

**204. R. Scholl: Über die Einwirkung von Kaliumhypochlorit auf Alizarin in alkalischer Lösung.**

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 26. August 1919.)

In Fortsetzung der Versuche über die Oxydation von Alizarin in alkalischer Lösung wurde auch die Einwirkung von Hypochlorit untersucht. Während bei der Einwirkung von Ferricyankalium, wie vor kurzem mitgeteilt worden ist<sup>1)</sup>, unter Aufspaltung des hydroxylierten Kernes Oxynaphthochinono-vinylglyoxylsäure entsteht, die weiterhin in Benzcumarinchinon und Naphthofuranchinon übergeführt werden kann, nimmt die Einwirkung von Hypochlorit — wenigstens in der Hauptsache — einen gewissermaßen entgegengesetzten Verlauf, indem hier, wie zu zeigen sein wird, kein Abbauprodukt, sondern ein Aufbauprodukt, ein Bianthrachinonyl-Derivat entsteht.

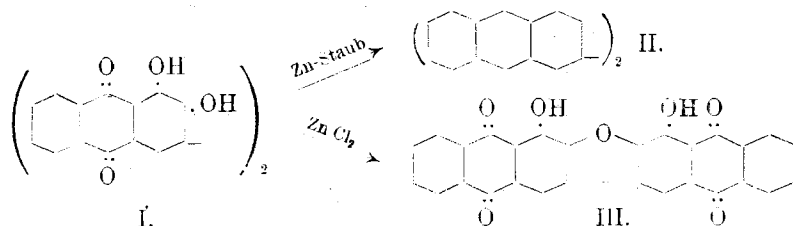
Das Verhalten des Alizarins gegen Hypochlorit ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne daß man über die Beobachtung, daß es dabei zerstört und in farblose Verbindungen verwandelt wird, hinausgekommen wäre<sup>2)</sup>. Der Grund liegt in der Wahl von Versuchsbedingungen, unter denen lösliche und daher leicht weiter veränderliche, erste Einwirkungsprodukte entstanden. Unter geeigneten Bedingungen, wie sie im Folgenden mitgeteilt werden, können aber solche Produkte festgehalten werden.

Behandelt man Alizarin in Kalilauge mit Kalium-hypochlorit, so entsteht u. a. ein in der kalten Lauge unlösliches dunkelblaues Kaliumsalz, das infolge seiner Ausscheidung der weiteren Einwirkung des Hypochlorits entzogen wird. Die dem Salze entsprechende Säure hat die Zusammensetzung  $C_{28}H_{14}O_8$ . Sie gibt ein Tetracetyl-Derivat und liefert bei der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Vakuum den gleichen Kohlenwasserstoff  $C_{28}H_{18}$  wie das vergleichsweise destillierte 2.2'-Bianthrachinonyl, nämlich 2.2'-Bianthryl (Formel II). Die Säure muß also ein Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyl sein. Da sie durch schmelzendes Chlorzink anhydriert wird, was nur unter Bildung eines Furan-Derivates erfolgen kann, müssen die Hydroxyle in den durch die Biphenyl-Bindung verknüpften Kernen stehen. Die Säure ist demnach 3.4.3'.4'-Tetraoxy-2.2'-bianthra-

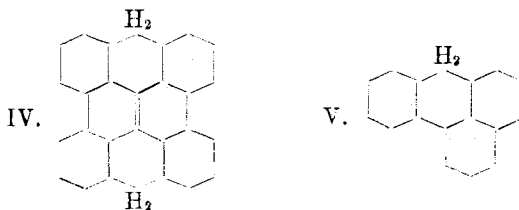
<sup>1)</sup> Scholl und Zinke, B. 51, 1419 [1918]; 52, 1142 [1919].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Nölting, Z. Ang. 25, II 1606 [1912]; Zinke, B. 25, 400 [1892]; Wedekind, D. R. P. 152 175 und 153 194 (Friedländer, Fortschr. d. Teerfarben-Fabr. 7, 167, 169).

chinonyl (Formel I), das Furan-Derivat 4,4'-Dioxy-2,2'-bianthra-  
chinonylen-3,3'-oxyd (Formel III).



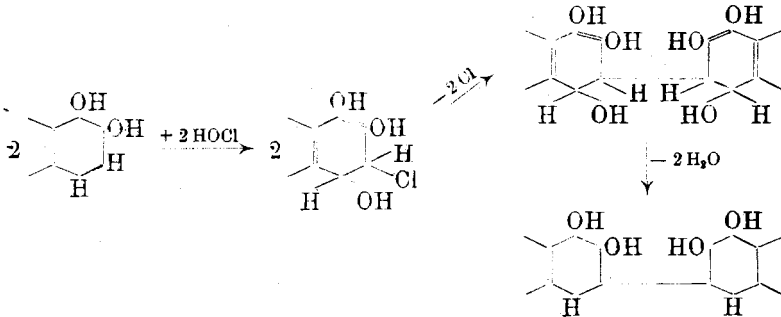
Um dem Einwande zu begegnen, daß sich die Biphenyl-Bindung beim Tetraoxy-bianthrachinonyl in 1,1'-Stellung befinden könne und erst bei den hohen Temperaturen der Zinkstaub-Destillation und Chlorzink-Schmelze in die 2,2'-Stellung verschoben werde, haben wir auch das bekannte 1,1'-Bianthrachinonyl der Zinkstaub-Destillation unterworfen. Dabei wurde kein Bianthryl, sondern überraschenderweise *meso*-Naphtho-dianthron<sup>1)</sup> erhalten. Es entsteht höchstwahrscheinlich über die Vorstufe des unbekanntes Dihydro-*meso*-naphthobianthryls, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub> (Formel IV), das sich also vermutlich bei der Entnahme aus dem Rohr und den folgenden Handhabungen oxydierte, also eine gleiche Luftempfindlichkeit aufweisen würde wie das ähnlich gebaute 1,9-Benzanthron (Formel V), das sich bekanntlich außerordentlich leicht zu Benzanthron oxydiert<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> Scholl und Mansfeld, B. 43, 1734 [1910]; H. Meyer, Bondy und Eckert, M. 33, 1455 [1912].

<sup>2)</sup> Scholl und Lentz, B. 44, 1667 [1911]. Das von P. Jacobson in dem ausgezeichneten Lehrb. d. org. Ch. von V. Meyer u. P. Jacobson 2. Bd., 3. Teil (1919) Seite 1105 geäußerte Bedenken gegen die Bezeichnung 1,9-Benzanthron, die er durch 1,9-Benzanthron zu ersetzen vorschlägt, erscheint mir unbegründet. Namen haben den Zweck, die Konstitution einer Verbindung möglichst kurz und eindeutig zum Ausdruck zu bringen. Die Bezeichnung 1,9-Benzanthron genügt dieser Forderung vollkommen. Sie nur mit Rücksicht auf einen Nomenklatur-Gebrauch, dem bisher keine gegensätzliche Bedeutung beigelegt wurde, durch 1,9-Benzanthron zu ersetzen, will mir als eine das Gedächtnis unnötig belastende Neuerung erscheinen.

Den Oxydationsvorgang des Alizarins, der zum Tetraoxy-bianthrachinonyl führt, haben wir uns wohl so vorzustellen, daß sich erst unterchlorige Säure an die hydroxylierten Kerne anlagert, dann je zwei solcher Kerne sich durch Abgabe von Chlor (oder Chlorwasserstoff) an die alkalische Lauge verbinden, und daß schließlich unter Abspaltung von Wasser (oder Wasser und unterchloriger Säure) das Tetraoxy-bianthrachinonyl entsteht:



Das erwähnte 2,2'-Bianthryl ist ein ausgesprochen farbiger Kohlenwasserstoff. Er bildet gelbe Krystallblättchen von grüner Fluorescenz. Der Hinweis erscheint um so mehr angebracht, als die längst bekannte, von verschiedenen Autoren vermerkte Tatsache, daß 9,9'-Bianthryl gelbliche, seine Chlor- und Brom-Derivate gelbe Farbe zeigen<sup>1)</sup>, in den Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe meines Wissens bisher keine Berücksichtigung gefunden hat. Die Farbe dieser Kohlenwasserstoffe ist aber nicht entfernt so lebhaft wie des gewissermaßen zwei quer durch-einandergelegte Anthracenkerne enthaltenden, dicht geschlossen gebauten, goldgelben und in Lösungen prachtvoll blau fluoreszierenden Perylens<sup>2)</sup>.

### Versuche.

(Bearbeitet mit Emil Schwinger und Alb. Kabatschnik.)

3.4.3'.4'-Tetraoxy-2,2'-bianthrachinonyl (Formel I).

Die Verbindung wurde nach zwei Verfahren bereitet.

1. Man läßt 600 ccm Kaliumhypochlorit-Lösung, bereitet durch Sättigen einer kalt gehaltenen Kalilauge (1 : 10) mit Chlor und folgendem Zusatz von Kalilauge bis zur Rötung von Phenol-phthalein-

<sup>1)</sup> Schulze, B. 18, 3035 [1885]; Liebermann und Gimbel, B. 20, 1855 [1887]; Sachse, B. 21, 2513 [1888].

<sup>2)</sup> Scholl, Seer und Weitzenböck, B. 43, 2204 [1910].

Papier, zu einer Lösung von 30 g »technisch reinem« Alizarin in 450 g Kalilauge (1 : 30) unter gutem Rühren im Laufe von 1½—2 Stdn. fließen, rührt noch 1 Std. weiter und saugt ab.

Das Filtrat enthält neben Alizarin ein in Alkalien mit braun- bis kirschroter Farbe leicht lösliches, aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure in gelben Flocken fällbares Produkt (etwa 5 g), das nicht näher untersucht wurde.

Der auf dem Filter befindliche blauschwarze Rückstand enthält das Kaliumsalz des Tetraoxy-bianthrachinonyls. Er wird mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zerrieben, wobei er die gelbrote Farbe des freien Tetraoxy-bianthrachinonyls annimmt. Man säugt ab, wäscht kurz mit Wasser, preßt den schwer auswaschbaren, gallertartigen Rückstand auf der Nutsche zusammen, verreibt ihn mit ½ l Alkohol und kocht auf dem Wasserbade, bis er körnig geworden und sich leicht absaugen und auswaschen läßt. Der leuchtend gelbrote Körper wird bei 100° getrocknet und zur Entfernung von Nebenprodukten und unverändertem Alizarin mit ½ l Eisessig ausgekocht. Ausbeute 11 g.

2. Statt mit fertigem Kaliumhypochlorit zu oxydieren, leitet man Chlor aus 50 g Kaliumpermanganat und 300 ccm konz. Salzsäure<sup>1)</sup> in die bei 15—20° gehaltene Lösung von 50 g Alizarin in 1630 g 8-proz. Kalilauge unter gutem Turbinieren ein, macht, falls die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer geworden, mit Kalilauge alkalisch und saugt ab<sup>2)</sup>. Weiterbehandlung wie bei 1.

Zur vollständigen Entfernung der leichter löslichen Verunreinigungen kocht man das nach 1. oder 2. erhaltene Produkt zweimal kurze Zeit mit je 20 Tln. und ein drittes Mal 1 Std. lang mit 5 Tln.

<sup>1)</sup> Nach Graebe, B. 35, 44 [1902].

<sup>2)</sup> Die angewandten Mengen Chlor sind um ein Vielfaches größer als die für die Bildung von Tetraoxy-bianthrachinonyl berechneten. Mit den berechneten Mengen erhält man sehr schlechte Ausbeuten. Es werden also erhebliche Mengen Hypochlorit für die Bildung der in Lauge leicht löslichen Nebenprodukte verbraucht.

Es wurden auch Versuche angestellt, Alizarin durch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid nach der von Scholl und Seer mitgeteilten Methode zur Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs (A. 394, 111 [1912]), auch unter Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel und Einleiten von Sauerstoff, in Tetraoxy-bianthrachinonyl überzuführen. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoff bildete sich eine Aluminiumverbindung des Alizarins. Bei höheren Temperaturen trat Verkohlung ein.

Nitro-benzol aus<sup>1)</sup>. Es wird dabei in der Flüssigkeit krystallinisch und bildet glitzernde, dunkelgelbrote, mikroskopische, rhombische oder sechseitige, prismatische Tafeln.

0.1870 g Sbst. (bei 210° getr.): 0.4819 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O. — 0.1102 g Sbst.: 0.2837 g CO<sub>2</sub>, 0.0310 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> (478.11). Ber. C 70.28, H 2.95.

Gef. » 70.28, 70.21, » 3.04, 3.15.

Tetraoxy-bianthrachinonyl wird, nach vorherigem Dunkeln, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, zwischen 384° und 395° unter Gasentwicklung dünnflüssig. Es ist in den gebräuchlichen tief-siedenden, indifferenten Mitteln so gut wie unlöslich, sehr schwer löslich in siedendem Nitro-benzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte schwer, in der Hitze leicht mit roter Farbe und wird durch Wasser unter Bildung eines gelbroten Breies wieder gefällt. Es tritt in zwei verschiedenen Formen auf, die wechselseitig in einander verwandelt werden können, worüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

*Quartäres Natriumsalz.* Aus amorphem Tetraoxy-bianthrachinonyl (aus konz. Schwefelsäure durch Wasser) und alkoholischem Natriumäthylat (aus Natrium und wasserfreiem Alkohol) und Auswaschen mit wasserfreiem Alkohol und Äther. Dunkelblau, in Alkohol mit reinblauer Farbe löslich.

0.1946 g Sbst.: 0.0886 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>4</sub>. Ber. Na 16.25. Gef. Na 14.74.

Das Salz ist in verdünnter Natronlauge kalt schwer, heiß ziemlich leicht mit tief reinblauer Farbe löslich.

Das *Kaliumsalz* ist in verdünnter Kalilauge in der Kälte so gut wie unlöslich, in der Hitze sehr schwer löslich. Durch viel Wasser werden diese Salze vollkommen hydrolytisch gespalten.

Mit alkalischem Hydrosulfit gibt Tetraoxy-bianthrachinonyl beim Erwärmen eine rote Lösung, die keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt und an der Luft das blaue Natriumsalz zurückbildet. Bezüglich der Schönheit der Beizenfärbungen steht Tetraoxy-bianthrachinonyl weit hinter Alizarin zurück.

#### *Tetracetyl-tetraoxy-bianthrachinonyl.*

Durch 10-stündiges Kochen von 0.5 g Tetraoxy-bianthrachinonyl mit 200 g Essigsäure-anhydrid (wobei 0.114 g unveränderte Substanz

<sup>1)</sup> Das Absaugen der siedend heißen Flüssigkeit bewirkt man am besten unter Benutzung einer Vakuumblocke mit oberem Tubus, in den der Saugtrichter und bei Ermangelung eines seitlichen Tubus auch das Verbindungsrohr mit der Pumpe eingeführt wird. Das Filtrat läuft in ein unter der Glocke befindliches Becherglas. Man vermeidet so das Springen der üblichen Absauggefäße.

ungelöst), Filtrieren nach dem Erkalten und Einengen des Filtrats auf 75 ccm. Die nach mehreren Tagen abgeschiedenen gelben Krystalle (0.433 g) wurden aus 25 g siedendem Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Schmp. 278—280°.

3.836 mg Sbst. (bei 180° getr.): 9.40 mg CO<sub>2</sub>, 1.18 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 66.85, H 3.43.

Gef. » 66.83, » 3.44.

### 2.2'-Bianthryl (Formel II).

#### a) Aus Tetraoxy-bianthrachinonyl durch Zinkstaub-Destillation.

Die Destillation wurde in einem von Wasserstoff durchströmten Rohre bei einem Druck von 15—30 mm bei mäßiger Glut mit zehnmal je 0.5 g Substanz ausgeführt. Das Sublimat wurde mit siedendem Chinolin ausgezogen. Beim Erkalten krystallisierte der größte Teil des 2.2'-Bianthryls aus. Durch Einengen der Mutterlauge konnte eine weitere Menge erhalten werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol mit der Hauptmenge vereinigt wurde. Durch weiteres Umkrystallisieren aus siedendem Xylol erhält man den Körper rein vom Schmp. 355° (unkorr.).

Wird die Zinkstaub-Destillation unter gewöhnlichem Druck ausgeführt, dann kann dem Sublimat durch wenig siedendes Benzol ein leichter löslicher Anteil entzogen werden, der durch Umkrystallisieren aus Eisessig und wiederholte Sublimation gereinigt, farblose, blau fluoreszierende Krystallblätter vom Schmp. 210° (unkorr.) bildet und sich als Anthracen erweist. Das Pikrat bildete rote Nadeln vom Schmp. 139—140° (nach Graebe 138°).

#### b) Aus 2.2'-Bianthrachinonyl<sup>1)</sup> durch Zinkstaub-Destillation.

Verfahren wie bei a). Ausbeute 0.3 g aus 2 g 2.2'-Bianthrachinonyl. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Produkt von a) 355—355.5° (unkorr.).

0.1029 g Sbst.: 0.3574 g CO<sub>2</sub>, 0.0467 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub> (354.14). Ber. C 94.88, H 5.12.

Gef. » 94.72, » 5.08.

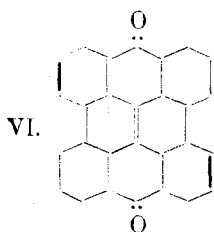
2.2'-Bianthryl krystallisiert in gelben, rhombischen Blättchen von grüner Fluorescenz, die bisweilen durch Zwillingsbildung zu kreuzförmigen Figuren nach der Mitte eingeschnürt sind. Besonders schön ausgebildete Krystalle entstehen bei der Sublimation. Es löst sich in kaltem Pyridin und Chinolin schwer grünlich gelb mit lebhaft grüner Fluorescenz, in siedendem Xylol grünstichig gelb mit blaugrüner

<sup>1)</sup> Nach Scholl und Neovius, B. 44, 1089 [1911].

Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte nicht, in der Wärme gelblich grün.

#### Zinkstaub-Destillation von 1.1'-Bianthrachinonyl.

Der Versuch wurde wie bei Tetraoxy-2.2'-bianthrachinonyl (vorstehend unter a)) ausgeführt unter Verwendung von je 1 g Substanz. Das Sublimat wurde mit siedendem Chinolin ausgezogen. Beim Erkalten krystallisierten braune, glänzende, mikroskopische Blättchen von elliptischer Form, die bei 550° noch nicht geschmolzen waren und sich bei dieser Temperatur nur langsam zersetzten. Die Substanz war nicht das gesuchte, noch unbekannte 1.1'-Bianthryl, zeigte viel-



mehr alle Eigenschaften des zuerst von Scholl und Mansfeld<sup>1)</sup> beim Verbacken von *meso*-Benzdianthron mit wasserfreiem Aluminiumchlorid erhaltenen *meso*-Naphthodianthrons (Formel VI) und konnte nach den von H. Meyer, Bondy und Eckert<sup>2)</sup> für diesen Körper benutzten Reinigungsverfahren unter Verwendung des von E. Schwinger<sup>3)</sup> angegebenen Apparates in den für die reine Substanz charakteristischen

gelben Nadeln erhalten werden. Das *meso*-Naphthodianthron entsteht hierbei wahrscheinlich über die Vorstufe des noch unbekanntes Dihydro-*meso*-naphthodianthryls<sup>4)</sup> (Formel IV).

Versuche, 1.1'-Bianthrachinonyl durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu 1.1'-Bianthryl zu reduzieren, sind zu keinem Abschluß gelangt. Auch hierbei entstanden kleine Mengen von *meso*-Naphthodianthron. 1-Chlor-anthracen wird von Kupferpulver erst bei sehr hoher Temperatur angegriffen und bildet dann Anthracen.

#### 4.4'-Dioxy-2.2'-bianthrachinonylen-3.3'-oxyd (Formel III)

entsteht durch 2-stündiges Verschmelzen von 0.5 g Tetraoxy-bianthrachinonyl mit 5 g wasserfreiem Chlorzink bei 310–325°. Die Schmelze wird mit salzsäure-haltigem Wasser ausgekocht und der Rückstand mit 200 g siedendem Nitro-benzol ausgezogen. Die sich im Filtrat in gelben Krystallnadeln ausscheidende Verbindung wurde nochmals aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0.33 g. Schmp. 390–400° unter Zersetzung.

<sup>1)</sup> B. 43, 1745 [1910].    <sup>2)</sup> M. 33, 1455 [1912].    <sup>3)</sup> M. 34, 365 [1913].

<sup>4)</sup> H. Meyer, Bondy und Eckert (a. a. O.) erhielten bei der Zinkstaub-Destillation von *meso*-Naphthodianthron Anthracen und Dihydro-anthracen, bei 250–300° auffallenderweise Anthrachinon.

0.1154 g Subst. (bei 240° getr.): 0.3095 g CO<sub>2</sub>, 0.0265 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> (460.1). Ber. C 73.03, H 2.63.

Gef. » 73.14, » 2.57.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und gibt dunkelrotbraune Alkalisalze. Durch alkalisches Hydrosulfit wird sie mit braunroter Farbe verküpt; beim Einblasen von Luft fällt das dunkelbraune Natriumsalz des Dioxy-bianthra-chinonylenoxyds aus.

## 205. Tern: Über Tieftemperatur-Verkokung.

(Eingegangen am 7. August 1919.)

Im Heft 6 dieses Berichte-Jahrgangs<sup>1)</sup> befindet sich eine Abhandlung über eine neue, zweckmäßige Art der Durchführung der Tieftemperatur-Verkokung von Franz Fischer und W. Glud. Hierzu bemerke ich, daß ich bereits im Jahre 1907 größere Laboratoriumsversuche über die Tieftemperatur-Verkokung vorgenommen und mich dabei eines Apparates bedient habe, der auf denselben Prinzipien aufgebaut ist, wie der im Heft 6 von Franz Fischer und W. Glud beschriebene. Bereits im Jahre 1910 habe ich für die Stella-Werke eine Großapparatur gebaut, welche zur Zufriedenheit der Besitzer gearbeitet hat. Desgleichen errichtete ich im Jahre 1913 eine Großanlage für die Firma Julius Thiecke, die ebenfalls vollauf den an sie gestellten Anforderungen entsprochen hat. Während des Krieges stand ich dann in Unterhandlung mit dem Reichs-Marine-Amt, welches eine große Anlage zur Erzeugung von 50000 t Tieftemperaturteer pro Jahr nach meinem Verfahren bauen wollte. Selbstverständlich konnte ich aus leicht begreiflichen Gründen die Betriebsergebnisse der beiden Privatbetriebe seinerzeit nicht veröffentlichen, und ebenso waren mir während des Krieges durch die Verhandlungen mit dem Reichs-Marine-Amt die Flügel gebunden, so daß ich Berichte über meine Apparatur der Öffentlichkeit nicht zugänglich machen konnte.

Im übrigen verweise ich auf die Patentschriften der mir erteilten deutschen und ausländischen Patente.

<sup>1)</sup> B. 52, 1035 [1919].