

noch etwas feuchten Rückstand mit 70 ccm konz. Schwefelsäure, wobei die Temperatur bis gegen 90° ansteigen darf. Dann gießt man die dunkelgrüne Lösung in viel Wasser, filtriert durch ein gehärtetes Falten-Filter, schwemmt den violetten Filter-Rückstand mit Wasser auf, macht mit wäßrigem Ammoniak alkalisch, filtriert wieder und trocknet den Rückstand im Dunkeln erst auf Ton, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Man krystallisiert 2-mal aus je 10 Tln. siedendem Essigsäure-anhydrid. Das Radikal ist dann nach der Brom-Titration vollkommen rein.

Auf demselben Wege wurde von Hrn. Joachim Donat auch das früher nach dem alten Verfahren bereitete und schon beschriebene⁴⁶⁾ *Fur-1-m-Xylyl-1-oxy-peri-hydrofurano-anthroxy-(10)* (III, Ar = $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) dargestellt. Beim Zerreiben des gelben, gleichfalls krystallinen, feuchten Oxanthrons mit konz. Schwefelsäure schied sich das grüne Oxylum-sulfat z. T. in feinen, grünen Nadeln ab. Ohne Rücksicht darauf erfolgte die Aufarbeitung wie oben und führte auch hier leicht zum reinen Anthroxy.

178. Roland Scholl und Hans Semp: *Über freie organische Radikale, 9. Mitteil.*¹⁾: *Radikal-sulfonsäuren mit einwertigem Sauerstoff aus 1-Aroyl-anthrachinonen und konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure.*

[Aus d. Institute für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 4. März 1931.)

Im Jahre 1912 hat der eine von uns mit Otto Karl von Seybel²⁾ die Beobachtung gemacht, daß die gelbe Lösung von Phenyl- α -anthrachinonyl-ke-ton (I, Ar = C_6H_5) in konz. Schwefelsäure bei etwa 100° grün wird, ohne daß es damals gelungen wäre, den Träger der grünen Farbe fest-zustellen. Wir haben uns mit dieser Beobachtung neuerdings näher be-schäftigt und zunächst folgendes festgestellt: Erwärmt man die gelben, 1-proz. Lösungen von Aryl- α -anthrachinonyl-ke-tonen (I) — geprüft wurden die Ketone mit Ar = Phenyl³⁾, *p*-Chlorphenyl⁴⁾, *m*-⁵⁾ und *p*-Xylyl⁶⁾, sowie α -Naphthyl⁷⁾ — in konz. Schwefelsäure auf 100°, dann nehmen sie allmählich eine sattgrüne Farbe an und geben bei vorsichtigem Eintragen in 30 Tle. Wasser blaue Lösungen. Nach nur $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 100° fällt beim Eintragen in Wasser noch viel unverändertes Keton. Nach 7-stdg. Erwärmen ist das Maximum der Farbstoff-Bildung erreicht, beim Eintragen in Wasser entsteht eine klare, dunkelblaue Lösung. Steigert man die Temperatur auf 130°, so wird der Farbstoff weiter verändert. Nach 2 Stdn. erhält man violette, nach 9 Stdn. farblose Lösungen in Wasser.

Verwendet man an Stelle von konz. Schwefelsäure etwa 30-proz. Oleum, so geht die Farbstoff-Bildung schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch von-statten. Nach 40 Min. ist die Lösung in Oleum über kirschrot dunkelgrün geworden und gibt eine klare, dunkelblaue, wäßrige Lösung. Auch hier wird

⁴⁶⁾ B. 56, 1637 [1923].

¹⁾ 8. Mitteil.: B. 64, 1158 [1931]. ²⁾ Dissertat., Graz 1913.

³⁾ Schaarschmidt, B. 48, 837 [1915].

⁴⁾ B. 61, 976 [1928].

⁵⁾ B. 56, 1634 [1923].

⁶⁾ B. 64, 75 [1931].

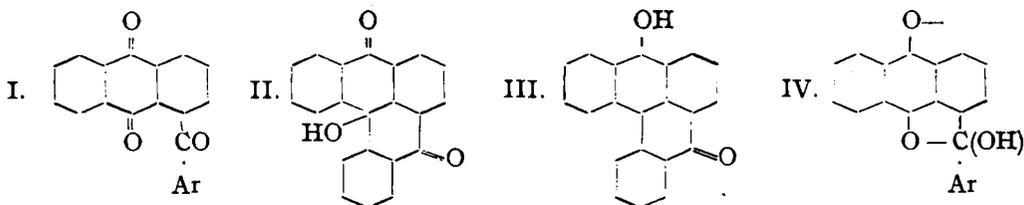
⁷⁾ B. 55, 117 [1922].

bei erhöhter Temperatur der Farbstoff wieder zersetzt, nach 3-stdg. Erwärmen auf 100° entsteht bei vorsichtigem Eintragen in Wasser ein rotbrauner Niederschlag, bestehend aus einer in heißem Wasser leicht löslichen Sulfonsäure.

Die blauen Farbstoffe sind in der wäßrigen schwefelsauren Lösung als Sulfonsäuren enthalten. Der Farbstoff aus *p*-Chlorphenyl- α -anthrachinonyl-*o*-keton fällt, vermischt mit Natriumsulfat, als blaues Farbstoff-sulfonat, wenn man die Lösung von 1 g Keton in 6 ccm 33-proz. Oleum nach 2-stdg. Verweilen bei Zimmer-Temperatur in die 8-fache Menge gesättigter Kochsalz-Lösung tropfen läßt. Das in Wasser sehr leicht blau, in Alkohol violett, in Phenol grün lösliche Salz konnte aber nicht in reiner Form erhalten werden. Trotzdem ist es gelungen, seine Natur einwandfrei zu bestimmen.

Die zunächst gemachte Annahme, daß es sich um eine einfache Kondensation unter Bildung einer Verbindung vom Typus II (bzw. einer Sulfonsäure derselben) handele, hat sich bald als unhaltbar erwiesen. Die Verbindung der Formel II ist von dem einen von uns mit Heinr. Dehnert und Joachim Donat auf eindeutigen Wege synthetisiert worden⁸⁾ und hat sich als farblos und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich erwiesen. Diese rote Lösung wird allerdings bei längerem Verweilen bei gewöhnlicher Temperatur grün, indem das Carbinol (II) in das Anthranol-Derivat (III) übergeht, während ein entsprechender Teil in unbekanntem Oxydationsvorgängen verbraucht wird. Diese grüne Lösung zeigt aber dann chemisch und spektroskopisch ganz andere Eigenschaften als die in Frage stehenden grünen Lösungen aus Aryl- α -anthrachinonyl-ketonen. Vor allem zeigen die letzteren ausgesprochen radikalische Eigenschaften, die erste zeigt solche Eigenschaften nicht.

Bei näherer Untersuchung machten wir in der Tat die überraschende Beobachtung, daß die aus den gelblichen Aryl- α -anthrachinonyl-ketonen mit konz. Schwefelsäure oder Oleum erhaltenen grünen Lösungen mit den aus den violetten Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxylen (IV)⁹⁾ auf demselben Wege erhältlichen grünen Lösungen identisch waren.



Als wir je 0.01 g *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-*o*-keton (I, Ar = $C_6H_3(CH_3)_2-m$) und des entsprechenden Anthroxyls (IV)¹⁰⁾ das eine Mal in 1 g konz. Schwefelsäure bei 100°, das andere Mal in 2 ccm 33-proz. Oleum bei Zimmer-Temperatur lösten, waren dieselben Erscheinungen zu beobachten, mit dem einzigen Unterschiede, daß das Anthroxyl die grüne, in Wasser blau lösliche Reaktionsphase (Anthroxyl-sulfonsäure) früher erreichte als das Keton, weil aus letzterem ja das Anthroxyl erst gebildet werden muß. Die

⁸⁾ siehe eine spätere Mitteilung. ⁹⁾ 8. Mittel.: B. 64, 1158, [1931].

¹⁰⁾ Scholl, Dehnert, Semp, B. 56, 1637 [1923].

Oleum-Lösung des Ketons gab erst nach 40, die des Anthroxyls schon nach 10 Min., die Lösung des Ketons in konz. Schwefelsäure von 100° erst nach 5—7, die des Anthroxyls schon nach 2—3 Stdn. eine klare blaue Lösung beim Eintragen in Wasser. Diese blauen Lösungen sind in beiden Fällen farbgleich und werden im Lichte in wenigen Minuten, im Dunkeln auch unter Stickstoff in kurzer Zeit, durch Alkalilauge fast augenblicklich durch Disproportionierung entfärbt. Durch alkalisches Hydrosulfit werden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur rot und beim Schütteln mit Luft nicht wieder blau, sondern gelb, offenbar unter Bildung von 1-aryyl-anthrachinon-sulfonsaurem Salz.

Da bei dieser großen Empfindlichkeit der blauen Anthroxyl-sulfonsäuren an ihre Reindarstellung nicht zu denken war und die angeführten chemischen Vergleichs-Versuche ein unbedingt sicheres Urteil nicht zuließen, haben wir uns der optischen Untersuchung zugewandt. Es waren dabei zwei Ziele ins Auge zu fassen: 1.) die Lösungen der Sulfonsäuren aus Keton und Anthroxyl miteinander und 2.) diese Lösungen zur Bestimmung ihrer chemischen Natur mit den Lösungen von reinem, nicht sulfoniertem Anthroxyl zu vergleichen.

1. Spektroskopischer Vergleich.

Mit den grünen Lösungen aus Keton und Anthroxyl in 30-proz. Oleum bei Verwendung von reiner konz. Schwefelsäure als Verdünnungsmittel war die okulare Messung im Gitter-Spektroskop nicht möglich, da sich der Beginn eines Bandes in beiden Fällen erst bei etwa 6700 Å zeigte und der Apparat darüber hinaus keine Ablesung gestattete. Es mußte die stark halochrome Wirkung der Schwefelsäure durch Beobachtung der Absorption nach Eingießen der Oleum-Lösung (0.01 g Sbst. in 2 ccm 30-proz. Oleum) in Wasser aufgehoben werden. Die Absorptionsmaxima dieser recht unbeständigen (s. o.) blauen, wäßrigen Lösungen wurden in zahlreichen Versuchen abgelesen. Die Mittelwerte betragen für die Lösungen aus *m*-Xylyl-keton (I) 5850 Å, aus *m*-Xylyl-anthroxyl (IV) 5950 Å. Bei gleichen Konzentrationen von angewandtem Keton und Anthroxyl war, der Erwartung gemäß, im ersten Falle die Intensität der Absorption geringer, und das Band war in kürzerer Zeit mit der Entfärbung verschwunden. Zum Vergleiche der wasser-löslichen blauen Sulfonsäuren mit dem reinen, nicht sulfonierten, in Wasser unlöslichen *m*-Xylyl-anthroxyl (IV) wurde dessen Absorption in seinen blauen Lösungen in hydroxyl-haltigen Mitteln¹¹⁾ beobachtet. Das Maximum lag hier im Mittel bei 5900 Å in Eisessig und Alkohol.

Die Absorptionsmaxima der blauen Sulfonsäuren aus Keton und Anthroxyl in Wasser stimmen somit untereinander und weiter beide mit dem Absorptionsmaximum des reinen (nicht-sulfonierten) Anthroxyls in Eisessig und Alkohol überein. Es müssen somit in allen drei Fällen Stoffe von der Konstitution der Aryloxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (IV) vorliegen.

Dieser Schluß ist durch Titration der grünen Lösung der Sulfonsäure aus dem reinen *m*-Xylyl-anthroxyl (IV, Ar=*m*-C₆H₃(CH₃)₂) in konz. Schwefelsäure mit Kaliumbichromat in konz. Schwefelsäure bestätigt worden. An-

¹¹⁾ Schaarschmidt, B. 48, 973—974 [1915]; Scholl, B. 54, 2378 [1921].

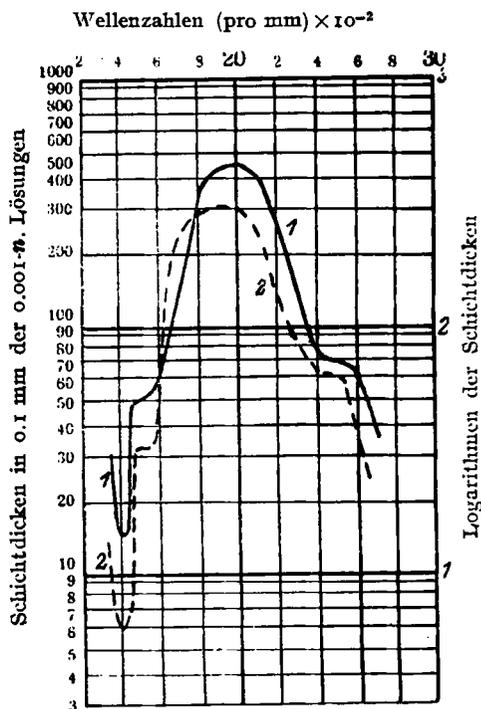
throxyll verbraucht, wie früher gezeigt worden ist¹²⁾, beim Titrieren seiner blaugrünen Lösung in konz. Schwefelsäure mit Kaliumbichromat in konz. Schwefelsäure auf gelb 1 Atom Sauerstoff, wahrscheinlich unter Bildung eines dimeren Peroxyds. Dasselbe muß gelten, wenn das Anthroxyl mit 33-proz. Oleum bis zur Wasser-Löslichkeit behandelt, ohne Veränderung der Radikal-Natur in Sulfonsäure verwandelt wird. Das ist in der Tat der Fall.

0.0261 g *m*-Xylyl-anthroxyll (IV), durch 2¹/₂-stdg. Stehen mit 10 ccm 33-proz. Oleum in die Sulfonsäure verwandelt, dann mit reiner konz. Schwefelsäure verdünnt, verbrauchten 14.25 ccm *n*/₁₀₀-Chromsäure-Lösung, entspr. 0.00114 g Sauerstoff oder auf 1 Mol. Anthroxyl 0.93 Atome Sauerstoff. Andererseits verbrauchten 0.0262 g *m*-Xylyl-keton (I), in derselben Weise in Sulfonsäure verwandelt, nur 11.86 ccm *n*/₁₀₀-Chromsäure, entspr. 0.0009488 g Sauerstoff oder auf 1 Mol. Keton 0.77 Atome Sauerstoff. Es sind danach nur etwa ⁴/₅ des Ketons zu Anthroxyl-sulfonsäure reduziert, ¹/₅ in Oxydationsprodukte verwandelt worden (s. u.).

2. Spektrographischer Vergleich.

Die Messungen wurden mit dem Zeißschen Gitter-Spektrographen an den *p*-Chlorphenyl-Derivaten ausgeführt. Gleiche Mengen *p*-Chlorphenyl-keton¹³⁾ (I) und *p*-Chlorphenyl-anthroxyll¹⁴⁾ (IV) wurden in 33-proz. Oleum 1 Stde. stehen gelassen (wonach die blaugüne, in Wasser klar blau lösliche Reaktionsphase erreicht war), und mit reiner konz. Schwefelsäure zu *n*/₁₀₀₀-Lösungen (auf Ausgangssubstanz berechnet) verdünnt. Die Absorptionskurven (s. Fig.) stimmen in ihrem Verlaufe weitgehend überein. Die Kurve verläuft beim Keton bei größeren Schichtdicken als beim Anthroxyl, da beim Keton die Bildung von Anthroxyl-sulfonsäure nicht zu nahezu 100% erfolgen kann (nach der oben angeführten Titration erfolgt sie zu 77%) wie beim Anthroxyl.

Wir stehen also vor der merkwürdigen Tatsache, daß nicht-radikalische, sogar sehr beständige organische Verbindungen wie die Aroyl- α -anthrachinonyl-ketone (I) mit Oleum bei gewöhnlicher Temperatur oder mit konz. Schwefelsäure bei 100° unter Aufnahme von Wasserstoff



1. ——— 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon (I) in Oleum + konz. H₂SO₄
2. - - - Fur.-Chlorphenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyll (IV) in Oleum + konz. H₂SO₄

¹²⁾ Scholl, B. 56, 926, 934 [1923], 64, 1158 [1931].

¹³⁾ Schaarschmidt, B. 48, 835 [1915]; Scholl, B. 61, 976 [1928].

¹⁴⁾ Schaarschmidt, B. 48, 973 [1915], 49, 391 [1916]; Scholl, B. 54, 2386 [1921], 56, 1072 [1923].

in freie organische Radikale mit einwertigem Sauerstoff, nämlich die Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (IV) in Form von Sulfonsäuren, übergehen. Die große Beständigkeit dieser Radikale hätte kaum schlagender zum Ausdruck gebracht werden können.

Der Aufnahme von Wasserstoff unter Bildung der Radikale muß ein Oxydationsvorgang gegenüberstehen. Aus der Tatsache, daß bei der Titration von Anthroxyl-sulfonsäure aus Anthroxyl einerseits, aus Keton andererseits mit Chromsäure der Verbrauch an Sauerstoff, auf gleiche Mengen Ausgangssubstanz bezogen, sich wie 93 : 77 (s. o.) verhält, vom Keton danach nur etwa $\frac{4}{5}$ zu Anthroxyl-sulfonsäure reduziert worden sind, darf vielleicht der Schluß gezogen werden, daß $\frac{1}{5}$ des Aryl-anthrachinonyl-ketons zur Sulfonsäure eines Dioxy-ketons oxydiert worden ist, gemäß der Gleichung: $5 \text{ C}_{15}\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{Ar} + 2 \text{ H}_2\text{O}^{15)} = 4 \text{ C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3\text{Ar} + \text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_3(\text{OH})_2\text{Ar}$. Auf jeden Fall darf angenommen werden, daß es sich um eine auch in der Anthrachinon-Chemie häufige Aufteilung der Molekeln im Sinne zweier entgegengesetzter Reaktionen, um Reduktions-Oxydations-Vorgänge, handelt¹⁶⁾, wobei nur das eine ungewöhnlich ist, daß das im Schoße von konz. Schwefelsäure entstehende Reduktionsprodukt ein freies organisches Radikal darstellt.

179. Ichiro Sakurada und Kurt Hess: Viscosität von Acetyl-cellulose-Lösungen in Abhängigkeit von Faser-Reinigung und Acetylierungs-Bedingungen (III. Mittel.).¹⁾

Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 27. März 1931.)

I. Abhängigkeit der Viscositäts-Erscheinungen von der Faser-Reinigung.

Die in den beiden vorangehenden Abhandlungen²⁾ für Cellulose-Kupferammin- und Nitro-cellulose-Aceton-Lösungen festgestellte Abhängigkeit der Viscositäts-Erscheinungen von der Reinigung der verwendeten Fasern bestätigt sich an Lösungen von Acetyl-cellulose.

Mit zunehmender Reinigung der zur Acetylierung verwendeten Fasern nimmt die scheinbare Viscosität der Lösungen von Acetyl-cellulose ab und parallel damit eine ebenfalls bei diesen Lösungen stark ausgeprägte Anomalie gegenüber dem Strömungsgesetz. Es kann danach kein Zweifel darüber bestehen, daß es sich hier um eine für Cellulose und ihre Derivate allgemein

¹⁵⁾ Der Einfachheit halber mit H_2O statt mit $\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3$ formuliert.

¹⁶⁾ Über die reduzierende Wirkung von Säure-anhydriden bzw. Säure-chloriden auf chinoide Substanzen s. Scholl, Berblinger, B. **40**, 395, 399 [1907].

¹⁾ 40. Mitteilung über Cellulose; 39. Mittelteil. vergl. B. **64**, 882 (1931).

²⁾ I. Mittelteil.: I. Sakurada, B. **63**, 2043 [1930]; II. Mittelteil.: K. Hess, C. Trogus-, U. Akim und I. Sakurada, B. **64**, 408 [1931]. — In dieser Mittelteil. sind einige Druckfehler zu berichtigen: S. 410 drittletzte Zeile statt „Cellulose“ „Cellulose-Präparaten“. S. 416, 7. Zeile statt „inzwischen“ „zwischen“. S. 421 in der Überschrift statt „7“ „6“. S. 422 Unterschrift von Fig. 19, 3. und 4. Zeile statt „6) in Fig. 18: 7) Ramie wie 6a) bei Verwendung einer dünneren Capillare“ „6) in Fig. 18 bei Verwendung einer dünneren Capillare; 7) Ramie mit ClO_2 - Na_2SO_3 behandelt.“ S. 424, 6. Zeile statt „realtiven“ „relativen“. S. 425 Überschrift „7“ statt „8“.