

Es erwies sich als notwendig, die gepulverte Substanz nochmals mit siedendem Wasser zu extrahieren.

0.1050 g Sbst.: 0.1446 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1136 g Sbst.: 0.1580 g BaSO<sub>4</sub>.  
(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. S 18.99. Gef. S 18.91, 19.10.

Zum schrittweisen Aufbau des Farbstoffes wurde folgendermaßen verfahren: 1 g Dimethyl-*p*-phenylendiamin-Thiosulfonsäure, in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst, wurde mit 1 g Tetrachlor-hydrochinon nach Zusatz von soviel Natronlauge, daß schwache Alkalität erreicht wurde, 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Allmähliche Ausscheidung von Trichlor-methylenviolett (IV)<sup>5)</sup>.

0.1492 g Sbst.: 0.0910 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1014 g Sbst.: 0.1186 g AgCl.  
C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>S. Ber. Cl 29.51, S 8.89. Gef. Cl 28.93, S 8.37.

2 g Trichlor-methylenviolett wurden mit einer konz. Lösung von Schwefelnatrium 3 Stdn. gekocht. Nach dem Auswaschen wurde in der Trocknepistole bei der Temperatur des siedenden Alkohols getrocknet.

0.0800 g Sbst.: 0.1108 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1212 g Sbst.: 0.1660 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0900 g Sbst.: 0.0372 g AgCl.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. S 18.99, Cl 10.50. Gef. S 19.09, 18.81, Cl 10.22.

Das Trichlor-methylenviolett war also in Monochlor-monooxymethylenviolett-disulfid übergegangen, wie es auch bei der ersten Darstellung erhalten worden war. Der Versuch, durch nochmaliges Verkochen mit Schwefelnatrium das Chlor zu eliminieren, verlief, wie die Analyse zeigte, ergebnislos.

Bei dieser Arbeit wurden wir von Hrn. cand. chem. F. Wolsdorff<sup>6)</sup> in vortrefflicher Weise unterstützt.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danken wir bestens für die Überlassung einer größeren Menge des untersuchten Schwefelfarbstoffes.

### 59. Alfred Eckert: Über Oxydation im Lichte.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landw. Fachabt. d. Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1924.)

In einem der letzten Hefte der „Berichte“ teilen Schaarschmidt und Kasai<sup>1)</sup> mit, daß die Methyl-anthrachinone licht-empfindlich sind. Auch ich habe schon vor längerer Zeit dieselbe Beobachtung gemacht. Setzt man eine Lösung von 2-Methyl-anthrachinon in Eisessig längere Zeit dem direkten Sonnenlichte aus, und zwar in der Weise, daß die Luft ungehindert zu der Lösung zutreten kann, so beobachtet man, daß die ursprünglich in der Hitze klare Lösung sich trübt und daß diese Trübung bei andauernder Belichtung ständig zunimmt. Dabei konnte festgestellt werden, daß es sich um eine Autoxydation des 2-Methyl-anthrachinons handelt. Als Produkt dieser Autoxydation trat in der Hauptmenge 2-Anthrachinon-carbonsäure auf, nebenher wurde aber auch noch ein in Alkali unlösliches Produkt beobachtet, das bei 342° schmilzt und von dem mit großer Wahrscheinlichkeit gezeigt werden konnte, daß es ein 2,2'-Dianthrachinonyl-

<sup>5)</sup> Bernthsen, a. a. O.

<sup>6)</sup> Inaug.-Dissertat., eingereicht Berlin 1924.

<sup>1)</sup> B. 57, 1671 [1924].

äthan ist. Die Autoxydation des 2-Methyl-anthrachinons verläuft demgemäß ganz analog der Autoxydation des Toluols, die Ciamician<sup>2)</sup> studiert hat.

In ähnlicher Weise, wenn auch viel schwächer, reagieren auch andere Derivate des 2- und 1-Methyl-anthrachinons. Eigentümlicherweise schreitet die Oxydation des 2-Methyl-anthrachinons in anderen Lösungsmitteln viel langsamer vor, beziehungsweise bleibt ganz aus. So wurde festgestellt, daß in einer Lösung von 2-Methyl-anthrachinon in Toluol das Anthrachinon-Derivat in der gleichen Zeit, in der es in Eisessig gelöst, schon weitgehend oxydiert war, noch völlig unverändert erhalten ist. Hingegen wurde die Beobachtung gemacht, daß sich das Toluol oxydiert hatte und in Benzoesäure übergegangen war. Daß Toluol autoxydabel ist, hat Ciamician (l. c.) gezeigt. Daß diese Autoxydation des Toluols durch Phenanthrenchinon beschleunigt werden kann, berichten Benrath und Meyer<sup>3)</sup>.

Weiter zeigte sich, daß zur Beschleunigung der Oxydation des Toluols zu Benzoesäure nicht die Gegenwart methylierter Anthrachinone notwendig ist, sondern es genügt dazu auch die Gegenwart unsubstituierter Anthrachinone, und eine Lösung von reinem Anthrachinon in Toluol nimmt bei der Belichtung saure Reaktion an unter Bildung von Benzoesäure. Neben dieser entstehen auch andere Oxydationsprodukte des Toluols.

Zur Erklärung dieser Oxydationsbeschleunigung wurde in Anlehnung an Versuche von Meyer und Eckert<sup>4)</sup> angenommen, daß das Anthrachinon-Derivat seinen Sauerstoff an den Kohlenwasserstoff abgibt und dabei zu dem entsprechenden Anthrahydrochinon reduziert wird. Das Anthrahydrochinon, eine äußerst unbeständige Substanz, oxydiert sich sehr leicht in Berührung mit Luft wieder zum Anthrachinon, und der Vorgang kann sich von neuem wiederholen.

Oxydabel bei Gegenwart von Anthrachinon erwiesen sich noch eine große Anzahl anderer Substanzen. So konnte gezeigt werden, daß die Xylole in ähnlicher Weise wie Toluol reagieren unter Bildung von methylierten Benzoesäuren. Besonders rasch reagiert das Hydrochinon unter Bildung von schwarzem Chinhydrin. Auch anorganische Substanzen reagieren. So ließ sich eine alkalische Bleilösung zu Bleidioxid, eine alkalische Chromlösung zu Chromsäure, 3-wertiges Arsen zu 5-wertigem Arsen, 3-wertiges Antimon zu 5-wertigem Antimon, Salzsäure zu Chlor oxydieren.

### Beschreibung der Versuche.

Oxydation von Toluol bei Gegenwart von Anthrachinon im Licht.

Verwendet wurde eine Aufschwemmung von 5 g Anthrachinon in 100 g Toluol. Diese Mischung befand sich in einer mit einem durchbohrten Stöpsel versehenen Glasflasche. In der Bohrung des Stöpsels befand sich ein Glasrohr, das zu einer ziemlich weiten Capillare ausgezogen war. Auf diese Weise wurde die Verdunstung des Toluols auf ein Minimum eingeschränkt, während gleichzeitig die Luft genügend Zutritt hatte. Der Kolben wurde mehrere Monate der Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Dabei wurde, da das Anthrachinon in der Kälte in Toluol ziemlich schwer löslich ist, die Lösung täglich 1—2-mal zum Kochen erhitzt. Bereits nach 14 Tagen reagierte der

<sup>2)</sup> B. 45, 39 [1912], 43, 1537 [1910].

<sup>3)</sup> B. 45, 2707 [1912].

<sup>4)</sup> M. 39, 241 [1918].

Inhalt des Kolbens stark sauer, die Lösung färbte sich gelb und schied Wasser aus. Nach 5-monatiger Belichtung wurde der Inhalt mehrerer Kolben vereinigt, Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt und das Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Zunächst geht das unverbrauchte Toluol über. Die späteren Fraktionen riechen stark nach Benzaldehyd. Noch später destilliert ein festes Produkt über. Das übergegangene Toluol wurde fraktioniert destilliert und die höhersiedenden Anteile mit konz. Bisulfit-Lösung ausgeschüttelt. Die Bisulfit-Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und neuerdings mit Wasserdampf destilliert. Die geringe Menge Öl, die überging, ließ sich leicht durch den Geruch als Benzaldehyd identifizieren. Zur näheren Charakterisierung wurde noch das Phenylhydrazon dargestellt, das bei 156° schmilzt und mit reinem Benzaldehyd-phenylhydrazon keine Depression des Schmelzpunktes zeigte.

Der übergegangene feste Stoff wurde dem wäßrigen Destillat mit Äther entzogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben schöne, weiße Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 52° schmelzen. Die Substanz ist identisch mit Dibenzyl, was ein Mischungs-Schmelzpunkt mit reinem, nach Moritz und Wolfenstein dargestelltem Dibenzyl<sup>5)</sup> erhärtete.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein dichter, weißer Niederschlag aus, der bei 117—119° schmilzt. Einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser oder Sublimieren der Säure erhöht den Schmelzpunkt auf 120°. Das ist der Schmelzpunkt der reinen Benzoesäure, mit der die Substanz identisch ist.

Der von der Filtration der alkalischen Lösung hinterbleibende Rückstand wurde 3—4-mal mit wenig Alkohol ausgekocht, dabei löst er sich zum Teil auf, zum Teil blieb er ungelöst. Der ungelöste Rückstand erwies sich als Anthrachinon, das auf diese Weise fast vollständig wiedergewonnen werden konnte. Die vereinigten alkohol. Extrakte wurden eingedampft, der Rückstand getrocknet und mehrmals mit niedrigsiedendem Petroläther (Fraktionen 40—60°) ausgekocht. Dabei löst sich eine geringe Menge des Rückstandes auf, während die Hauptmenge ungelöst bleibt. Die Petrolätherauszüge liefern nach dem Abdunsten des Petroläthers ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit kleine Krystalle ausscheidet. Durch Abpressen dieser auf Ton und wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde die Substanz gereinigt, Schmp. 121°. Auch aus Wasser läßt sich die Substanz umkrystallisieren. Sie krystallisiert dann krystallwasserhaltig und schmilzt so bereits bei 95—96°. Dies sind die Eigenschaften des Iso-hydrobenzoin. Weitere Versuche zur Identifizierung der Substanz konnten wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge halber nicht unternommen werden.

Der in Petroläther unlösliche Anteil wurde nun wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, dabei steigt der Schmp. auf 136°. Hydrobenzoin schmilzt nach der Literatur bei 138°. Das erhaltene Hydrobenzoin ist durch eine kleine Menge einer in gelben Nadeln krystallisierenden Substanz verunreinigt. Die Abtrennung dieser gelben Nadelchen gelingt am besten durch wiederholtes Umkrystallisieren des Hydrobenzoin aus verd. Methylalkohol. Vollständig rein schmilzt die Substanz bei 138° und zeigt auch, mit reinem, nach der Literatur hergestellten Hydrobenzoin gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

<sup>5)</sup> B. 32, 432 [1899].

Die oben erwähnten feinen, gelben Nadelchen schmelzen zwischen 88° und 93°. Die kleine Menge reichte jedoch nicht aus, um sicherzustellen, ob der Stoff identisch ist mit dem bei 95° schmelzenden Benzil. Beim Kochen mit Lauge gibt jedoch die erwähnte Substanz statt der violettroten Färbung des Benzils nur eine weinrote.

Bezüglich der Ausbeute an den verschiedenen Substanzen sei erwähnt, daß man aus 100 g Toluol etwa 33 g Benzoesäure 10 g und Hydrobenzoin erhält, die anderen Produkte treten nur in ganz geringer Menge auf.

Erwähnt sei noch, daß das Anthrahydrochinon, dessen intermediäre Bildung, wie oben dargelegt wurde, wahrscheinlich ist, auch wahrgenommen werden kann, wenn man einen Versuch in etwas größerer Menge ausführt und nur so viel Anthrachinon verwendet, daß die Flüssigkeit auch in der Kälte klar bleibt. So ließ sich bei einem Versuch, bei welchem 2 Liter Toluol, welches mit Anthrachinon in der Kälte gesättigt ist, belichtet wurden, leicht nachweisen, daß die Lösung schon nach kurzem Belichten eine starke Fluoreszenz annimmt. Diese Fluoreszenz verschwindet sofort wieder, wenn man den Kolben stark schüttelt, um bei neuerlicher Belichtung wieder aufzutreten.

Unterschichtet man die fluoreszierende Lösung vorsichtig mit Natronlauge und schüttelt schwach um, so färbt sich die Natronlauge rötlich. Auch diese Rotfärbung verschwindet beim energischen Durchschütteln mit Luft. Dieses Verhalten ist charakteristisch für das Anthrahydrochinon.

Eine Anzahl weiterer Versuche wurde unternommen, um etwas näheren Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen. Belichtet man Toluol bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und Anthrachinon, so kann man Benzylacetat aus dem Reaktionsgemisch isolieren. 50 ccm Toluol, 50 ccm Essigsäure-anhydrid, 2 g Anthrachinon wurden in der vorhin beschriebenen Weise belichtet. Nach der Belichtung wurde die Masse mit Sodalösung wiederholt ausgeschüttelt, der Rückstand mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert. Nach dem Abdestillieren des Toluols steigt der Siedepunkt rasch auf 200°. Die Hauptmenge der Flüssigkeit siedet nun bei 200—220°. Durch Wiederholung der Destillation ließ sich reines Benzylacetat vom Siedepunkte 216° erhalten. Eine quantitative Verseifung ergab, daß 0.3561 g 24.0 ccm  $n_{10}$ -KOH verbrauchen; berechnen würde sich für obige Einwage ein Verbrauch von 23.7 ccm  $n_{10}$ -KOH.

Durch Verseifung der Hauptmenge ließ sich reiner Benzylalkohol, der durch Siedepunkt und Geruch identifiziert werden konnte, erhalten. Die Ausbeute an Benzylacetat war eine recht bescheidene, man erhält aus obiger Menge etwa 1 g reines Benzylacetat. Neben dem Benzylacetat wurden auch hier reichliche Mengen Benzoesäure gebildet.

Um größere Mengen Benzaldehyd durch Belichtung von Toluol bei Gegenwart von Anthrachinon darzustellen, wurde eine Toluol-Lösung noch bei Gegenwart von Phenylhydrazin, von Natriumbisulfid und von naphthionsaurem Natrium belichtet. Diese Zusätze sollten den gebildeten Benzaldehyd vor weiterer Oxydation zu Benzoesäure schützen. Alle diese Versuche führten aber nicht zu einer Steigerung der Benzaldehyd-Ausbeute.

Die anderen noch bei der Photo-Oxydation des Toluols entstehenden Produkte ließen sich selbst bei Gegenwart von Anthrachinon in Eisessig-Lösung bis zu Benzoesäure oxydieren. So liefert das Dibenzyl, in Eisessig gelöst und die Lösung mit Anthrachinon versetzt, bei der Belichtung Benzoesäure. Auch Hydrobenzoin liefert Benzoesäure. Desgleichen Benzil und

Benzoin. Auf etwaige Nebenprodukte wurde bisher nicht gefahndet, doch sollen die Versuche mit größeren Mengen neuerdings wiederholt werden.

Die Überlegenheit des Anthrachinons vor dem Phenanthrenchinon, das, wie schon erwähnt Benrath und Meyer (l. c.) zu ihren Versuchen der Licht-Oxydation des Toluols verwendet hatten, ergab sich aus folgendem Versuche. Zwei gleiche Kolben, die auf je 25 ccm Toluol 2 g Anthrachinon bzw. Phenanthrenchinon enthielten, ergaben bei gleich langer Belichtung, daß der Anthrachinon-Versuch 26% Benzoesäure, der Phenanthren-Versuch 7% Benzoesäure aufwies.

Auch andere Chinone und ähnlich konstituierte Stoffe liefern geringe Mengen Benzoesäure. Es wurden noch Versuche gemacht mit Benzochinon und Naphthochinon, des weiteren wurden Xanthon, Acridon und Benzophenon versucht. Dabei ergab sich, daß alle diese Produkte bei weitem weniger Säure lieferten als das Anthrachinon.

Von Toluol-Derivaten habe ich bisher nur die Nitro-toluole untersucht, von denen Ciamician gezeigt hat, daß sie im Licht keine Autoxydation erfahren. Auch bei Gegenwart von Anthrachinon bilden sich bei Verwendung von *o*- und *p*-Nitro-toluol nur minimale Mengen saure Substanzen, die nicht mit aller Schärfe als *o*- bzw. *p*-Nitro-benzoesäure identifiziert werden konnten. Am günstigsten verhielt sich noch das *o*-Nitro-toluol, das eine bei 140° schmelzende Säure von intensiv süßem Geschmack liefert. (Reine *o*-Nitro-benzoesäure schmilzt bei 147° und schmeckt ebenfalls intensiv süß.)

#### Photo-Oxydationen anderer Substanzen.

Ganz analog wie Toluol habe ich auch die Xylole untersucht. Zunächst wurde nur auf die Identifizierung der Säure das Schwergewicht gelegt. Dabei zeigte sich, daß *m*-Xylol und *p*-Xylol die entsprechenden Toluylsäuren lieferten, die durch ihren Schmelzpunkt und durch einen Mischungs-Schmelzpunkt mit den reinen Substanzen leicht als solche erkannt werden konnten.

Naphthalin in Eisessig-Lösung wird auch bei Gegenwart von Anthrachinon nicht zu der erwarteten Phthalsäure oxydiert. Besonders schön und leicht ausführbar erwies sich die Oxydation des Hydrochinons. Wenn man eine Lösung von Hydrochinon in Eisessig mit etwas Anthrachinon versetzt und die erwärmte Lösung belichtet, so scheidet sich schon nach kurzer Belichtung (schon nach etwa 2 Stdn. bei intensiver Sonnenbestrahlung) schwarzes Chinhydron in langen Nadeln ab, und bei längerer Belichtung erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei schwarzer, metallisch glänzender Nadeln von Chinhydron.

Um die Oxydationswirkung von Anthrachinon-Derivaten auch anorganischen Stoffen gegenüber zu untersuchen, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Zu einer Lösung von 2 g Bleinitrat in Wasser wurde so lange Kalilauge gegeben, bis sich der entstehende Niederschlag wieder löste. Die so hergestellte filtrierte alkalische Bleilösung wird nun mit etwa 1 g anthrachinon- $\alpha$ -sulfonsaurem Kalium versetzt und aufgeköcht. Belichtet man diese Mischung in einem durch einen Wattebausch lose verschlossenen Glaskolben durch mehrere Monate, so scheidet sich neben dem anthrachinon- $\alpha$ -sulfonsauren Kalium nach und nach auch ein dunkler Niederschlag aus, dessen Menge bei längerem Belichten ständig zunahm. Der Niederschlag ließ sich durch wiederholtes Auskochen mit Wasser völlig von organischen Substanzen befreien und erwies sich dann als reines Bleidioxid.

Eine Lösung von Chromsulfat (hergestellt aus Kaliumdichromat durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure) wurde mit so viel Kalilauge versetzt, daß eine klare, grüne Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurde wieder etwas anthrachinon- $\alpha$ -sulfonsaures Kalium zugesetzt und die Mischung belichtet. Die grüne Lösung ist sehr unbeständig und scheidet schon nach kurzer Zeit das gesamte Chrom als grünen Niederschlag aus. Bald bemerkt man, daß die über dem grünen Niederschlag stehende ursprünglich farblose Flüssigkeit sich gelblich färbt. In dieser Lösung kann man auf die gebräuchliche Art und Weise die gebildete Chromsäure nachweisen.

Eine Lösung von Antimontrichlorid in verd. Salzsäure bei Gegenwart von anthrachinon- $\alpha$ -sulfonsaurem Kalium belichtet, erlangt nach wenigen Tagen schon die Fähigkeit aus einer Jodkalium-Lösung Jod in Freiheit zu setzen, zum Beweise dafür, daß das 3-wertige Antimon in 5-wertiges Antimon übergegangen war. Eine Lösung von reinem  $As_2O_3$ , in verd. Salzsäure mit anthrachinon- $\alpha$ -sulfonsaurem Kalium versetzt, scheidet beim Belichten einen gelblichen Niederschlag aus, über dessen Zusammensetzung vorderhand nichts ausgesagt werden kann. Nach längerer Belichtung gibt eine solche Lösung, nach dem Neutralisieren der Salzsäure mit Ammoniak, mit Magnesiamixtur reichliche Mengen von Magnesiumammoniumarseniat und hat gleichzeitig die Fähigkeit erlangt, aus Jodkalium Jod in Freiheit zu setzen<sup>6)</sup>.

Belichtet man eine Lösung von anthrachinon- $\beta$ -sulfonsaurem Natrium in verd. Salzsäure, so bemerkt man schon nach kurzem Belichten eine deutliche Gelbfärbung der Lösung, und gleichzeitig riecht die Lösung deutlich nach Chlor. Auch mit Jodkalium-Stärke-Papier läßt sich in der über der Flüssigkeit stehenden Atmosphäre Chlor nachweisen durch starke Bläuung des Papiers. Eine derartige Lösung trübt sich beim Belichten immer mehr und mehr unter Ausscheidung eines gelben Niederschlages. Filtriert man diesen Niederschlag nach längerem Belichten ab, so schmilzt er nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 209°. Der Niederschlag erwies sich durch diesen Schmelzpunkt als 2-Chlor-anthrachinon. Mit reinem 2-Chlor-anthrachinon tritt keine Depression des Schmelzpunkts ein. Es ist daher durch die Wirkung des bei der Belichtung gebildeten Chlors die Sulfogruppe abgespalten worden und die Anthrachinon-2-sulfonsäure in 2-Chlor-anthrachinon übergegangen, ein Verhalten, welches ja für die Anthrachinon-sulfonsäuren schon lange bekannt ist<sup>7)</sup>.

Ganz ähnlich wie die  $\beta$ -Sulfonsäure verhält sich auch die  $\alpha$ -Sulfonsäure. Auch hier bemerkt man starken Chlorgeruch unter gleichzeitiger Trübung der Flüssigkeit. Der ausgeschiedene Niederschlag ist chlorhaltig und schmilzt bei 160°. Über diesen Stoff kann vorläufig noch nichts Näheres ausgesagt werden.

#### Autoxydation methylierter Anthrachinone.

Vorläufig wurde nur das 2-Methyl-anthrachinon besser untersucht. Die Belichtung wurde genau so vorgenommen, wie bei Toluol beschrieben. Die Konzentration des 2-Methyl-anthrachinons in Eisessig wurde so gewählt, daß die Lösung in der Hitze vollständig klar blieb. Die Belichtungsdauer

<sup>6)</sup> Nach Gmelin-Kraut, Handbuch d. Anorgan. Chemie, 7. Auflage, Bd. 1, Abt. 2, S. 443, oxydiert Sauerstoff  $As_2O_3$ , weder in der Kälte noch bei 100°. Nach der gleichen Literaturstelle, S. 449, ist eine Arsenit-Lösung nach 10-monatigem Aufbewahren in halbgefüllter Flasche unverändert.

<sup>7)</sup> D. R. P. 205195.

betrug auch hier mehrere Monate. Die Aufarbeitung geschah so, daß zunächst die Hauptmasse des Eisessigs abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde dann in Wasser gegossen, abfiltriert und neutral gewaschen. Das so erhaltene Produkt wird wiederholt mit Sodalösung ausgekocht. Hierbei löst sich ein Teil auf. Durch Filtrieren und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure erhält man einen schleimigen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt wurde. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmilzt die Säure bei  $284^{\circ}$  (unkorr.). Eine Titration ergab, daß 0.3182 g 12.7 ccm  $n/10$ -KOH (alkoholische) verbrauchen. Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 251, während sich für Anthrachinon-2-carbonsäure,  $C_{15}H_8O_4$ , ein Molekulargewicht von 252 berechnet.

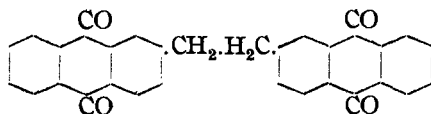
Die Identität der erhaltenen Säure mit Anthrachinon-2-carbonsäure ging auch noch durch einen direkten Vergleich mit aus 2-Methyl-anthrachinon hergestellter Anthrachinon-2-carbonsäure hervor, und ein Gemisch beider Substanzen zeigt keine Depression des Schmelzpunkts.

Der soda-unlösliche Rückstand wurde vom unveränderten 2-Methyl-anthrachinon in der Weise befreit, daß das Produkt mehrmals mit Alkohol und Eisessig ausgekocht wurde. Zuletzt wurde der in Alkohol und Eisessig schwerlösliche Rückstand 3-mal aus kochendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man einen neuen Stoff in nahezu farblosen, schwach gelblichen Blättchen, die bei  $342^{\circ}$  schmelzen.

7.086 mg Sbst.: 20.752 mg  $CO_2$ , 2.38 mg  $H_2O$ . — 7.303 mg Sbst.: 21.702 mg  $CO_2$ , 2.71 mg  $H_2O$ .

$C_{30}H_{18}O_4$ . Ber. C 81.4, H 4.1. Gef. C 79.9, 81.1, H 3.8, 4.3.

Die neue Substanz läßt sich zu Anthrachinon-2-carbonsäure oxydieren. Die feinst gepulverte Substanz wurde zu diesem Zwecke mit einem sehr großen Überschuß Eisessig (etwa auf 0.1 g 500 ccm Eisessig) zum Kochen erhitzt, zur kochenden Flüssigkeit  $CrO_3$  (3-fache Menge der Theorie) und ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. rückfließend gekocht und dann der Eisessig zum größten Teile abdestilliert. Dann wurde mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Der erhaltene Rückstand ist vollkommen löslich in Soda und fällt aus der Sodalösung durch Salzsäure als gelber Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei  $284^{\circ}$  schmilzt und sich als Anthrachinon-2-carbonsäure erwies. Aus diesem Verhalten und aus der oben mitgeteilten Analyse wurde geschlossen, daß die Substanz ein Dianthrachinonyl-äthan folgender Formulierung sei. Die beiden Pro-



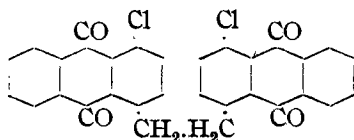
dukte sind die Hauptprodukte, die bei der Photo-Oxydation des 2-Methyl-anthrachinons entstehen. Außer diesen Produkten entsteht aber aus 2-Methyl-anthrachinon noch eine geringe Menge eines klebrigen, amorphen Harzes, das sich vom Methyl-anthrachinon dadurch trennen läßt, daß es viel leichter in Alkohol löslich ist als das Methyl-anthrachinon selbst. Die eben erwähnte Substanz ist in Wasser und wäßriger Lauge unlöslich, löst sich aber in alkohol. Lauge. Es ließ sich zeigen, daß die Substanz nicht identisch ist mit einem Methyl-anthron und auch nicht identisch ist mit einem Dimethyl-dihydro-bianthron; denn es gelingt nicht, die erwähnte Substanz in ein Dimethyl-

mesonaphthobianthron überzuführen. Außer dem 2-Methyl-anthrachinon habe ich noch chlorierte 2-Methyl-anthrachinone untersucht und dabei feststellen können, daß das 5,8-Dichlor-2-methyl-anthrachinon und das 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon viel beständiger sind als die halogenfreie Muttersubstanz. Es entstehen zwar in beiden Fällen Säuren, aber in so geringer Menge, daß sich die erhaltenen Substanzen nicht als die entsprechenden chlorierten Anthrachinon-2-carbonsäuren identifizieren ließen.

Auch das 1-Methoxy-2-methyl-anthrachinon, dann das 1-Oxy-2-methyl-anthrachinon reagieren im Licht viel schwieriger als das unsubstituierte 2-Methyl-anthrachinon.

Von Derivaten des 1-Methyl-anthrachinons wurde vorläufig nur das 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß das 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon sehr bald seine Färbung ändert. Die Aufarbeitung einer ebenfalls mehrere Monate belichteten Lösung der Substanz in Eisessig wurde genau so vorgenommen, wie beim 2-Methyl-anthrachinon beschrieben ist. Erhalten wurde eine sehr geringe Menge einer Säure, die bei 220—223° schmilzt. Nach Fischer und Sapper<sup>8)</sup> schmilzt 4-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure bei 222—223°. Die erhaltene Säure zeigte keine Depression des Schmelzpunkts mit einer nach Fischer und Sapper hergestellten Probe.

Außer der Carbonsäure wird noch eine Substanz erhalten, die man durch mehrmaliges Auskochen des soda-unlöslichen Rückstandes mit Alkohol ziemlich rein gewinnt. Eigentümlicherweise ist diese Substanz, obwohl auch bei längerem Kochen unlöslich in Sodalösung, beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wieder soda-löslich geworden und erwies sich dann ebenfalls als 4-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure. Aus den nitrobenzolischen Mutterlaugen wurde dann noch ein Produkt erhalten, das aus Nitrobenzol in fast weißen Blättchen krystallisiert, die sich beim Erhitzen bräunen und bei 290—300° unter starker Bräunung schmelzen. Eine Analyse dieses Produktes deutet auf ein Dianthrachinonyl-äthan von folgender Formulierung hin, doch konnte die Substanz ihrer geringen Menge halber noch nicht völlig rein erhalten werden. Die Versuche sollen mit größeren Mengen wiederholt werden.



<sup>8)</sup> J. pr. [2] 83, 208.