln, die völlig identisch sind mit dem aus anthrachinon-1-sulfonsaurem Kalium, Chlorat und Salzsäure dargestellten 1-Chlor-anthrachinon²⁾.

Anthrachinon-1-sulfonsäure.

Die Überführung des Säurechlorids in die freie Säure gelingt am besten durch Erhitzen mit Wasser. 10 g Anthrachinon-1-sulfochlorid wurden mit 400 ccm Wasser während 3 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt, wobei völlige Lösung eintrat. Beim Verdampfen der Flüssigkeit hinterblieb die freie Anthrachinon-1-sulfonsäure als Krystallmasse. Schmp. 214° (korr.). Ausbeute 9.1 g. Aus Eisessig, worin die Sulfonsäure leicht in der Hitze löslich ist, krystallisiert sie in fast farblosen Blättchen.

0.1890 g Sbst.: 0.4020 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₁₄H₈O₅S (288). Ber. C 58.33, H 2.77.
Gef. » 58.01, » 2.80.

¹⁾ Freiburg, 1880. ²⁾ D. R.-P. 205195 und A. 381, 2 [1911].

Salze. Für die Gewinnung der Salze wurden 10 g Anthrachinon-sulfochlorid durch Erhitzen mit Wasser verseift, die Lösung auf 1 l verdünnt und für die folgenden Versuche je 100 ccm benutzt.

Fügt man zu einer heißen wäßrigen Lösung der Sulfonsäure Bariumchlorid hinzu, so scheidet sich sofort das Bariumsalz in weißen, verfilzten Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol, auch in der Siedehitze, nicht löslich sind.

0.1298 g Sbst.: 0.0429 g BaSO₄.

(C₁₄H₇O₅S)₂Ba. Ber. Ba 19.32. Gef. Ba 19.41.

Fügt man zu einer heißen wäßrigen Lösung der Säure Chlorcalciumlösung, so bleibt zum Unterschied vom Bariumsalz die Flüssigkeit klar und erst beim Erkalten scheidet sich das Calciumsalz in fast farblosen Nadeln aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, beim Kochen geht es leicht in Lösung. Von Alkohol und Eisessig wird es nicht aufgenommen.

0.1974 g Sbst.: 0.0425 g CaSO₄.

(C₁₄H₇O₅S)₂Ca. Ber. Ca 6.51. Gef. Ca 6.34.

Das entsprechende Salz der Anthrachinon-2-sulfonsäure¹⁾ ist dagegen, selbst in kochendem Wasser, schwerer löslich als die 1-Verbindung.

Das Bleisalz scheidet sich in goldgelben Blättchen aus, wenn man die heiße Lösung der Anthrachinon-sulfonsäure mit Bleiacetat versetzt. Es ist in kaltem Wasser kaum, gut in der Siedehitze löslich.

0.1813 g Sbst.: 0.0704 g PbSO₄.

(C₁₄H₇O₅S)₂Pb. Ber. Pb 26.49. Gef. Pb 26.58.

Das Bleisalz der 2-Sulfonsäure zeigt eine bedeutend größere Löslichkeit in kaltem Wasser.

Hydrazinsalz, (C₁₄H₈O₅S)₂, N₂H₄. Fügt man zu einer wäßrigen Lösung von 1-Sulfonsäure, Hydrazinhydrat bis zur deutlich alkalischen Reaktion, so färbt sich die gelbe Flüssigkeit ganz schwach rötlich, bleibt aber völlig klar. Auf Zusatz von Salzsäure dagegen scheidet sich obiges Salz sofort in Gestalt glänzender, schwach gelb gefärbter Nadelchen aus. Sie sind in heißem Wasser gut löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Bildung eines Silber spiegels. Das Salz ist vollständig unlöslich in Benzol, Aceton und Äther. Eisessig und Pyridin lösen besonders beim Erwärmen.

0.1288 g Sbst.: 5.2 ccm N (20°, 767 mm).

C₂₈H₂₀O₁₀S₂N₂ (608). Ber. N 4.60. Gef. N 4.74.

Anilinsalz, C₁₄H₈O₅S, C₆H₅NH₂. Fügt man zu einer heißen, wäßrigen, 1-proz. Lösung der 1-Sulfonsäure die nötige Menge Anilin, so scheidet sich beim Abkühlen das Anilinsalz in gelblichen, bei 291° schmelzenden Nadeln aus. In Wasser löst es sich in der Kälte nur sehr schwer, leicht beim Erwärmen. Ebenso ist es leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Anilin und Pyridin. Von Benzol, Toluol, Ligroin und Aceton wird es nicht aufgenommen.

¹⁾ A. 160, 32 [1871].

0.1918 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{20}H_{15}O_5SN$ (381). Ber. N 3.67. Gef. N 3.67.

Das Anilinsalz der Anthrachinon-2-sulfonsäure schmilzt bei 314°, krystallisiert in silberweißen Nadeln und zeigt die gleichen Eigenschaften wie das Isomere.

0.1424 g Sbst.: 4.3 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{20}H_{15}O_5SN$ (381). Ber. N 3.67. Gef. N 3.53.

Anhydrid des Anthrachinon-1-sulfohydrazids (Formel II).

10 g fein pulverisiertes Anthrachinon-1-sulfochlorid wurden in 50 ccm Toluol suspendiert, nach und nach mit einer Lösung von 10 ccm Hydrazinhydrat in 30 ccm Alkohol versetzt, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf, und zur Beendigung der Reaktion noch 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die rotbraune Masse wurde mittels Leinwandfilter abgesaugt, die Lauge eingeeengt und die ausgeschiedene Substanz mit der Hauptmasse vereinigt. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mit stark verdünnter Natronlauge zum Sieden erhitzt, wobei bei richtig verlaufener Kondensation völlige Lösung erfolgen muß. Die heiße gelbe Flüssigkeit wurde mit Eisessig neutralisiert und das sich dabei ausscheidende, fast farblose Anhydrid des Anthrachinon-1-sulfohydrazids sofort heiß abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen (5.8 g = 61% der Theorie).

In Wasser und Ligroin ist das Anhydrid unlöslich. Von Alkohol Ather und Eisessig wird es, selbst in der Siedehitze, kaum aufgenommen. In Pyridin, Anilin und Nitro-benzol ist es, besonders beim Erwärmen, leicht löslich und krystallisiert daraus in gelben Kryställchen. Mit Alkali und Hydrosulfit entsteht eine bordeaux-rote Küpe. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reduziert. Mit konz. Schwefelsäure schwach erwärmt, entsteht eine rote Lösung, aus der sich auf Zusatz von Wasser die ursprüngliche Verbindung wieder ausscheidet. Ätzende und kohlen-saure Alkalien lösen mit stark orange-gelber Farbe.

0.0999 g Sbst.: 0.2165 g CO_2 , 0.0304 g H_2O . — 0.1578 g Sbst.: 0.1310 g $BaSO_4$. — 0.1533 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{14}H_8O_3N_2S$ (284). Ber. C 59.14, H 2.81, S 11.27, N 9.85.

Gef. » 59.10, » 2.40, » 11.40, » 9.76.

Versetzt man eine wäßrige Suspension des Anhydrids des Anthrachinon-1-sulfohydrazids mit Natronlauge, so erfolgt Lösung und alsbald krystallisiert aus der orange-gelben Flüssigkeit das gelbe Natriumsalz in glänzenden Blättchen aus. Es löst sich in Wasser und siedendem Alkohol.

0.1625 g Sbst.: 0.0388 g Na_2SO_4 .

$C_{14}H_7O_3N_2SNa$ (306). Ber. Na 7.51. Gef. Na 7.74.

Für die Herstellung des Silbersalzes wurden 2 g Anhydrid in Ammoniak gelöst und die heiße Lösung mit Silbernitrat versetzt; beim Abkühlen krystallisiert das Silbersalz in hellgelben Blättchen aus. Es ist in kaltem Wasser unlöslich.

0.1484 g Sbst.: 0.0544 g AgCl.

$C_{14}H_7O_3N_2S$ Ag (391). Ber. Ag 27.62. Gef. Ag 27.59.

Für die Herstellung des Methylderivates wurden 2 g Anhydrid des Anthrachinon-sulfohydrazids in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Schütteln mit $1\frac{1}{2}$ ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach erfolgter Alkylierung wurde filtriert und mit verdünnter Lauge ausgekocht (1.5 g = 71 % der Theorie). Durch Krystallisation aus Aceton erhält man das Methylderivat in silberweißen, glänzenden Blättchen. Zersetzungspunkt 239°. Es ist in Toluol, Nitrobenzol, Pyridin und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur, in Alkohol, Aceton und Eisessig erst beim Erwärmen löslich. Konz. Schwefelsäure wird carminrot gefärbt.

0.1147 g Sbst.: 0.2019 g CO_2 , 0.0417 g H_2O . — 0.0945 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{15}H_{10}O_3N_2S$ (298). Ber. C 60.40, H 3.35, N 9.39.

Gef. » 60.44, » 4.07, » 9.29.

Das Acetylderivat wurde mittels Essigsäureanhydrid und Pyridin hergestellt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 237° und bildet hellgelbe Nadeln. Es ist in Wasser, Ligroin und Äther unlöslich und wird von Pyridin, Aceton, Benzol und Eisessig leicht in der Siedehitze gelöst.

0.1764 g Sbst.: 0.3800 g CO_2 , 0.0531 g H_2O .

$C_{16}H_{10}O_4N_2S$ (326). Ber. C 58.89, H 3.06.

Gef. » 58.74, » 3.36.

Anhydrid des Anthrachinon-1-sulfamids (Formel III).

10 g getrocknetes und fein pulverisiertes Anthrachinon-1-sulfochlorid (Rohprodukt) wurden in 20 ccm wasserfreiem Nitrobenzol gelöst und so weit abgekühlt, bis sich die ersten Krystalle ausscheiden; hierauf wurde unter Schütteln mit 20 ccm konz. Ammoniakflüssigkeit versetzt, wobei ein braungelbes Produkt ausfiel. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch kurze Zeit geschüttelt, das Nitrobenzol mittels Dampf abgetrieben, der grauweiße Rückstand filtriert, erst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Das Rohprodukt (7.5 g, d. s. 83 % der Theorie) war fast rein.

Für die Analyse wurde es aus Pyridin oder der 5-fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert und in Form hellgelber, glänzender, verfilzter Nadeln erhalten. Schmp. 321° (korr.).

0.1886 g Sbst.: 0.4330 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 8.0 ccm N (20°, 775 mm).

C₁₄H₇O₂NS (269). Ber. C 62.45, H 2.60, N 5.20.

Gef. » 62.61, » 2.90, » 5.30.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Ligroin; Alkohol und Äther lösen selbst in der Siedehitze sehr wenig. In Benzol und Eisessig ist sie schwer, in Pyridin und Anilin gut beim Erwärmen löslich. Konz. Schwefelsäure wird hellgelb gefärbt. Durch Natronlauge wird das Produkt nicht verändert.

Für die Herstellung des Anthrachinon-1-sulfanilids wurden 5 g Anthrachinon-1-sulfochlorid mit 40 ccm Anilin auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt; nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich das Anilid als hellbrauner Niederschlag ausschied (5 g). Schmp. 212°. Aus Toluol umkrystallisiert, bildet das Anilid gelblichgelbe Nadeln, die bei 216° (korr.) schmelzen, in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich sind, von Benzol und Eisessig in der Siedehitze gelöst werden. Löst man das Produkt in konz. Schwefelsäure durch schwaches Erwärmen und fügt dann wenig Wasser hinzu, so bleibt die Lösung klar, indem Verseifung unter Bildung der im Wasser leicht löslichen Sulfonsäure eintritt. Beim Erkalten krystallisiert aus der Lösung das Anilinsalz der Anthrachinon-1-sulfonsäure aus. Die mit Hydrosulfit dargestellte Küpe ist carminrot, doch besitzt sie keine Affinität zur Faser. Beim Erhitzen des Anilids über den Schmelzpunkt erfolgt tiefgreifende Zersetzung. Anilinoanthrachinon konnte nicht nachgewiesen werden.

0.1590 g Sbst.: 5.2 ccm N (17°, 774 mm).

C₂₀H₁₃O₄SN (363). Ber. N 3.85. Gef. N 3.92.

Anthrachinon-1-sulfo-monomethylanilid

wurde aus 2 g Anthrachinon-sulfochlorid mit 10 ccm Monomethylanilin genau wie das Anilidderivat hergestellt. Es bildet gelbliche, bei 205° schmelzende Blättchen. Beim Erhitzen auf 240° zersetzt es sich unter Gasentwicklung, Lackmus wird gerötet.

0.1280 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₄SN (372). Ber. C 66.84, H 4.01.

Gef. » 66.96, » 4.28.

Die Nitrierung der Anthrachinon-1-sulfonsäure ist von R. E. Schmidt¹⁾ sowie in dem D. R. P. 164 293 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Cie. beschrieben. Nach diesen Angaben wird anthrachinon-1-sulfonsaures Kalium in Schwefelsäure-Lösung mit Sal-

¹⁾ B. 37, 71 [1904].

petersäure in der Wärme nitriert, wobei sich die gebildete 1.5-Nitro-sulfonsäure abscheidet, während die isomere 1.8-Nitro-sulfonsäure in Lösung bleibt und durch Eingießen in Wasser gewonnen werden kann.

Da die so erhaltenen Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren keinen scharfen Schmelzpunkt haben und nur durch die verschiedene Krystallform ihrer Kaliumsalze charakterisiert sind, so wurde nach einem Verfahren gesucht, um diese Sulfonsäuren in Verbindungen mit scharfem Schmelzpunkt überzuführen. Dies gelang durch Umwandlung der Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren in die entsprechenden Chlor-nitro-anthrachinone durch Behandeln mit Natriumchlorat¹⁾ und Salzsäure in wäßriger Lösung. Diese Chlor-nitro-anthrachinone besitzen einen scharfen Schmelzpunkt, und die ganze Reaktion läßt sich leicht mit 0.1 g Substanz durchführen.

Unter Benutzung dieses Prüfungsverfahrens zeigte es sich, daß bei genauer Befolgung der Angaben von Schmidt die gebildeten Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren nicht völlig einheitlich sind, indem die daraus hergestellten Chlor-nitro-anthrachinone keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Die Reinigung des Kaliumsalzes der 1.5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure gelingt sehr leicht durch Krystallisation aus heißem Wasser, wobei die leichter lösliche isomere 1.8-Verbindung in der Mutterlauge bleibt. Für die Reindarstellung der letzteren erwies sich ihr Bariumsalz als recht geeignet.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde nun folgendermaßen verfahren:

20 g fein pulverisiertes anthrachinon-1-sulfonsaures Kalium wurden in 50 ccm Schwefelsäure (96%) durch Erwärmen gelöst und sodann 10 ccm Salpetersäure (45 $\frac{1}{2}$ Bé.) zutropfen lassen. Unter Rühren wurde 6 Stdn. auf Wasserbadtemperatur gehalten und das abgekühlte Reaktionsprodukt über Asbest filtriert. Der Rückstand wurde in ca. 350 ccm Wasser gelöst und mit Kaliumchlorid versetzt. Aus der noch warmen Lösung krystallisierte ein Produkt in goldgelben Blättchen aus, das warm abgesaugt wurde und nach Überführung in das Chlorderivat einen Schmelzpunkt von 302° zeigte. Ausbeute 7.8 g. Das Filtrat wurde mit der schwefelsauren, von der Nitrierung herrührenden Mutterlauge vereinigt. Beim Abkühlen schied sich aus derselben 9 g eines Salzes aus, dessen Chlorderivat bei 245° schmolz. Dieses Salz wurde darauf in Wasser gelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und zu der kochenden Lösung Bariumchlorid hinzugegeben. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde siedend heiß abgesaugt. (I) Reine 1.5-Verbindung. Die

¹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. D. R. P. 205 195, 214 150.

geringe bei 50° erfolgte weitere Abscheidung, ist ein Gemisch von 1.8- und 1.5-Verbindung (II) und das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisierte Produkt (III) ist reines 1.8-nitro-anthrachinon-sulfonsaures Barium.

Jede einzelne Fraktion wurde mit Wasser aufgekocht, mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat heiß filtriert und aus dem Filtrat mittels Chlorkalium die Kalisalze hergestellt. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

I. 1.3 g, Schmp. des Chlorderivates 300°,
II. 0.2 », » » » 270°,
III. 6.8 », » » » 257°.

Die Gesamtausbeute betrug also 9.1 g 1.5-nitro-anthrachinon-sulfonsaures Kalium, 6.8 g 1.8-Derivat und 0.2 g eines Gemisches der beiden Substanzen.

Bei den weiteren Untersuchungen ergab sich, daß man auch nach den Angaben von Schmidt eine Trennung der beiden isomeren Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren vornehmen kann, wenn man das ausgeschiedene 1.5-Derivat heiß filtriert (nicht erst nach dem Abkühlen) und die in der schwefelsauren Mutterlauge befindliche 1.8-Nitrosulfonsäure nicht durch Eingießen in Wasser zur Abscheidung bringt, sondern durch langes Stehenlassen¹⁾ auskrystallisieren läßt. Die Gesamtausbeute betrug 15.6 g und zerfiel in 8.1 g reines 1.5-Derivat und 7.5 g 1.8-Derivat, dessen Chlorprodukt zwischen 256 und 258° schmolz.

5-Nitro-anthrachinon-1-sulfonsaures Kalium.

Die Herstellung dieses Körpers ist bereits oben beschrieben worden. Aus Wasser umkrystallisiert, erhält man das Salz in goldgelb glänzenden Blättchen. Eine wäßrige Lösung des Salzes, heiß mit Bariumchlorid versetzt, gibt sofort einen dicken, weißen Niederschlag des Bariumsalzes. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0.0715 g Bariumsalz.

0.1614 g Sbst.: 4.9 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1557 g Sbst.: 0.0367 g K_2SO_4 .

$C_{14}H_6O_7NSK$ (371). Ber. N 3.77, K 10.51.

Gef. » 3.54, » 10.58.

Zum Konstitutionsbeweis wurde 1 g fein pulverisiertes nitro-anthrachinon-sulfonsaures Kalium mit 10 ccm Ammoniak im Schießrohr 7 Stdn. auf 225° erhitzt. Das tiefviolette Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgezogen und der Rückstand, 0.4 g, aus Eisessig umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper vom Schmp. 319° (korr.) konnte mit dem von Noelting und Wortmann²⁾ aus 1.5-Dinitro-

¹⁾ Diese Abänderung wurde dem einen von uns durch Hrn. Prof. Dr. Gattermann (Freiburg) mitgeteilt. Ullmann.

²⁾ B. 39, 637 [1906].

anthrachinon dargestellten 1.5-Diamino-anthrachinon identifiziert werden.

0.1296 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238). Ber. N 11.77. Gef. N 11.56.

8-Nitro-anthrachinon-1-sulfonsaures Kalium.

Die Herstellung dieser Verbindung ist gleichfalls bereits beschrieben. In Wasser ist das Salz annähernd doppelt so löslich wie die isomere 1.5-Verbindung. Das Bariumsalz dagegen ist bei gewöhnlicher Temperatur ca. dreimal so leicht löslich als sein Isomeres.

0.2065 g Sbst.: 0.0526 g K_2SO_4 .

$C_{14}H_6O_7SNK$ (371). Ber. K 10.51. Gef. K 11.44.

Eine wäßrige Lösung des Salzes, mit Bariumchlorid versetzt, gibt in der Kälte einen geringen Niederschlag des Bariumsalzes, der schon bei gelindem Erwärmen sich wieder löst. 100 ccm H_2O lösen bei 20° 0.2478 g Bariumsalz.

Zum weiteren Beweis für die Reinheit des Kaliumsalzes wurde das daraus hergestellte und umkrystallisierte Sulfochlorid (s. S. 555) mit Wasser verseift und die heiße Lösung mit Bariumchlorid versetzt. Das beim Erkalten auskrystallisierende Bariumsalz gab bei der Behandlung mit Chlorat und Salzsäure ein bei 263° (korr.) schmelzendes Chlorderivat. Auch aus der Mutterlauge des Bariumsalzes wurde ausschließlich das gleich schmelzende 1-Chlor-8-nitro-anthrachinon erhalten. Durch diese zahlreichen Versuche ist also die Reinheit des 1.8-nitro-anthrachinon-sulfonsauren Kaliums auf das schärfste festgestellt.

5-Nitro-anthrachinon-1-sulfochlorid.

5 g getrocknetes und fein pulverisiertes 5-nitro-anthrachinon-1-sulfonsaures Kalium wurden nach der gleichen Methode, wie sie für die Darstellung des Anthrachinon-1-sulfochlorids beschrieben wurde, durch Erwärmen mit 4 g Phosphorpentachlorid und 16 g Phosphoroxychlorid in das entsprechende Sulfochlorid übergeführt. Die Ausbeute ist 4.2 g = 89% der Theorie. Schmp. 271°. Aus Nitrobenzol gereinigt, krystallisiert es in gelben Nadeln. Schmp. 277° (korr.) Beim längeren Aufbewahren erfolgt geringe Zersetzung, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

0.2094 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{14}H_6O_6SNCl$ (351.5). Ber. N 3.98. Gef. N 3.80.

In Benzol und Toluol ist es in der Kälte schwer, leicht in der Wärme löslich. In Aceton und Eisessig löst es sich in der Hitze schwer auf.

Das isomere 8-Nitro-anthrachinon-1-sulfochlorid schmilzt bei 245° und krystallisiert in gelben Nadeln, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweisen wie das Isomere.

0.1232 g Sbst.: 4.6 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{14}H_6O_6SNCl$ (351.5). Ber. N 3.98. Gef. N 4.13.

Das 5-amino-anthrachinon-1-sulfonsaure Kalium soll sich, nach den Angaben des D. R. P. Nr. 148 875 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, aus dem durch Reduktion des rohen Nitrierungsproduktes der Anthrachinon-1-sulfonsäure erhaltenen Gemisch leicht isolieren lassen. Als bedeutend zweckmäßiger erwies es sich aber, reines 5-nitro-anthrachinon-1-sulfonsaures Kalium als Ausgangsprodukt zu verwenden. 10 g wurden mit 30 ccm Wasser zu einem Brei verrieben und dann langsam mit einer Lösung von 10 g Schwefelkalium in 20 ccm Wasser versetzt. Bei weiterem Rühren bildet sich die dunkelgrüne Hydroxylamin-Verbindung, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad in das violette Aminoderivat übergeht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und ausgewaschen. Ausbeute 7.2 g = 78 % der Theorie. Aus Eisessig umkrystallisiert, scheidet sich das Kaliumsalz in violetten Nadeln aus.

0.1368 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 717 mm). — 0.1232 g Sbst.: 0.0314 g K_2SO_4 .

$C_{14}H_6O_5SNK$ (341). Ber. N 4.10, K 11.40.

Gef. » 3.88, » 11.44.

In kaltem Wasser ist die Aminoverbindung schwer, in warmem leicht mit violetter Farbe löslich; in Äther, Benzol und Aceton ist sie unlöslich. Auf Zusatz von Bariumchlorid zur wäßrigen Lösung scheidet sich ein schwer lösliches Bariumsalz ab.

Das 8-amino-anthrachinon-1-sulfonsaure Kalium ist in Wasser und Eisessig leichter löslich als sein Isomeres. Auf Zusatz von Bariumchlorid zur heißen wäßrigen Lösung findet keine Ausscheidung statt.

0.1764 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{14}H_6O_5SNK$ (341). Ber. N 4.10. Gef. N 3.95.



2 g 5-nitro-anthrachinon-1-sulfonsaures Kalium wurden mit 60 ccm Wasser und 9 ccm roher Salzsäure am Rückflußkühler bis zur Lösung erhitzt; zur kochenden Flüssigkeit ließ man langsam 2 g Natriumchlorat, in 10 ccm Wasser gelöst, zufließen, wobei sich allmählich ein

hellgelbes, flockiges Produkt ausschied. Die Umsetzung war beendet, als das Filtrat farblos wurde. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser ausgewaschen und wog 1.4 g = 100% der Theorie. Schmp. 302° (unkorr.). Aus Nitro-benzol oder Eisessig umkrystallisiert, erhält man gelb gefärbte, verfilzte Nadeln, die bei 314° (korr.) schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin, werden von Benzol und Toluol schwer in der Siedehitze mit gelber Farbe aufgenommen, leichter von Eisessig. Nitro-benzol und Pyridin lösen gut bei gelindem Erwärmen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zitronengelb gefärbt.

0.1638 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{14}H_6O_4NCl$ (287.5). Ber. N 4.86, Cl 12.35.

Gef. » 4.94, » 12.22.

Zur Bestimmung der Reinheit wurde nach dem von F. Ullmann und Fodor¹⁾ angegebenen Verfahren das 1.5-Chlor-nitro-anthrachinon mittels *p*-Toluolsulfamid in das von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. im D. R. P. 147851 sowie von F. Ullmann und van der Schalk²⁾ beschriebene 1.5-Nitro-amino-anthrachinon übergeführt.

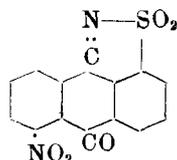
0.5 g 1-Chlor-5-nitro-anthrachinon wurden mit 0.5 g *p*-Toluolsulfamid, 0.4 g Pottasche, einer Spur Kupferacetat und Naturkupfer C in 5 ccm Nitrobenzol am Rückflußkühler auf 180—200° erhitzt. Nach 3 Stdn. wurde die Reaktion unterbrochen und nach dem Erkalten filtriert. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zur Entfernung anorganischer Bestandteile aufgeköcht, nach dem Trocknen mit konz. Schwefelsäure schwach erwärmt, die rotbraune Lösung mit Wasser gefällt und das bei 278° schmelzende Rohprodukt aus Eisessig umkrystallisiert. Das so gereinigte 1.5-Nitro-amino-anthrachinon schmolz bei 293° und erwies sich identisch mit der aus 1.5-Dinitro-anthrachinon erhaltenen Substanz.

Das 1.8-Chlor-nitro-anthrachinon, welches genau wie das Isomere gewonnen wurde, schmilzt bei 263° (korr.) und ist auch in den organischen Lösungsmitteln leichter löslich als dieses.

0.1604 g Sbst.: 0.0815 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4NCl$ (287.5). Ber. Cl 12.35. Gef. Cl 12.56.

Anhydrid des 5-Nitro-anthrachinon-1-sulfamids,



Es wurde zunächst versucht, das Nitroderivat durch direkte Nitrierung des Anhydrids des Anthrachinon-sulfamids darzustellen; jedoch

¹⁾ A. 380, 307 [1911]. ²⁾ A. 388, 199 [1912].

blieb das Ausgangsmaterial meist unverändert. Recht gut erhältlich ist aber dieses Produkt aus dem entsprechenden Sulfochlorid.

5 g Nitro-anthrachinon-sulfochlorid wurden in 10 ccm Nitro-benzol gelöst, nach dem Abkühlen unter Schütteln mit 15 ccm konz. Ammoniak versetzt, das Nitro-benzol sodann mit Dampf abgeblasen und der braune Rückstand heiß filtriert. Es schmolz über 400° und krystallisierte aus Nitro-benzol in schwach braun gefärbten, verfilzten Nadeln vom Schmp. 425° . Ausbeute 3.5 g.

0.1685 g Sbst.: 0.3313 g CO_2 , 0.0331g H_2O . — 0.1236 g Sbst.: 10 ccm N (18° , 717 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ (314). Ber. C 53.56, H 1.91, N 8.91.
Gef. » 53.62, » 2.19, » 8.81.

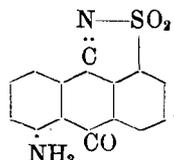
Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton lösen die Substanz nicht. Nitro-benzol, Pyridin und Anilin nehmen sie schwer in der Kälte, leicht beim Erwärmen auf. Alkali bewirkt keine Veränderung. Die mit Alkali und Hydrosulfit dargestellte Küpe ist dunkelgrün gefärbt und färbt die Faser in schwach roten Tönen. Konz. Schwefelsäure löst bei schwachem Erwärmen mit hellgelber Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt das unveränderte Produkt wieder aus.

Das Anhydrid des 8-Nitro-anthrachinon-1-sulfamids wurde wie das Isomere gewonnen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 314° (korr.). Es ist sehr schwer löslich in Toluol, schwer in Eisessig und gut in Anilin, Pyridin und Nitrobenzol.

0.1288 g Sbst.: 10.5 ccm N (18° , 717 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5\text{SN}_2$ (314). Ber. N 8.91. Gef. N 9.02.

Anhydrid des 5-Amino-anthrachinon-1-sulfamids,



2 g Nitroderivat wurden mit 10 ccm 8-proz. Natronlauge verrieben und dann langsam unter Schütteln 3 g Hydrosulfit hinzugegeben. Die Masse färbte sich erst grün und dann tiefblau, indem Lösung eintrat. Hierauf wurde mit Wasser versetzt und Luft eingeblasen, wobei sich das Aminoderivat in violetten Flocken ausschied. Ausbeute 1.2 g. Aus Nitrobenzol gereinigt, krystallisiert es in dunkelviolettten Blättchen, die bei 428° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. Von Alkohol, Eisessig und Toluol wird

es sehr schwer beim Erwärmen mit violetter Farbe aufgenommen. Leicht lösen, bei schwachem Erwärmen, Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit violetter Farbe. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

0.1550 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₁₄H₈O₃N₂S (248). Ber. C 59.15, H 2.81.

Gef. » 59.12, » 3.10.

68. Martin Jacoby: Über den vermeintlichen Abbau der Stärke durch Formaldehyd.

[Aus dem biochemischen Laboratorium des Krankenhauses Moabit in Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1919.)

Auf Grund von Versuchen, die sie in diesen »Berichten« beschrieben hat, hält Gertrud Woker¹⁾ es für sehr wahrscheinlich, daß Formaldehyd Modelleigenschaften der Diastase besitzt. v. Kaufmann²⁾ konnte die Wokerschen Angaben nicht bestätigen. Seine Versuche ließen sich am ungezwungensten dahin deuten, daß die Stärke vom Formaldehyd nicht hydrolysiert wird, sondern eine Verbindung mit dem Aldehyd eingeht. Jedoch will Woker die Beweiskraft der v. Kaufmannschen Versuche nicht anerkennen.

Wenn die Annahme Wokers richtig wäre, würden ihre Versuche einen entschiedenen Fortschritt der Fermentforschung bedeuten. Es schien mir daher wünschenswert, die Beobachtungen der Autoren nachzuprüfen. Nach meinen Befunden muß ich den Behauptungen Wokers durchaus widersprechen und mich dem Standpunkte v. Kaufmanns anschließen.

Wokers Grundversuch ist folgender: Bringt man je 2 ccm einer 10-proz. Lösung von löslicher Stärke mit verschiedenen Mengen von Formaldehyd zusammen, so beobachtet man nach Zusatz einiger Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, daß bei genügendem Formaldehyd-gehalt der Proben nicht mehr die Jod-Stärke-Blaufärbung eintritt, sondern mit wachsendem Formaldehyd-gehalt rote bis gelbe Farbtöne auftreten, die endlich bei einer bestimmten Formaldehydmenge der reinen Jodfarbe entsprechen.

Diesen schon von Syniewski beschriebenen Versuch Wokers kann ich ebenso, wie es auch v. Kaufmann bereits getan hat, bestätigen. Eine derartige Formaldehydreihe ähnelt einer Versuchsreihe, bei der man steigende Mengen Diastase zu Stärke hinzufügt und

¹⁾ B. 49, 2311 [1916]; 50, 679 [1917].

²⁾ B. 50, 198 [1917].