

Roland Scholl zum 60. Geburtstag.

Von ALOIS ZINKE und OTTO DISCHENDORFER.

Am 30. September 1925 vollendet Roland Scholl sein 60. Lebensjahr. Dieser Festtag bietet seinen zahlreichen Schülern und Mitarbeitern, denen Scholl ein Führer war, willkommene Gelegenheit, ihrem hochverehrten Lehrer ihre Dankbarkeit zu zeigen. Wer Scholl kennt oder gar Gelegenheit hatte, unter seiner Leitung zu arbeiten, wird die außerordentliche Hochschätzung verstehen, die ihm von allen seinen Schülern dauernd entgegengebracht wird. Es ist nicht allein die wohlwollende sachliche Strenge des hochverehrten Meisters, die gründliche und kritische Art, in der Scholl seine Schüler chemische Probleme anzufassen lehrte, es ist neben diesen hervorragenden wissenschaftlichen Eigenschaften des Forschers und Lehrers ebenso die liebenswürdige Art des Eingehens auf persönliche Verhältnisse des einzelnen und sein stetes Entgegenkommen, die Scholl auch als Menschen dauernd die Liebe und Verehrung all seiner Mitarbeiter sichern. Die nachfolgenden Zeilen können bei der ungeheuren Fülle an gehaltvollen Arbeiten — weit mehr als hundert — die Scholl bisher der Öffentlichkeit übergeben hat, naturgemäß nur eine ganz oberflächliche Übersicht der wichtigsten Probleme sein, die sich Scholl stellte.

In die Frühzeit des Meisters gehören die Arbeiten über Knallsäure¹⁾. Schon diese Untersuchungen zeigen die glückliche Vereinigung experimenteller Geschicklichkeit und theoretischen Scharfsinns, die die Arbeitsweise Scholls dauernd kennzeichnet. Scholl widerlegte die Formel von Kekulé, welcher der Knallsäure die Struktur des Nitroacetonitril $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ gab, durch Studium der Umsetzung mit Salzsäure. Ebenso wies er die Unrichtigkeit der Formel von Divers nach, der die Knallsäure als Oxyglyoximanhydrid bzw. als Glyoximhyperoxyd auffaßte. Letzterer Annahme widersprach der von Scholl geführte Nachweis, daß die synthetisch hergestellten Hyperoxyde keine Salze liefern. Andererseits sind aus Knallquecksilber keine Äther zu erhalten. Die Untersuchungen veranlaßten ihn, für die Knallsäure die Formel des Carbonyloxims $\text{C}=\text{NOH}$ bzw. der daraus durch Polymerisation entstandenen Diisocyanensäure anzunehmen.

Zwanglos erklärt sich aus dieser Struktur die Bildung von Salzen, ebenso der innige Zusammenhang der Knallsäure mit der Isocyanensäure²⁾, die durch die Beck-

mannsche Umlagerung daraus entsteht. Die Einwirkung von Knallquecksilber und wasserhaltigem Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe, Phenole und deren Äther führt Scholl direkt zu Aldoximen³⁾, bzw. mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zu den entsprechenden Nitrilen⁴⁾, ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Strukturauffassung Scholls.

In innigstem Zusammenhange mit dem Problem der Knallsäure und ihrer Auffassung als Oxim des Kohlenoxyds stehen die weiteren Studien Scholls über Oxime, ihre Bildung und ihr Verhalten⁵⁾. So entdeckt Scholl eine bequeme Art der Darstellung von Pseudonitrilen⁶⁾ durch Behandlung von Ketoximen mit Stickstofftetroxyd. Die Oxydation von anderen Ketoximen⁷⁾, wie z. B. den Oximen des Camphers, Pinakolins, Camphenons, Menthons führt zu Nitrinen, deren Konstitution

Scholl mit $>\text{CHC}=\text{N}\cdot\text{NO}_2$ angibt. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoketone erhält Scholl Glyoxime⁸⁾, in anderen Fällen Isoxazolinderivate⁹⁾.

Die Einwirkung von Bromcyan¹⁰⁾ und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe gab Kyanidine¹¹⁾, während Phenoläther zu Nitrilen, Phenole hauptsächlich zu Halogenphenolen¹²⁾ reagierten. Interessante Ergebnisse brachte auch die Einwirkung von Bromcyan auf Di-

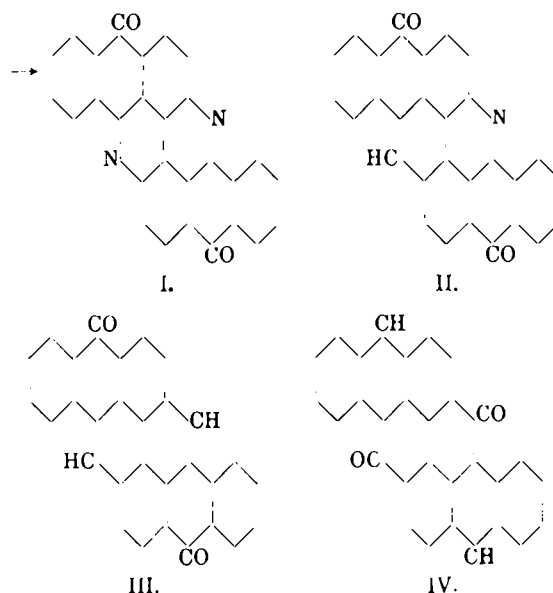
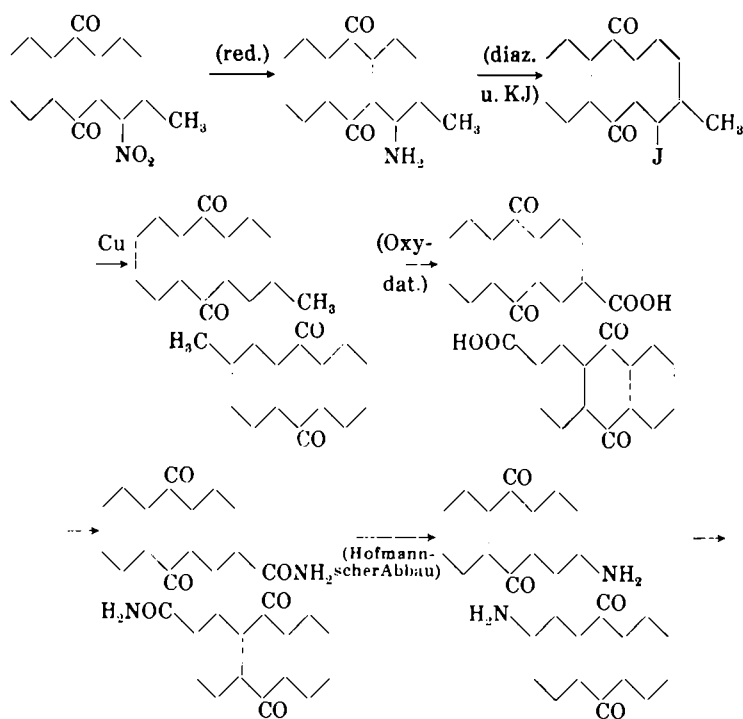
methyl- und Diäthylanilin. Es bildeten sich unter Halogenalkylabspaltung Cyanalkylaniline¹³⁾.

Eine neue Epoche der Forschertätigkeit Scholls beginnt mit der im Jahre 1903 erschienenen ersten Mitteilung¹⁴⁾ über die von R. Bohn entdeckten Küpenfarbstoffe Indanthren und Flavanthren. Mit diesen Untersuchungen, die ihn im Laufe der nächsten Jahre aufs intensivste beschäftigten, und die zur Aufklärung der Konstitution der beiden genannten Farbstoffe führten, drang Scholl in ein Gebiet ein, auf dem er im folgenden eine äußerst fruchtbringende Tätigkeit entfaltete. In der vor-

¹⁾ B. 36, 322, 648, 650.²⁾ B. 36, 10.³⁾ B. 24, 573; 30, 1292; 34, 1901.⁴⁾ B. 21, 506; 28, 1361; J. pr. Ch. 66, 206; B. 35, 4288.⁵⁾ B. 23, 3490; A. 338, 1; 345, 363.⁶⁾ B. 23, 3578.⁷⁾ B. 30, 1287.⁸⁾ B. 29, 1822.⁹⁾ B. 33, 1052.¹⁰⁾ B. 33, 1555.¹¹⁾ B. 33, 1550.¹²⁾ B. 36, 3410.¹⁾ B. 23, 3505; 27, 2816; 29, 2415; 32, 3492; 34, 1441; 34, 2036.²⁾ B. 33, 51.

erwähnten ersten Mitteilung wurde das Indanthren, dem von Kaufler die Struktur eines 1,2-1',2'-Anthrachinon-azins erteilt wurde, als Dihydroanthrachinonazin erkannt. Die Eigentümlichkeit des Indanthrens, daß es als Dihydroazin tiefer gefärbt ist als das entsprechende Azin, faßt Scholl unter Anführung einer Reihe von Analogiefällen in dem Satze zusammen: „Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen übergeht, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.“ Erwähnt sei noch, daß Scholl die tiefe Farbe des Indanthrens neuerdings durch Bildung innerkomplexer Ringe erklärt^{*)}. Im weiteren Verlaufe der Arbeiten¹⁵⁾ wurde eine Reihe interessanter Reduktionsprodukte des Indanthrens dargestellt, die eine Aufklärung über die den verschiedenen Küpen des Indanthrens zugrundeliegenden Verbindungen bringen, auch wurde der Abbau des Indanthrens zum Pz.-Dioxy-1,2-pyrazinoanthrachinon durchgeführt. Letzteres wurde auch synthetisch aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Oxalsäure gewonnen.

Die Untersuchungen über Flavanthren¹⁶⁾, das bekanntlich technisch durch Behandeln von β -Aminoanthrachinon mit Antimonpentachlorid gewonnen wird, und dessen Konstitution auf Grund dieser Synthese höchst zweifelhaft war, führten Scholl zu einem sehr interessanten Aufbau dieses Farbstoffs, der einen klaren Einblick in die Konstitution dieser Verbindung gibt. Ausgehend vom 1-Nitro-2-methylantrachinon wurde über die entsprechende Aminoverbindung das 1-Jod-2-methylantrachinon gewonnen, das beim Erhitzen mit Kupferpulver in 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl übergeht. Der weitere Weg führt über die durch Oxydation gewonnene Dianthrachinonylcarbonsäure und deren Amid durch den Hofmannschen Abbau direkt zum Flavanthren (I). Auch das letzte Zwischenglied dieser synthetischen Kette, das 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl wurde in einer späteren Untersuchung isoliert¹⁸⁾.



Hiermit war diese Synthese, die wohl zu den schönsten und klarsten Strukturbeweisen hochkondensierter Verbindungen gehört, vollständig. Auch vom Flavanthren wurden die Reduktionsprodukte¹⁷⁾ eingehend untersucht und die Ergebnisse dieser Arbeiten führten zu interessanten Erörterungen über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution dieser Reduktionsprodukte.

Die Arbeiten über Flavanthren brachten aber noch einen Erfolg, der zu den schönsten gehört, die Scholl zu verzeichnen hatte. Aus einem der Zwischenglieder der Flavanthrensynthese, dem 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl wurde durch Wasserabspaltung ein neuer technisch ungemein wertvoller Küpenfarbstoff, das Pyranthron (III)¹⁸⁾, gewonnen. Dieser Farbstoff war der erste stickstoff- und schwefelfreie Küpenfarbstoff. Er stellt ein Methinanalogen des Flavanthrens dar. Vervollständigt wurde die Reihe dieser Produkte durch die Synthese des Pyranthrions (II)¹⁹⁾. In jüngster Zeit wurde auch ein Isomeres des Pyranthrons, das amphi-Isopyranthron (IV)²⁰⁾ isoliert²⁰⁾.

Die Beschäftigung mit diesen hochkondensierten Ringsystemen führte zu Versuchen, neue Verbindungen dieser Gruppe durch Einführung von Phtalsäureresten in aromatische Verbindungen²¹⁾ zu synthetisieren. Der Kürze des zur Verfügung stehenden Raumes wegen können aus dieser Versuchsreihe nur einige spärliche Daten angegeben werden. So wurde unter anderem ein neuer Weg zum Pyranthron gefunden und eine Reihe stickstoff- und schwefelhaltiger höher kondensierter Verbindungen synthetisiert.

In einer mit O. Bally veröffentlichten Mitteilung²²⁾ werden Synthesen des Benzanthrons, des Ausgangsproduktes für die beiden Farbstoffe Violanthron und Isoviolanthron beschrieben. Die Herstellung des Benzanthrons erfolgt durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Anthrachinon bzw. dessen Reduktionsprodukte, während das Anthrazen, die Muttersubstanz des Benzanthrons, das von Scholl auch auf anderem Wege isolierte Benzanthren bildet. Gelegentlich dieser Mitteilung macht Scholl auch interessante Nomenklaturvorschläge zur Bezeichnung hochkondensierter Verbin-

*) G. Georgievics: „Handbuch der Farbenchemie“ 1922, S. 410.

¹⁵⁾ B. 36, 3427, 3710; 40, 320, 326, 390, 395, 924, 938; 44, 1727.

¹⁶⁾ B. 40, 1691; 43, 340; 51, 452.

¹⁷⁾ B. 41, 2304, 2534.

¹⁸⁾ B. 43, 346, 512; 44, 1448; M. 32, 687.

¹⁹⁾ B. 51, 441.

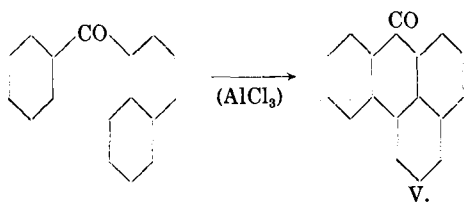
²⁰⁾ A. 433, 163.

²¹⁾ B. 44, 1075, 1091, 1233, 1249.

²²⁾ B. 44, 1656.

dungen, die unserer Meinung nach noch viel zu wenig benutzt werden. Die von Scholl vorgeschlagene Nomenklatur gestattet es auf ungemein klare und durchsichtige Weise hochkondensierte Ringsysteme und ihre Derivate zu bezeichnen.

In einer Arbeit über meso-Benz- und meso-Naphthodianthron²³⁾ benutzte Scholl zum ersten Male wasserfreies Aluminiumchlorid zur Erzielung von Ringschlüssen. Das neue Verfahren der katalytischen Abspaltung von Wasserstoff aus aromatischen Kernen durch Aluminiumchlorid hat Scholl dann später durch großzügige Untersuchungen zum Aufbau kondensierter Systeme benutzt. Zunächst wurde aus Naphthalin oder α -Dinaphthyl ein neuer sehr interessanter Kohlenwasserstoff, das Perylen²⁴⁾, hergestellt, das berufen sein dürfte, eine technische Bedeutung zu gewinnen. In einer 1912 erschienenen umfangreichen Mitteilung²⁵⁾ über dieses Arbeitsgebiet finden sich eine Reihe sehr interessanter Synthesen hochkondensierter Verbindungen, unter anderem wird ein neuer Weg zum Benzanthron (V) angegeben, Pyranthron aus Dibenzoylpyren synthetisiert und für das Violanthron eine die Konstitution dieses Farbstoffes beweisende Synthese beschrieben. Aus 1,4-Dibenzoylnaphthalin ließ sich 4,5-8,9-Dibenzopyrenchinon-3,10²⁶⁾ gewinnen und durch Abbau wurde das schon von Scholl wiederholt gesuchte angulare Phtalylanthrachinon isoliert.



Eingehend wurde von Scholl auch die Übertragung der Pyranthronsynthese in die 1,2-Benzanthrachinonreihe²⁶⁾ studiert. Wenn auch bei diesen Arbeiten das Endziel nicht erreicht wurde, so stellen sie doch eine wertvolle Bereicherung unserer Kenntnisse dieser Gruppe dar. Die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel²⁷⁾ auf alkalische Lösungen von Alizarin, Chinizarin und Purpurin führte einerseits zu Naphthochinonderivaten, also zu Abbauprodukten, andererseits zu Oxydianthrachinonylen, also zu Aufbauprodukten. Die hohe Bedeutung dieser Untersuchungen liegt darin, daß zum ersten Male Abbauprodukte des Alizarins und Chinizarins gefaßt wurden, in denen noch sämtliche Kohlenstoffatome der ursprünglichen Verbindungen enthalten sind. Durch die Arbeit über den Abbau des Alizarins kam Scholl zu einer neuen Auffassung der Konstitution der Oxyanthrachinone in ihren Salzen^{27, 28)}.

Aus jüngster Zeit stammen Untersuchungen über eine neue Klasse freier organischer Radikale²⁹⁾. Ausgehend von einer Beobachtung Schaarschmidts gelang es Scholl durch Reduktion von 1-p-Chlor-Benzoylanthrachinon ein neues Radikal zu isolieren, das in die Gruppe der Oxanthronyle gehört und sich durch seine große Beständigkeit auszeichnet. In der Folge hat Scholl eine Reihe von ähnlich gebauten Körpern erhalten und ihre Konstitution eingehend erörtert.

In den voranstehenden Zeilen war es selbstverständlich nur möglich, die Grundlinien der Forschertätigkeit

Scholls in großen Zügen zu zeichnen. Ein großer Teil der Arbeiten, die ebenso charakteristisch sind für die Gründlichkeit und Gediegenheit der Forschungsweise Scholls, mußte der Knappheit des zur Verfügung stehenden Raumes wegen hier übergangen werden. Wir hoffen aber, daß auch die knappe Darstellung dieser Zeilen geeignet sein dürfte, einen Einblick in die vielseitige, großzügige und schöpferische Tätigkeit Scholls zu geben.

Möge es dem hochverehrten Jubilar noch lange vergönnt sein, manch reichen Schatz zu heben, zum Gedeihen deutscher Wissenschaft und deutscher Technik!

Graz, im September 1925.

Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und färberischen Eigenschaften.

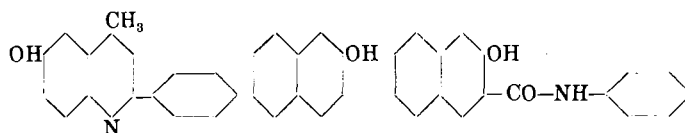
Mitteilung aus d. Chem. Abt. d. Deutschen Hygienischen
Institutes, Prag

von HANNS JOHN.

(Eingeg. 30./6. 1925.)

Der Besitz größerer Mengen 2-Phenyl-4-methyl-6-oxy-chinolin gab aus hier nicht zu erörternden Gründen Veranlassung, die aus diesem Produkte erhältlichen Azofarbstoffe herzustellen und diese mit den auf analoge Weise aus β -Naphthol und Naphthol AS gewonnenen zu vergleichen.

Die Ähnlichkeit genannten Chinolinderivates mit dem β -Naphthol oder Naphthol AS ist aus nachstehenden Formelbildern ersichtlich.



Die Untersuchung ergab Folgendes: Das 2-Phenyl-4-methyl-6-oxy-chinolin löst sich gut in schwachem Alkali. — Die damit grundierte Baumwollstückware ist gut haltbar und bräunt sich beim Aufbewahren nicht so leicht wie die mit β -Naphthol hergestellte. — Die Kupplung mit Diazoverbindungen erfolgt in allen Fällen rasch und leicht.

Als aktive Azokomponenten traten in Verwendung: o-Chloranilin, 2,5-Dichloranilin, 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol, 4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol, o-Nitranilin, p-Nitranilin, 3-Nitro-4-amino-1-methylbenzol, 5-Nitro-2-amino-1-methoxybenzol, α -Naphthylamin, o-o'-Aminoazotoluol, Benzidin, Dianisidin.

Die durchgeführten Echtheitsproben der einerseits mit 2-Phenyl-4-methyl-6-oxy-chinolin, andererseits unter den gleichen Bedingungen mit β -Naphthol und Naphthol AS erzeugten Farbstoffe, ergaben eine fast vollständige Übereinstimmung der Echtheiten.

Gegenüber β -Naphthol hat das 2-Phenyl-4-methyl-6-oxy-chinolin den Vorteil, daß die mit ihm gewonnenen Verbindungen bedeutend bessere Seifen-, Seifen-Soda- und Seifen-Lauge-Echtheit aufweisen und außerdem eine größere Ausgiebigkeit besitzen. — Man erreicht mit Verwendung von $\frac{1}{10}$ Mol per Liter annähernd dieselbe Fülle der Nuancen, wie bei β -Naphthol mit $\frac{1,5}{10}$ Mol. — Ein Nachteil ist, daß die mit 2-Phenyl-4-methyl-6-oxy-chinolin erzielten Nuancen nicht die Lebhaftigkeit der durch β -Naphthol und Naphthol AS hervorgerufenen haben; sie sind wesentlich trüber, und insbesondere ist kein türkisrotähnliches, reines blaustichiges Rot unter ihnen zu finden. — Die Nuancen sind im allgemeinen viel gelber als bei Verwendung von Naphthol AS und mit einigen

²³⁾ B. 43, 1734; M. 34, 973.

²⁴⁾ B. 43; 2202.

²⁵⁾ M. 33, 1: A. 394, 111; 398, 82; B. 55, 109, 118, 324, 330.

²⁶⁾ B. 44, 2992; M. 32, 997; 33, 507; 41, 583.

²⁷⁾ B. 51, 1419; 52, 1142, 1829, 2254; 56, 2548; 57, 80.

²⁸⁾ B. 52, 565.

²⁹⁾ B. 54, 2376; 56, 918, 1065, 1633.