

werden beim Einengen im Vakuum bei 50° weitere Krystallisationen erhalten, insgesamt 7 g. Aus Äthanol umkrystallisiert, bleibt der Schmelzpunkt bei 163—164° konstant. Aus der Analyse geht hervor, daß bereits Chlorwasserstoff aus dem nach Ruhemann primär sich bildenden Hydrochlorid abgespalten worden war und das *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin vorlag.

0.1663 g Sbst. (5 Stdn. über P₂O₅, 18 mm getrocknet): 0.4667 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1214 g Sbst. (5 Stdn. über P₂O₅, 18 mm getrocknet): 0.3412 g CO₂, 0.0537 g H₂O.

C₂₁H₁₅NO₃ (329.24). Ber. C 76.57, H 4.26. Gef. C 76.54, 76.65, H 4.81, 4.92.

Oxydation des *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin zum 1-Phenyl-1-benzoyl-2-*p*-nitrophenyl-äthylenoxyd.

0.7 g *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin wurden mit 50 ccm Aceton in Lösung gebracht, 2 ccm 15-proz. Wasserstoffsperoxyd, 1.5 ccm 2-*n*. Natronlauge und 10 ccm Methanol zugegeben. Trotz der großen Menge Lösungsmittel fiel nach kurzer Zeit doch wieder ein Teil des Ausgangsmaterials krystallinisch aus. Es wurde verkorkt bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei mit der nur außerordentlich langsam fortschreitenden Oxydation allmählich ein Teil des ausgefallenen Produkts wieder in Lösung ging. Erst nach 14-tägigem Stehen wurde aufgearbeitet. Durch Zusatz von Wasser zu der filtrierten, warmen Lösung bis zur bleibenden Trübung, fiel beim Erkalten eine farblose Krystallmasse, die sich als Gemisch von Ausgangsmaterial und Oxyd zu erkennen gab. Zur Trennung wurde mit wenig heißem Äthanol digeriert, wodurch die langen, dünnen, zu Drusen vereinigten Nadeln des Oxyds leicht in Lösung gehen, während die schwerlöslichen derben Prismen des *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin größtenteils zurückbleiben. Nach 2-maligem Wiederholen dieser Operation war das Oxyd (0.25 g) rein und zeigte den konstanten Schmelzpunkt 139—140°. Der Misch-Schmp. mit dem aus Benzil und *p*-Nitrobenzylchlorid erhaltenen Körper ergab keine Depression.

2.450 mg Sbst. (4 Stdn. über P₂O₅ bei 18 mm getrocknet): 6.517 mg CO₂, 0.972 mg H₂O.

C₂₁H₁₅NO₃ (345.24). Ber. C 72.86, H 4.38. Gef. C 72.57, H 4.44.

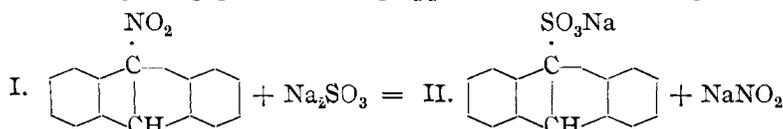
394. W. Minajew und B. Fedorow: Über einige neue *meso*-Derivate des Anthracens und 9.9'-Dianthracyls.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie d. Farb- u. Faserstoffe d. Polytechn. Instituts zu Iwanowo-Wosnessensk.]

(Eingegangen am 6. Mai 1929.)

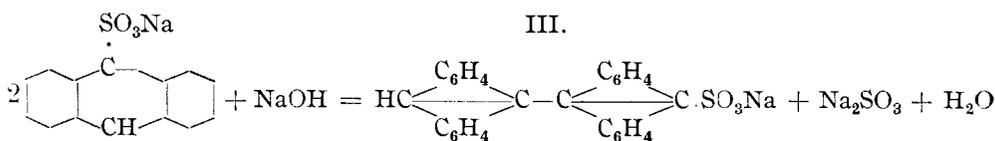
Bei der Sulfurierung des Anthracens treten die Sulfogruppen stets in die Seitenringe. Andererseits ist aber bekannt, daß gerade die *meso*-Wasserstoffatome des Anthracens die reaktionsfähigeren sind, und es erschien demnach nicht unwahrscheinlich, daß auf dem einen oder anderen Wege die Sulfogruppe auch in die *meso*-Stellungen eindringen könnte.

Bei einer Untersuchung der Einwirkung von Natriumsulfit auf *meso*-Nitroanthracen (I) beobachteten wir, daß die Nitrogruppe sich mit großer Leichtigkeit gegen die Sulfogruppe nach der Gleichung:



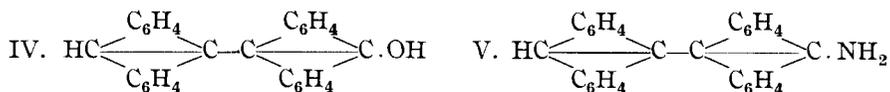
austauschen läßt, unter Bildung von Anthracen-*meso*-sulfonsäure (II). Die mit dem *meso*-Kohlenstoffatom verknüpfte Sulfogruppe ist, wie ohne weiteres zu erwarten war, sehr reaktionsfähig. So tritt z. B. beim Kochen mit verd. Mineralsäuren leicht Hydrolyse unter Rückbildung von Anthracen ein; beim Erwärmen mit Ätzalkalilaugen wird die Sulfogruppe durch OH ersetzt unter Bildung von Anthranol, und beim Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr entsteht *meso*-Anthramin.

Als Nebenprodukt wurde bei der Behandlung des *meso*-Nitro-anthracens mit Natriumsulfit noch eine andere (neue) Verbindung erhalten und isoliert: dianthracyl-*meso*-sulfonsaures Natrium (III), welches durch Kondensation von 2 Mol. Anthracen-*meso*-sulfonsäure unter der Einwirkung des alkalischen Mittels nach der Gleichung:



entsteht. Die mit dem *meso*-Kohlenstoffatom des Dianthracyls verbundene Sulfogruppe kann ebenfalls mit großer Leichtigkeit gegen ein Wasserstoffatom, ein Hydroxyl, eine Aminogruppe usw. ausgetauscht werden.

Waren bis jetzt nur symmetrisch-zweifachsubstituierte *meso*-Dianthracyl-Derivate bekannt, wie z. B. Dianthranol, *meso*-Dinitro-, -Diamino-, -Dihalogen-dianthracyle usw., so stand mit der Isolierung der Dianthracyl-*meso*-sulfonsäure der Weg offen, die bisher unbekanntten Verbindungen: *meso*-Oxy-dianthracyl (IV) und *meso*-Dianthracylamin (V) darzustellen.



Beschreibung der Versuche.

Anthracen-*meso*-sulfonsaures und dianthracyl-*meso*-sulfonsaures Natrium.

Die aus 45 g 19.3-proz. NaHSO₃-Lösung und 3.35 g 100-proz., in 10 ccm Wasser gelöstem NaOH zubereitete Natriumsulfit-Lösung wird in einer kleinen Porzellanschale mit 18 g aus Eisessig umkrystallisiertem und fein gepulvertem *meso*-Nitro-anthracen (I) zu einem Brei vermischt, der dann mittels 50 ccm Wasser in einem 200 ccm fassenden Rundkolben hinübergespült wird. Der so gefüllte Kolben wird 3¹/₂–4 Stdn. auf einem Babo-Blech am Rückflußkühler bis zum schwachen Sieden des Inhalts erhitzt. Das *meso*-Nitro-anthracen geht dann allmählich mit gelblichbrauner Farbe in Lösung, wobei das Gemisch etwas beweglicher wird und sich schließlich in eine dicke, weißliche Masse umwandelt.

Nach beendetem Erwärmen wird der Inhalt des Kolbens in ein 50 ccm Eiswasser enthaltendes Becherglas gegossen und der Kolben mit weiteren 50 ccm Wasser ausgespült; die auf 5–6° abgekühlte Lösung wird nach 3 Stdn. abfiltriert und der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Der aus unangegriffenem *meso*-Nitro-anthracen und dianthracyl-*meso*-sulfonsaurem

Natrium bestehende Filter-Rückstand wird erst mit 400 ccm Wasser und 100 ccm Äthylalkohol, dann mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol¹⁾ ausgekocht. Die wäßrig-alkoholischen Auszüge werden siedendheiß durch eine Nutsche filtriert, wonach das Filtrat sofort einen feinen, schlammigen, schön fluoreszierenden Niederschlag abzuschneiden beginnt; es wird bis auf 300—350 ccm eingedampft und durch Zusatz von 100 ccm einer 25-proz. Kochsalz-Lösung zu dieser siedenden Flüssigkeit der fluoreszierende Niederschlag zum Koagulieren gebracht. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Niederschlag gewaschen und 2-mal aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 1.7 g (II. Produkt, s. unten). An unangegriffenem *meso*-Nitro-anthracen verbleiben 1.53 g.

Das nach der Abtrennung vom unangegriffenen *meso*-Nitro-anthracen und dem dianthracyl-*meso*-sulfonsauren Natrium erhaltene Filtrat enthält anthracen-*meso*-sulfonsaures Natrium und Natriumnitrit. In diese gelblichbraune Lösung wird unter Umrühren und Abkühlen so lange ein schwacher Strom von SO₂ eingeleitet, bis ein mit verd. Salzsäure benetztes Jodkalium-Stärke-Papier aufhört, freies Jod auszuscheiden. Die überschüssige schweflige Säure wird mit Natriumbicarbonat-Lösung neutralisiert, die so erhaltene neutrale Lösung auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Um den trocknen Rückstand von den hauptsächlich aus Na₂SO₄ bestehenden Mineralsalzen zu trennen, wird er mit 35—40° warmem Äthylalkohol ausgezogen. Der von Mineralsäuren freie alkoholische Auszug wird unter Umrühren abgedampft und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 17 g (I. Produkt).

Eigenschaften und Analyse des I. Produktes.

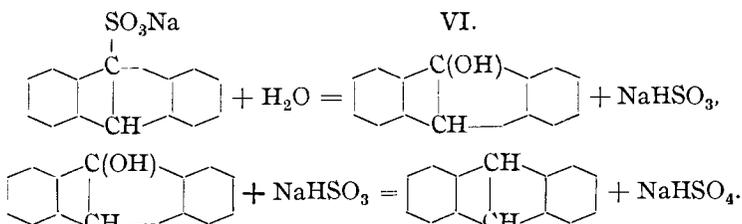
Nach vielfachem Umkrystallisieren aus absol. Äthylalkohol wird das I. Produkt in Form von farblosen, kleinen, flachen Prismen erhalten, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

0.1240 g Sbst.: 0.1109 g BaSO₄ (nach Messinger). — 0.1520 g Sbst.: 0.1120 g BaSO₄. — 0.1427 g Sbst.: 0.0360 g Na₂SO₄ (durch Abdampfen mit konz. H₂SO₄). — 0.1465 g Sbst.: 0.0370 g Na₂SO₄.

C₁₄H₉O₃SNa. Ber. S 11.44, Na 8.21. Gef. S 12.25, 11.64, Na 8.16, 8.19.

Diese empirische Formel entspricht dem anthracen-*meso*-sulfonsauren Natrium (II).

Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren ist diese Verbindung sehr leicht unter Ausscheidung von SO₂ zersetzbar; es wird Anthracen (Schmp. 211—212°) erhalten und in der Lösung Schwefelsäure angesammelt; als Zwischenprodukt tritt Anthranol (VI) auf, das qualitativ nachgewiesen werden konnte:



¹⁾ Ohne Zusatz von Alkohol hätte es eines 5—6-maligen Auskochens mit sehr viel Wasser bedurft.

Die Zersetzung beim Kochen mit verd. Mineralsäuren bestätigt die angenommene Struktur; daß der Schwefel nur mit dem meso-Kohlenstoffatom verbunden sein kann, wird noch dadurch bewiesen, daß bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung fast quantitativ Anthrachinon erhalten wird.

Anthranol: 1 g anthracen-meso-sulfonsauren Natriums wird im Nickeltiegel mit 3 g NaOH und 1 ccm Wasser kurze Zeit bis auf 200–210° erhitzt. Die Schmelze wird ausgelautet und die gelbe Lösung in ein verd. Salzsäure enthaltendes Becherglas hineinfiltriert. Das Anthranol fällt in hellgelben Flocken aus; abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es (nicht scharf) bei 163–164° und zeigt sämtliche, von Liebermann angegebenen, qualitativen Reaktionen²⁾. Die Ausbeute ist gering.

meso-Anthramin: 1 g anthracen-meso-sulfonsaures Natrium wird mit 15 ccm 20-proz. Ammoniak-Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Der Inhalt des Rohres besteht nach dem Abkühlen aus schönen, in einer gelben Lösung suspendierten, goldgelben Blättchen. Sie werden rasch abfiltriert, auf Porzellan getrocknet, kalt in Äthylalkohol gelöst, filtriert und das Filtrat mit trockenem Chlorwasserstoff kalt gesättigt; das ausgefallene meso-Anthramin-Hydrochlorid wird abfiltriert und getrocknet; Ausbeute ca. 20–25%. Die alkoholische Lösung des meso-Anthramin-Hydrochlorids zeigt mit Diazobenzol-sulfonsäure die Goldmannsche Farbenreaktion³⁾. Das trockne Salz wird durch Ammoniak kalt zersetzt und die Base abfiltriert; sie wird durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Wasser in sehr reinem Zustande in Form gelber Blättchen erhalten. meso-Anthramin schmilzt unt. Zers. bei 115–116°. Goldmann stellte das Amin aus Anthranol durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr dar; sein Produkt hatte keinen bestimmten Schmp., zersetzte sich vielmehr bei 115°. Meisenheimer und Connerade⁴⁾ gewannen das meso-Anthramin aus meso-Nitro-anthracen durch Reduktion mit Zinnchlorür; nach ihrer Angabe beginnt die Base bei 135° zu erweichen und schmilzt bei 145–150°. Wir wiederholten das Verfahren von Meisenheimer und Connerade und stellten fest, daß auch bei dieser Darstellung das meso-Anthramin bei 115–116° schmilzt.

Eigenschaften und Analyse des II. Produktes.

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wird das II. Produkt in sehr reinem Zustande in Form von verlängerten, hell cremefarbenen, jedoch unter dem Mikroskop farblos erscheinenden Prismen erhalten.

Zur Analyse gelangte die bei 85–90° im Vakuum-Exsiccator getrocknete Substanz.

0.2795 g Sbst.: 0.7266 g CO₂, 0.1107 g H₂O (Verbrennen mit Bleichromat). —
0.2349 g Sbst.: 0.1102 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.1100 g Sbst.: 0.0520 g BaSO₄. —
0.2159 g Sbst.: 0.0314 g Na₂SO₄ (Abdampfen mit konz. H₂SO₄). — 0.0903 g Sbst.:
0.0130 g Na₂SO₄.

C₂₈H₁₇O₃SNa + H₂O. Ber. C 70.86, H 4.04, S 6.74, Na 4.84.

Gef. „ 70.90, „ 4.43, „ 6.45, 6.50, „ 4.70, 4.67.

Diese empirische Formel entspricht dem dianthracyl-meso-sulfonsauren Natrium (III). Die Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser, das

²⁾ A. 213, 7 [1882].

³⁾ B. 23, 2522 [1890].

⁴⁾ A. 330, 166 [1904].

beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator bei 102—105⁰ entweicht. Das wasserfreie Salz wurde gleichfalls analysiert.

$C_{28}H_{17}O_3SNa$. Ber. S 7.00, Na 5.04. Gef. S 6.81, Na 4.82.

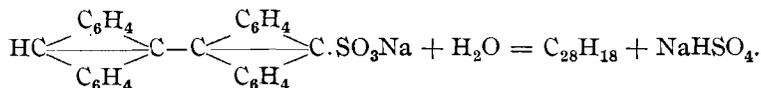
Die zu niedrigen Werte erklären sich durch die hygroskopischen Eigenschaften der Verbindung.

Das Produkt ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser schwer löslich; beim Abkühlen der Lösung scheidet es sich rasch als fluoreszierende, schlammige Masse aus, die sehr leicht koaguliert, sobald zur siedenden Lösung einige Tropfen Kochsalz-Lösung hinzugefügt werden. In heißem Äthylalkohol ist das Salz leicht löslich.

Die angenommene Struktur findet ihre Bestätigung darin, daß bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Permanganat in alkalischem Medium aus 0.1100 g der Verbindung 0.0498 g Anthrachinon erhalten wurden (die Theorie verlangt 0.0487 g).

Das dianthracyl-*meso*-sulfonsaure Natrium kann auch unmittelbar aus dem anthracen-*meso*-sulfonsauren Natrium erhalten werden, wenn man letzteres mit der berechneten Menge stark verdünnter Natronlauge (s. die Gleichung im allgemeinen Teil) erwärmt; die Ausbeute beträgt dabei aber nur 20—25%.

9.9'-Dianthracyl: Wird dianthracyl-*meso*-sulfonsaures Natrium mit verd. Mineralsäuren gekocht, so entwickelt sich SO₂, und es entsteht fast quantitativ *meso*-Dianthracyl:



Die Entwicklung von SO₂ läßt vermuten, daß auch in diesem Falle intermediär ein Oxy-Derivat entsteht; letzteres konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Das Dianthracyl krystallisiert aus Äthylalkohol in Blättchen und schmilzt bei 300⁰, entsprechend den Angaben von Schulze⁵⁾ und von Liebermann⁶⁾.

Der Übergang in Dianthracyl und in Anthrachinon ist ein Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Struktur des dianthracyl-*meso*-sulfonsauren Natriums.

meso-Oxy-dianthracyl (IV): Beim Erwärmen des dianthracyl-*meso*-sulfonsauren Natriums mit Ätznatron im Nickeltiegel wird eine hellbraune Schmelze erhalten, die beim Auslaugen mit Wasser teilweise in Lösung geht. Säuert man die Lösung mit Salzsäure an, so scheidet sich ein Oxy-Derivat des Dianthracyls in Form von dunkelbraunen Flocken aus. Da die Ausbeute sehr gering ist, haben wir dieses *meso*-Oxy-dianthracyl nicht näher untersucht.

meso-Dianthracylamin (V): 1.5 g dianthracyl-*meso*-sulfonsaures Natrium werden mit 25 ccm 20-proz. Ammoniak-Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr 10 Stdn. auf 190—200⁰ erhitzt. Der Inhalt des Rohres besteht nach dem Abkühlen aus schönen, in einer hellgelben Lösung suspendierten, goldgelben Stäbchen. Das so erhaltene *meso*-Dianthracylamin wird

⁵⁾ B. 18, 3034 [1885].

⁶⁾ B. 20, 1854 [1887].

abfiltriert und getrocknet; Ausbeute 0.92 g. Aus Benzol oder Toluol kristallisiert es fast farblos, in schwach gelblichen Stäbchen, die unt. Zers. oberhalb 305° schmelzen.

Im Gegensatz zum anomalen Verhalten des *meso*-Anthramins gegen diazotierende Reagenzien, die Anthrachinon und Diamino-dianthracyl liefern⁷⁾, verhält sich das *meso*-Dianthracylamin gegen diazotierende Mittel ganz normal. Seine Diazotierung verläuft leichter in alkohol. Lösung (*meso*-Dianthracylamin-Hydrochlorid löst sich in Alkohol mit gelber Farbe). Gibt man zur diazotierten salzsauren Lösung eine alkohol. β -Naphthol-Lösung zu, so entsteht ein schöner, kirschroter Azofarbstoff; beim Stehen wird die Färbung gelblicher, dann kirschrot-braun, wobei ein brauner Farbstoff sich ausscheidet. Bei der Kupplung mit anderen Oxy-Derivaten des Naphthalins und dessen Sulfonsäuren erhält man gelbe, rote und braune Farbstoffe, die nicht näher untersucht wurden.

0.1430 g Sbst.: 0.4734 g CO₂, 0.0664 g H₂O (Verbrennen mit CuO).
C₂₈H₁₉N. Ber. C 91.02, H 5.19. Gef. C 91.42, H 5.20.

395. Wilhelm Steinkopf und Hermann Dudek: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XV.¹⁾: Über die Existenz der Arseno-azo-Bindung und über das Phospho-arseno-benzol.

[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 17. August 1929.)

Körper, die Stickstoff an Arsen gebunden haben, gibt es mehrere²⁾. Sie alle werden durch Feuchtigkeit außerordentlich leicht unter Sprengung der As-N-Brücke hydrolysiert. Arseno-azo-benzol, C₆H₅.As:N.C₆H₅, das eine Mittelstellung zwischen Arsenobenzol und Azobenzol einnehmen sollte, ist nicht bekannt. Es entsteht nicht aus Phenyl-dichlor-arsin und Anilin, weil nur ein Wasserstoffatom des Anilins unter Bildung von C₆H₅.As(Cl).NH.C₆H₅ reagiert²⁾. Auch das Phospho-arseno-benzol, C₆H₅.P:As.C₆H₅, ist nur in Form gemischter Arsen-Phosphor-Verbindungen bekannt, die durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Arsindichloride und Arsinoxyde entstehen³⁾.

Uns interessierten diese Körper besonders wegen ihrer Farbe. Reinstes Arsenobenzol ist weiß⁴⁾, Azobenzol ziegelrot. Es sind gemischte Vertreter von diesem Typus bekannt, Arseno-stibino- und Arseno-bismuto-Verbindungen. Sie sind braun bis schwarz, und Ehrlich und Karrer⁵⁾ geben Spannungs-Erscheinungen⁶⁾ der unsymmetrischen Atombindung und dadurch

⁷⁾ B. **40**, 518 [1907].

¹⁾ 14. Mitteilung: Steinkopf u. Dudek, B. **61**, 1911 [1928].

²⁾ z. B. Michaelis, A. **320**, 291 [1902]. Schiff, Compt. rend. Acad. Sciences **56**, 268, 1095 [1863]. Anschütz u. Meyer, A. **261**, 279 [1890] u. a.

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 269699; Zusatz-Pat. 269700. — Die sich im III. Bande der „Lit.-Reg. d. Organ. Chemie“ auf S. 850 unter C₁₂H₁₀PAs findende Angabe „B., E., Deriv.“ ist nicht zutreffend; es muß heißen: „B., E. von Deriv.“.

⁴⁾ Michaelis u. Schäfer, B. **46**, 1742 [1913].

⁵⁾ B. **46**, 3564 [1913].

⁶⁾ Übrigens ist diese Spannung bei den Arseno-stibino-Verbindungen offenbar recht gering, denn Ehrlich u. Karrer beschreiben sie als Substanzen etwa von den Eigenschaften der Arsenverbindungen.