

So bildete von vornherein nicht das Mitteilungsbedürfnis einzelner, sondern das Bedürfnis der Allgemeinheit, bestimmte Fragen von den jeweils Berufenen behandelt zu sehen, den Grundzug der offiziellen Berichte. Die schon Ende 1929 einzuliefernden 400 Einzelberichte lagen seit April gedruckt in den drei Kongresssprachen vor*).

Der Mehrzahl der für die einzelnen Sektionen bestellten Generalberichterstatter scheint es ausgezeichnet gelungen zu sein, dem Sinne des ursprünglichen Planes entsprechend aus den Einzelberichten ein Gesamtbild zu gestalten und trotz gebotener Kürze den wesentlichen Inhalt der Einzelberichte im zusammenfassenden Rahmen treffend wiederzugeben. Diesen Generalberichten folgte die Diskussion, zu der auch schriftliche Einsendungen zugelassen waren, die von den Vorsitzenden oder Beisitzern verlesen wurden. Hieraus und aus der Notwendigkeit, die Diskussionsmitteilungen schon vorher schriftlich einzureichen, ergab es sich, daß die Diskussion meist nicht den Charakter der Wechselrede hatte, sondern eigentlich Nebenberichte lieferte.

Aufgabe der Generalberichterstatter wird es nun sein, aus den Hauptberichten und den Diskussionsmitteilungen nochmals ein Gesamtergebnis der Sektionsarbeit und des Kongreßerfolges zu gestalten.

* Vgl. den stark gekürzten Versammlungsbericht auf S. 687 u. folg.

Die allgemeinen Hauptvorträge, in welchen zu besonderer, von anderen Verhandlungen freier Stunde jeden Tages bedeutende Männer aller Nationen tiefgründige Gedanken über naturwissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Grundfragen entwickelten, stellten die Verhandlungen in noch größeren Rahmen, als ihn die internationale Arbeit in den Sektionen an sich schon bot.

Zu wertvoller persönlicher Fühlungnahme geben die abendlichen und zwanglosen Treffen der Fachleute folgender Fachgebiete Gelegenheit:

Feste Brennstoffe, flüssige Brennstoffe, Elektrizität, gasförmige Brennstoffe, Dampfkraft, Verbrennungskraft, Wasserkraft, Ausbildung, Rechtsfragen.

Zu diesen Zusammenkünften hatten die jeweils zuständigen deutschen wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Organisationen an den von offiziellen Veranstaltungen freien Abenden die Teilnehmer eingeladen.

Die großen gemeinschaftlichen festlichen Veranstaltungen, Empfang durch den Ehrenpräsidenten der Weltkraftkonferenz im Reichstag, Eröffnungssitzung im Theaterraum der Staatsoper am Platz der Republik, Empfang durch die Reichsregierung in den Festälen des Zoologischen Gartens und das Weltkraftfest im Sportpalast gaben zu der fachlichen Arbeit auch das festliche Gepräge.

[A. 80.]

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. III.

Von Dr. ERICH LEHMANN,
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 28. Februar 1930.)

(Fortsetzung aus Heft 30, S. 672.)

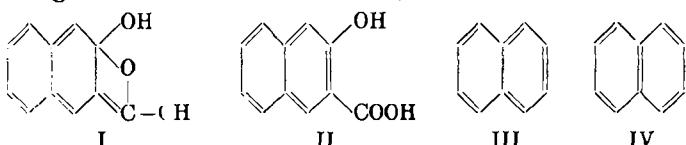
Inhaltsübersicht: 2. Aromatische Verbindungen: c) Kondensierte Systeme: a) Naphthalin- und Acenaphthengruppe: Allgemeines, Oxy- und Oxoverbindungen, Carbon- und Sulfonsäuren, Dinaphthaline, Acenaphthene. β) Anthracengruppe: Allgemeines, Oxy- und Oxoverbindungen, Carbon- und Sulfonsäuren, Naphthanthracene, Dianthracene.

c) Kondensierte Systeme.

a) Naphthalin- und Acenaphthengruppe.

Allgemeines.

Aus der Salzbildung des 2,3-Oxynaphthoësäuremethylesters leiten R. Lesser und Mitarbeiter²⁷¹⁾ für die gelben Derivate Formel I ab, für die Säure II. All-



gemein wird für einkernig substituierte Derivate des Naphthalins Formel III, für zweikernig substituierte IV angenommen. — Nach V. Vesely und Mitarbeiter²⁷²⁾ lassen sich Dinitrotetraline mit Brom glatt dehydrieren, ebenso Mono- und Dinitrobromtetraline, beim Trinitrotetralin versagt aber die Methode. Im 1-Methyl-2,4-dinitronaphthalin besitzen die Methylwasserstoffatome große Beweglichkeit.

Oxy- und Oxoverbindungen.

Die bei der Oxydation von α-Naphthol entstehende Säure²⁷³⁾ hat nach O. Dischendorfer²⁷⁴⁾ die Konstitution (I) einer Benzildicarbonsäure-2,2'. Die daraus erhältliche lactonartige Verbindung ist das Anhydrid (II) dieser Säure. — Aus β-Naphthol und Dimethylanilin stellen R. Adams und Mitarbeiter²⁷⁵⁾ durch Kuppelung mit d-, l- und d,l-Phenyl-p-aminoben-

²⁷¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2551, 2845.

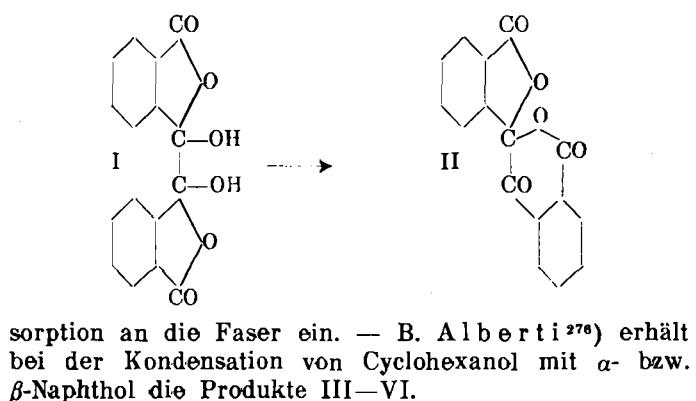
²⁷²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1436, 1444.

²⁷³⁾ Vgl. Henriques, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 1614.

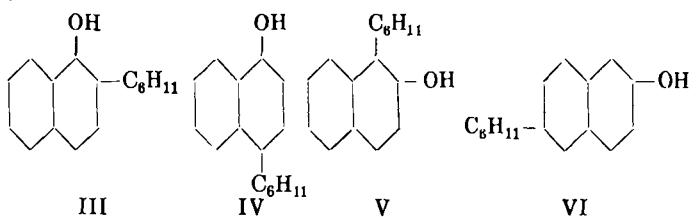
²⁷⁴⁾ Monatsh. Chem. 48, 315; 50, 97.

²⁷⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2183; 46, 2032.

zoylaminoëssigsäure optisch aktive Farbstoffe her. Beim Ausfärben auf Wolle und Seide tritt keine selektive Ad-



sorption an die Faser ein. — B. Alberti²⁷⁶⁾ erhält bei der Kondensation von Cyclohexanol mit α- bzw. β-Naphthol die Produkte III—VI.



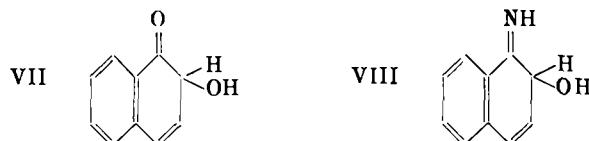
In Anlehnung an die „Hydroxylgerbtheorie“ von Mathur²⁷⁷⁾ für die Ölgerbung entwickelt J. H. Li²⁷⁸⁾ eine ähnliche Theorie für die α-Naphtholgerbung. Die OH-Gruppen müssen möglichst symmetrisch und zentral angeordnet sein oder so stehen, daß die Verbindung Haut-Gerbstoff in bezug auf die gerbenden OH-Gruppen

²⁷⁶⁾ LIEBIGS Ann. 450, 304.

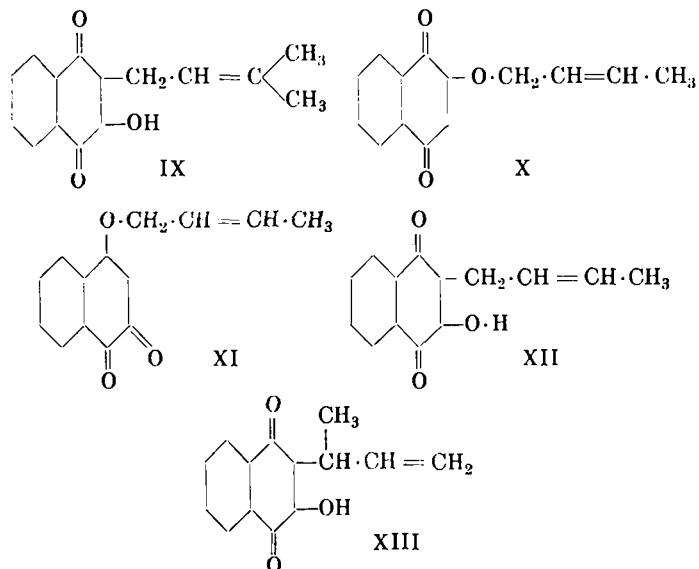
²⁷⁷⁾ Chem. Zirbl. 1927, I, 2624.

²⁷⁸⁾ Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22, 380.

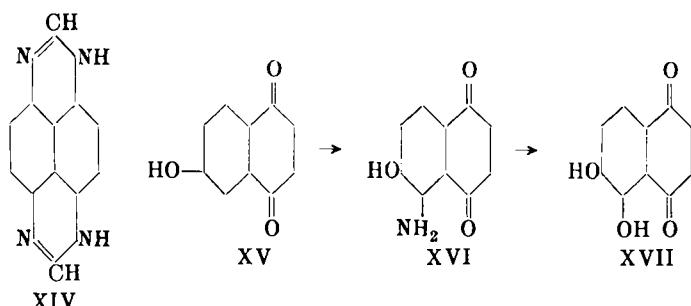
„ausbalanciert“ ist. — Aus dem Verhalten von 1,2- und 1,4-Dioxynaphthalinen sowie von 4-Aminonaphthol-1 gegen Bisulfite schließen W. Fuchs und Mitarbeiter²⁷⁹⁾ auf Tautomerie gemäß VII bzw. VIII für die 1,2-Ver-



bindungen. — Bei der Einwirkung von γ, γ -Dimethylallylbromid auf das Ag-Salz des Oxynaphthochinons bildet sich nach L. F. Fieser²⁸⁰⁾ Lapachol (XI). Mit

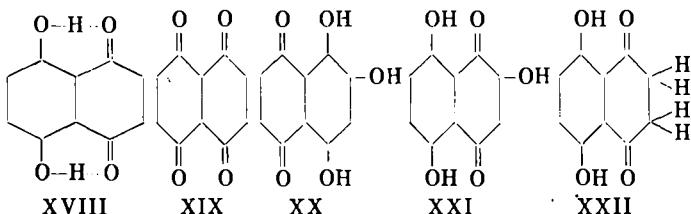


Crotylbromid entstehen X, XI und XII. X und XI lagern nach XIII um. Die Konstitution des Oxynaphthochinons ist die eines p-Chinons, wie die Verätherungsversuche beweisen²⁸¹⁾. — O. Dimroth und Mitarbeiter²⁸²⁾ können den indirekten Beweis für die Konstitution des Naphthazarins, der vom δ -Tetranitronaphthalin ausgeht, durch den Nachweis erhärten, daß dieses die Nitrogruppen in 1,4,5,8-Stellung enthält, weil es nach Reduktion zum Tetramin mit Ameisensäure das Doppelperimidin XIV liefert. Die Synthese des wahren (ortho)-Naphthazarins geht nach XV—XVII. Das bisher be-



kannte Naphthazarin ist als „para“-Verbindung zu bezeichnen. — Das Naphthazarin ist nach K. Zahn und P. Ochwat²⁸³⁾ als intramolekulares Chinhidron der Formel XVIII aufzufassen. Es ist zum Dichinon (XIX) oxydierbar, welches wiederum mit Schwefelsäure leicht in Naphthopurpurin XX oder XXI überführbar ist. Durch milde Reduktion entsteht aus Naphthazarin die Leukoverbindung 1,4,5,8-Tetraoxynaphthalin, die sich

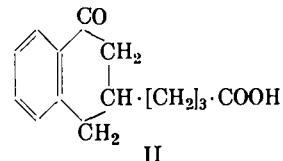
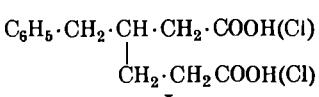
in die desmotrope Form XXII umlagert. Diese Form ist



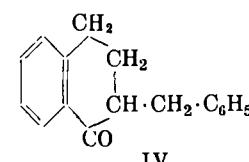
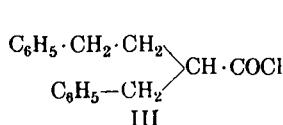
gegen Oxydation ziemlich beständig und läßt sich aus Bernsteinsäureanhydrid und Hydrochinon aufbauen. Chinizarin zeigt das ganz entsprechende Verhalten. —

Carbon- und Sulfonsäuren.

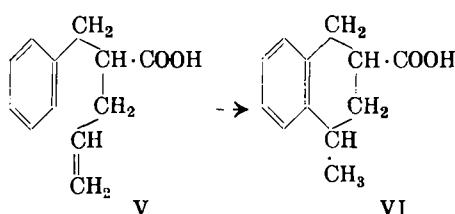
An einen Benzolkern wird nach J. v. Braun²⁸⁴⁾ leichter ein 6-Ring als ein 5-Ring angeschlossen, wie am Beispiel des Chlorids der Benzoyl- β -phenylallylessigsäure und der Benzylbernsteinsäure gezeigt wird. Verbindung I neigt ausschließlich zum Anschluß an den Benzolkern (II).



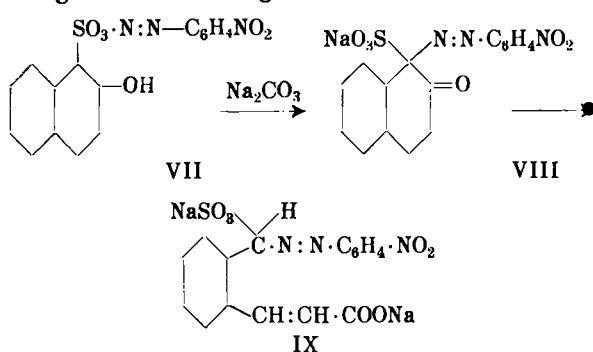
Auch die Verbindung III schließt sich nach H. Leuchs²⁸⁵⁾ zu IV.



Benzylallylessigsäure V läßt sich nach G. Darzens²⁸⁶⁾ leicht zu Tetrahydromethylnaphthalcarbonsäure VI cyclisieren, die in Methylnaphthalin umgewandelt werden kann.



Nach F. M. Rowe und Mitarbeiter²⁸⁷⁾ lassen sich Phthalazin- (X), Phthalazon- (XIII) und Phthalimidinderivate (XIII) aus 4'-Nitrobenzol-2-naphthol-1-diazosulfonat (VII) nach folgendem Schema gewinnen:



²⁷⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2454, 2458.

²⁸⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 857.

²⁸¹⁾ Ebenda 48, 2922, 3201.

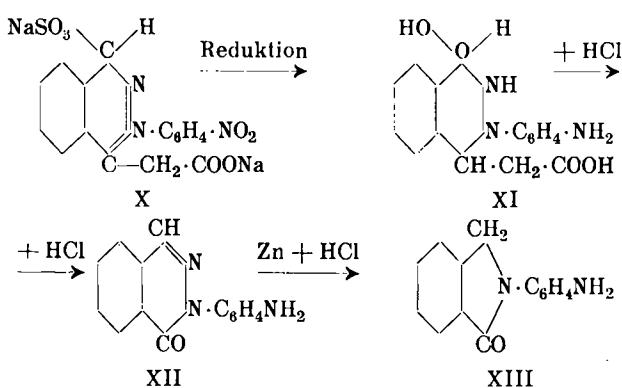
²⁸²⁾ LIEBIGS Ann. 446, 123; 456, 177. ²⁸³⁾ Ebenda 482, 72.

²⁸⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 441.

²⁸⁵⁾ Ebenda 61, 144.

²⁸⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 183, 748.

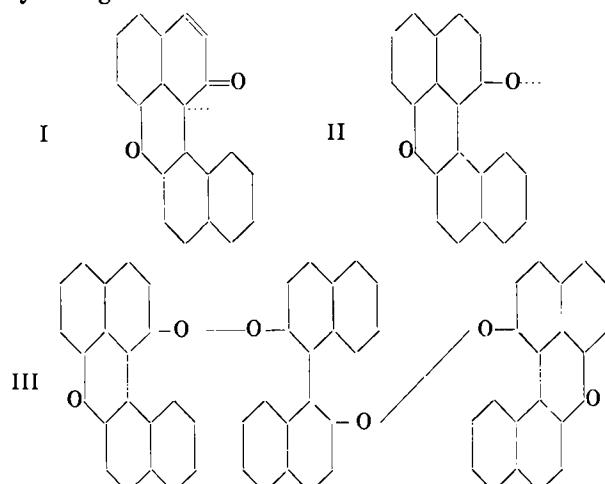
²⁸⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 690.



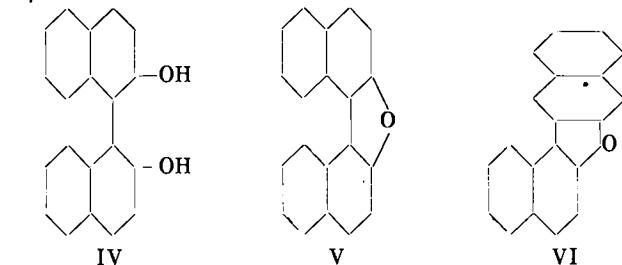
Nach A. Wahl und G. Vermeylen²⁸⁸⁾ wird 1,8-Naphthylaminsulfonsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Naphthionsäure umgelagert. —

Dinaphthaline.

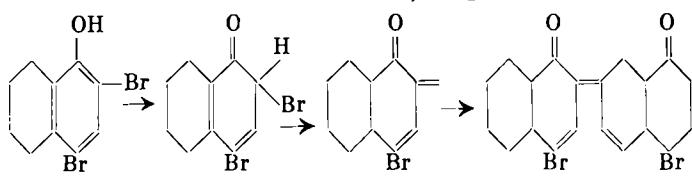
Das nach R. Pummerer und Mitarbeitern²⁸⁹⁾ bei der Dehydrierung von Oxybinaphthyleneoxyd oder β -Binaphthol entstehende Radikal kann nach I und II reagieren. Für die nichtdissozierte Verbindung wird Formel III eines Binaphthyl-bis-peroxy-binaphthyleneoxyds angenommen. —



Aus β -Dinaphthol (IV) erhalten G. R. Clemo und R. Spence²⁹⁰⁾ durch Dehydratisierung mit V_2O_5 bzw. WO_3 1,1'-Dinaphthyleneoxyd V, das isomere Oxyd VI oder Di- β -naphthyläther. — Die Bildung von Farbstoffen aus



halogenierten Naphtholen erklärt R. Willstätter²⁹¹⁾ entsprechend den Anschauungen von Pummerer²⁹²⁾ und von St. Goldschmidt²⁹³⁾ folgendermaßen:



²⁸⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 184, 334.

²⁸⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1808; 59, 2159, 2161.

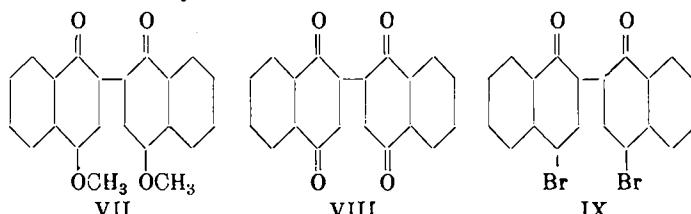
²⁹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2811.

²⁹¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 362.

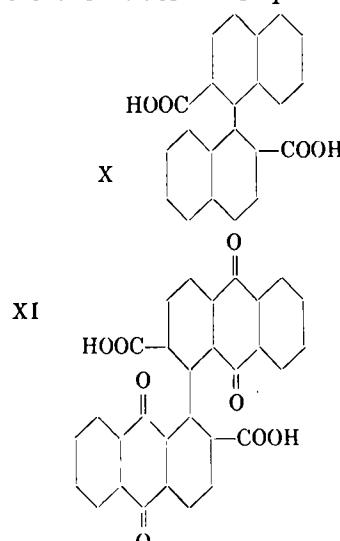
²⁹²⁾ Chem. Ztrbl. 26, II, 2174.

²⁹³⁾ Ebenda 23, III, 1316.

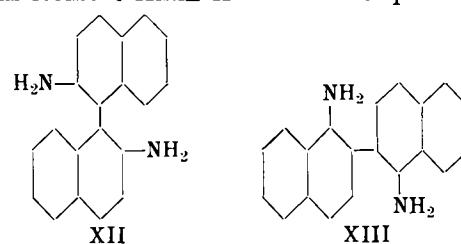
St. Goldschmidt und Mitarbeiter²⁹⁴⁾ erteilen dem aus 1,4-Dioxynaphthalinmonomethyläther durch Oxydation erhaltenen, tiefblauen Produkt auf Grund seiner Oxydierbarkeit zum Dichinon VIII Formel VII. Auch IX ist zu VIII oxydierbar.



Die 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-dicarbonsäure zerlegen R. Kuhn und Mitarbeiter²⁹⁵⁾ in die optischen Antipoden, woraus folgt, daß die Naphthalinringe in zwei Ebenen angeordnet sein müssen (X). Das Dinaphthyl selbst scheint komplanar zu sein. Auch die 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure (XI) läßt sich in die optischen Antipoden spalten. Die Säure ist der erste optisch aktive Farbstoff.

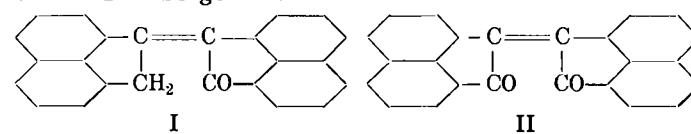


L. Mascarelli²⁹⁶⁾ gelingt die Spaltung einer verwandten Verbindung, des β,β -Diamino- α,α' -dinaphthyls XII. Das isomere Amin XIII ist nicht spaltbar. —



Acenaphthene.

Durch Wasserabspaltung aus Acenaphthenon erhalten K. Dzieowski und Mitarbeiter²⁹⁷⁾ Biacenon I, durch Oxydation von Acenaphthen Biacendion II. α -Benzoylacenaphthen III wird in α -Benzoylacenaphthen-chinon IV übergeführt. —

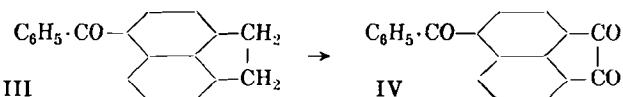


²⁹⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 372.

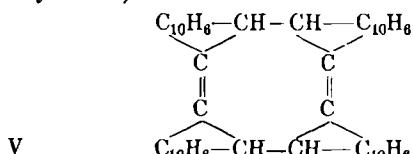
²⁹⁵⁾ LIEBIGS Ann. 465, 282; vgl. auch Chem. Ztrbl. 27, II, 937.

²⁹⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 58, 627; Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] 6, 60. Vgl. Mills u. Ellroth, Journ. chem. Soc. London 1928, 1291; R. Kuhn u. Mitarb., LIEBIGS Ann. 464, 91; vgl. auch Teil A.

²⁹⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1531, 1540; 58, 2239, 2539.



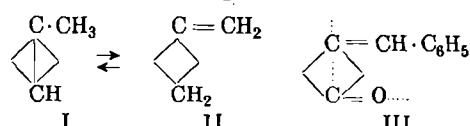
Durch Erhitzen von Acenaphthen mit PbO_2 entsteht Fluorocyclen²⁹⁸⁾ V.



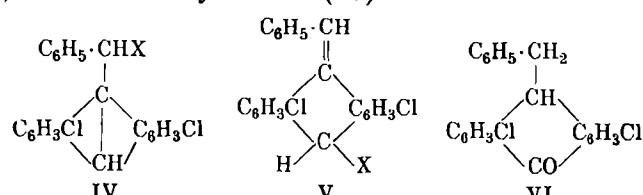
β) Anthracengruppe.

Allgemeines.

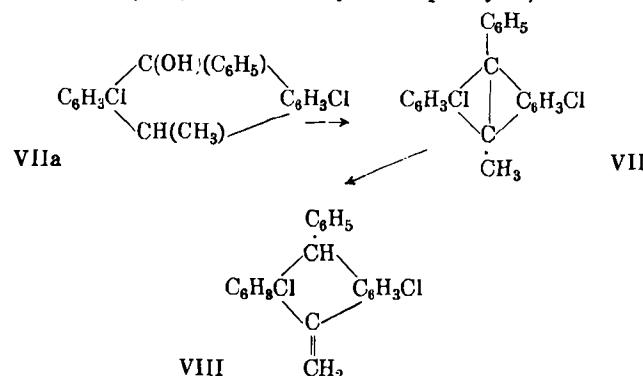
Die auf der Wanderung des Wasserstoffs quer über den Meso-Ring des Anthracens beruhende Transannular-tautomerie im Anthranol und Anthron ist nach E. de Barry Barnett, J. W. Cook und Mitarbeitern²⁹⁹⁾ auch bei meso-Alkylanthracenen anzutreffen. Aus dem Verlauf der Bromierung ist auf Tautomerie zwischen I und II zu schließen. Entsprechend wird das Verhalten



der Anthrone und der Anthrachinone am besten mit der Annahme einer Konjugation gemäß III erklärt. Die sechs Banden im Absorptionsspektrum des Anthracens werden durch meso-Substituenten wenig beeinflußt. Ferner werden eine Anzahl von meso-Alkyl- und meso-Arylanthracenderivaten synthetisiert, von denen hier nur einige erwähnt werden können³⁰⁰⁾. Aus dem Monobromderivat des 1,5-Dichlor-9-benzylanthracens sind zwei Reihen von Derivaten erhältlich: gelbe, fluoreszierende (IV) und isomere, farblose, nichtfluoreszierende (V). Aus der Hydroxylverbindung von V ($\text{X} = \text{OH}$) entsteht unter Wanderung von H-Ionen das 1,5-Dichlor-9-benzylanthron (VI).



Auch die Umwandlung von 9-Methyl-10-phenyl-1,5-dichloranthracen (VII) in 9-Methylen-10-phenyl-1,5-dichlor-9,

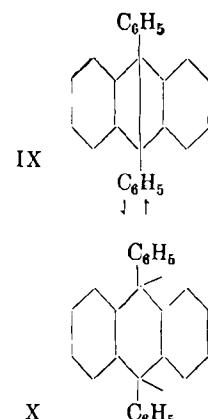


²⁹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 723; Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres, Serie A, 1927, 65.

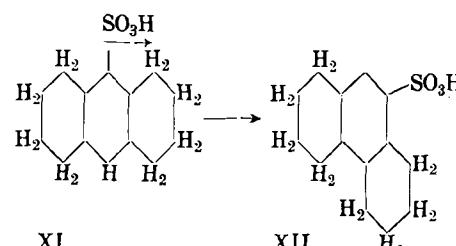
²⁹⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1429, 2863; 60, 2353, 2366. Rec. trav. chim. Pays-Bas 43, 530; 44, 217, 728, 818, 894; 45, 68, 558. Journ. chem. Soc. London 1926, 1282, 1677, 2160; 1927, 504, 1724; 1928, 566, 885, 1822.

³⁰⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2798.

10-dihydroanthracen (VIII) beweist die „Transannular-wanderung“ des H in gewissen Mesoanthracenen. VII entsteht durch transannulare Wasserabspaltung aus VII a. Das an den Stellen 9 und 10 mit je einem Phenylkern belastete Anthracen (IX) zeigt nach C. K. Ingold und Mitarbeiter³⁰¹⁾ in Lösung Neigung zur Bildung des Radikals (X). Diese Erscheinung wird durch p-Substituenten in den meso-Benzolringen verstärkt, und zwar in der Reihenfolge $\text{CH}_3 > \text{O} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{H}$. —

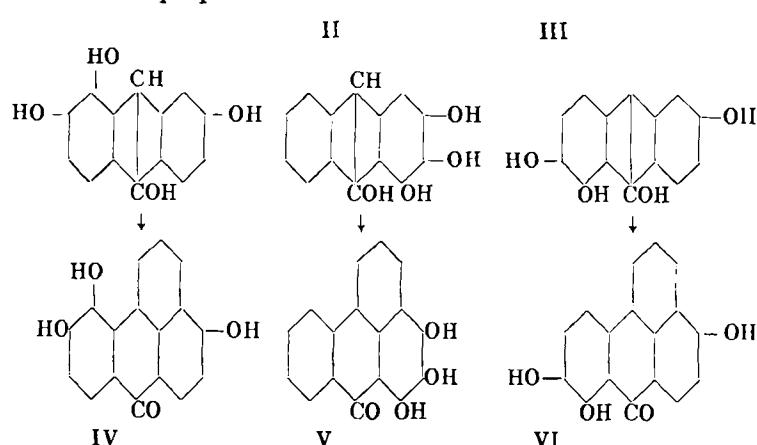


Octracen-ms-sulfosäure XI erfährt nach G. Schroeter und Mitarbeiter³⁰²⁾ beim Erhitzen infolge von Transversalschwingungen der Sulfogruppe Umlagerung zu Octanthren-9-sulfosäure XII. Das Sulfochlorid von XI ist beständig; die Sulfochloridgruppe verhindert sogar die Besetzung des zweiten meso-H-Atoms mit Br, so daß dieses zum Eintritt in die Außenkerne gezwungen wird.



Oxy-, Oxo- und Thioverbindungen.

Nach E. J. Cross und A. G. Perkin³⁰³⁾ liefern Anthrapurpurin-, Anthragallol- und Flavopurpurin-anthranol (I, II, III) mit Glycerin und Schwefelsäure Benzantraphpurpurin (IV), Isobenzanthragallol (V) und Isobenzflavopurpurin. —



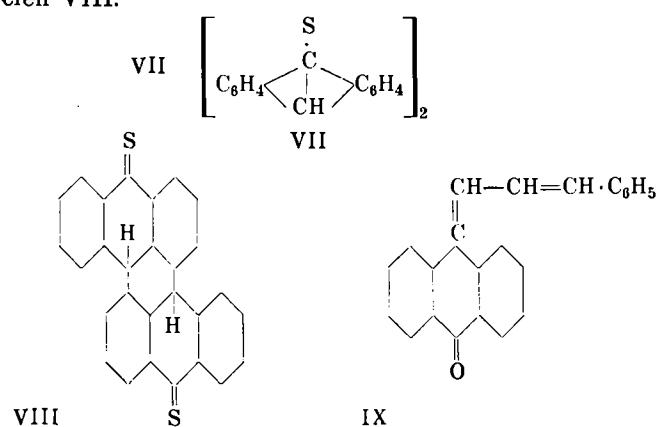
Bei der Einwirkung von Na.S.H auf 9,10-Dibromanthracen entstehen nach J. M. Heilbron und Mit-

³⁰¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 3080.

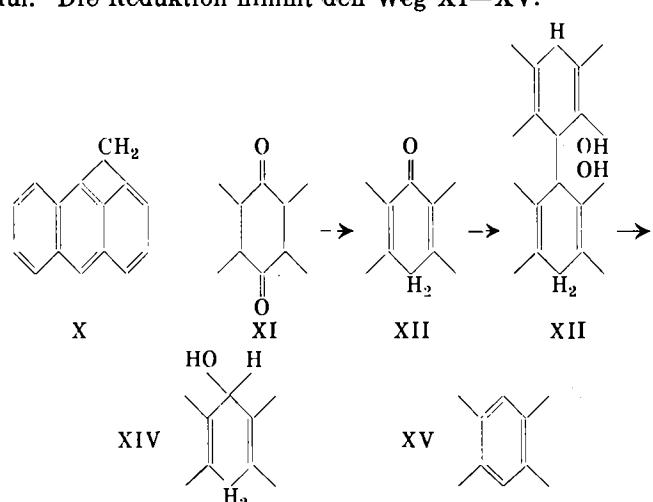
³⁰²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2035.

³⁰³⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1297, 1306.

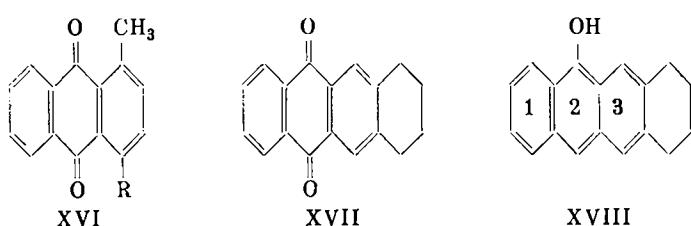
arbeiter³⁰⁴⁾) je nach der angewandten Menge des Hydro-sulfids Dianthranyldisulfid VII oder Dithioheptacyclen VIII.



Das Schw. P. 126 579 der I. G. Farbenindustrie A.-G.³⁰⁵⁾ beschreibt die Darstellung des Anthrachinonderivates (IX) aus Anthron und Zimtaldehyd. Bei der Verschmelzung dieses Stoffes mit AlCl_3 entsteht Benzanthon. — Durch Hydrierung von Anthrachinon gelangt A. Skita³⁰⁶⁾ zu Tetra-, Hexa- und Octahydroanthrahydrochinon, die sich leicht zu den in den Seitenkernen hydrierten Chinonen oxydieren lassen. — Bei der Reduktion α -methylierter Anthrachinone treten nach J. v. Braun und Mitarbeiter³⁰⁷⁾ keine Anthracylene X auf. Die Reduktion nimmt den Weg XI—XV.



Die katalytische Hydrierung von substituierten Anthrachinonen der Form XVI mit $\text{Ni} + \text{H}_2$ führt³⁰⁸⁾ zuerst zum Anthranol. Dann wird der substituierte Kern angegriffen, darauf der zweite Außenkern, schließlich wird die OH-Gruppe des meso-Kerns weghydriert. Beim α -Methylanthrachinon läuft die Hydrierung entsprechend.



Der Angriff auf den meso-Kern ist gegenüber dem Anthrachinon erschwert. Beim β -Methylanthrachinon geht der Hydrierungsweg in derselben Richtung wie bei

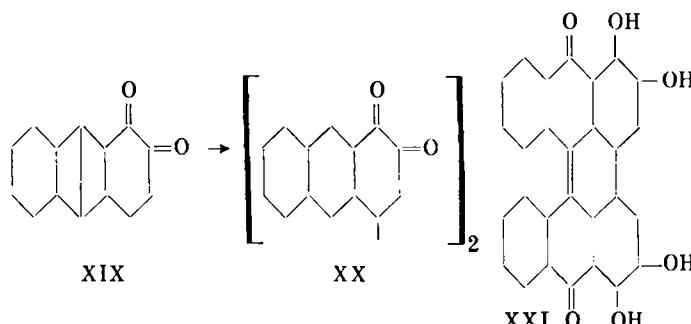
³⁰⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 2250.

³⁰⁵⁾ Chem. Ztrbl. 29, I, 447, 1049. Schw. Pat. 127 032.

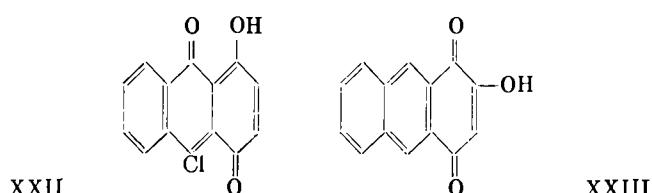
³⁰⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2685. ³⁰⁷⁾ Ebenda 59, 914.

³⁰⁸⁾ LIEBIGS Ann. 449, 287.

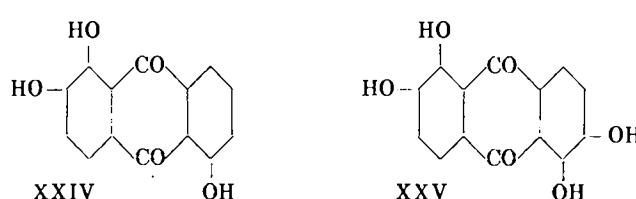
der Stammverbindung. Die Verbindung XVII wird zuerst einheitlich zu XVIII hydriert, dann wetteifern Kern 1 und 2 in der Wasserstoffaufnahme, während Kern 3 in erhöhtem Maße geschützt zu sein scheint. — Aus o-Cl-Phenol und Phthalsäureanhydrid erhält M. Tanaka³⁰⁹⁾ bei 195° 2-Cl-3-oxyanthrachinon, bei 225° 2-Cl-1-oxyanthrachinon, bei 255° Alizarin. — A. Eckert und J. Hampe³¹⁰⁾ gelingt die Umwandlung von Anthrachinon-1,2 (XIX) in das Chinhydron des 1,2,1',2'-Tetraoxo-4,4'-dianthracentetrahydrids-1,2,1',2' (XX), das sich über mehrere Zwischenstufen in das 3,4,3',4'-Tetraoxyhelianthon XXI verwandeln lässt. —



Derivate des β -Methyl-anthrachinons stellen R. Eder und Mitarbeiter³¹¹⁾ dar. Frangula-Emodin ist 1,6,8-Trioxo-3-methylanthrachinon. — Rubiadin muß zufolge der Synthese von P. Ch. Mitter und P. Gupta³¹²⁾ aus 2,6-Dioxy-p-toluylsäure und Benzoesäure 2-Methyl-1,3-dioxyanthrachinon sein. — Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Dichlorbenzol erhält M. Phillips³¹³⁾ 3,4-Dichlorbenzoyl-2-benzoësäure, die mit H_2SO_4 2,3-Dichloranthrachinon liefert. Durch Kalischmelze entsteht daraus Alizarin. — Bei der Behandlung von Chinazin mit Thionylchlorid erhält A. Green³¹⁴⁾ eine chlorhaltige Verbindung, aus deren Verhalten er auf Formel XXII eines 10-Cl-1-oxy-4,9-anthrachinons schließt. — Über den Aufbau des 2-Oxy-1,4-anthrachinons XXIII



aus 1,2-Anthrachinon berichtet L. F. Fieser³¹⁵⁾. Bei der Hydrolyse der 2-Alkoxy-1,4-naphthochinone und der 4-Alkoxy-1,2-naphthochinone entsteht nur ein festes Produkt. In Lösung müssen beide Oxychinone tautomer sein. — Von den Polyoxyanthrachinonen stellen R. Adams und Mitarbeiter³¹⁶⁾ Oxyanthrarufin XXIV und Rufiopin XXV dar. Die durch Kondensation von Opiansäure mit p-substituierten Phenolen entstehenden



³⁰⁹⁾ Proceed. Imp. Acad., Tokyo, 3, 82.

³¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1693.

³¹¹⁾ Helv. chim. Acta 7, 341; 8, 126, 140; 9, 51, 676.

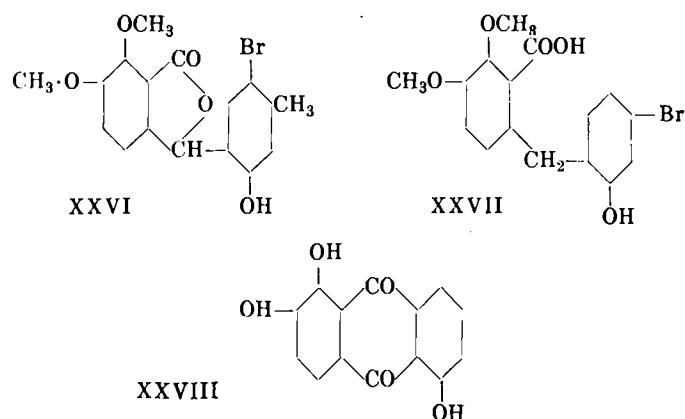
³¹²⁾ Journ. Indian chem. Soc. 4, 535; 5, 25.

³¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 473.

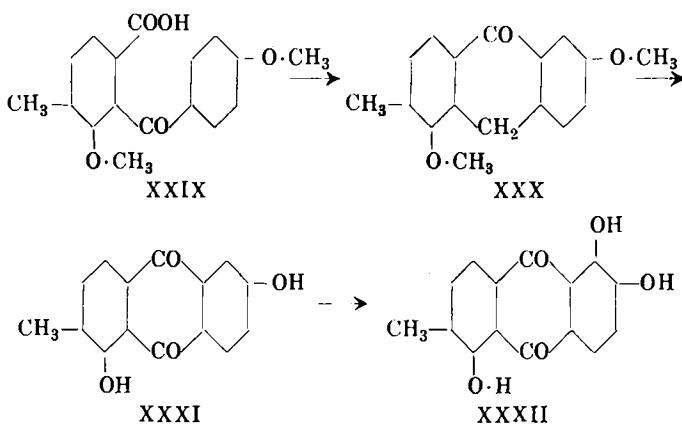
³¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 1450; 1926, 1428, 2198.

³¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 439, 465.

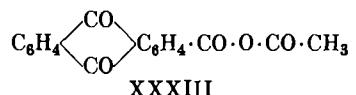
³¹⁶⁾ Ebenda 47, 283, 2011; 49, 486.



Phthalide (z. B. XXVI) lassen sich leicht zu Säuren (XXVII) reduzieren. Bei weiterer Kondensation entstehen Anthrone, die in Polyoxyanthrachinone (XXVIII) umgewandelt werden können. — R. Bhattacharya und J. L. Simonsen³¹⁷⁾ finden einen neuen Weg zur Synthese von Morindon XXXII, der von der 2,4'-Dimethoxy-3-methylbenzophenon-6-carbonsäure (XXIX) ausgeht.



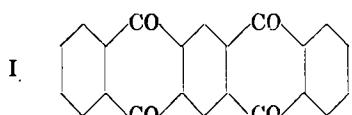
Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, die R. Schöll und Mitarbeiter³¹⁸⁾ aus 1,5-Diamino-anthrachinon und 5-Amino-anthrachinon-1-carbonsäure darstellen, gibt mit Acetanhydrid ein gemischtes Anhydrid der Formel XXXIII.



— Die durch Sulfurierung nicht erhältliche 2-Methyl-anthrachinon-1-sulfosäure lässt sich nach A. Locher und H. E. Fierz³¹⁹⁾ aus 1-Nitro-2-methylanthrachinon durch Erhitzen mit Na_2SO_3 darstellen. Die Sulfogruppe springt jedoch unter gewissen Bedingungen sehr leicht wieder ab. —

Naphthanthracene und Dianthracene.

H. de Diesbach und Mitarbeiter³²⁰⁾ stellen Dianthracendichinone I dar. Methyolverbindungen



vom Typus $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ werden mit Mono- und Dioxyanthrachinonen kondensiert. 1-Oxyanthrachinon nimmt einen Methylenamidrest in 4-Stellung, 2-Oxy-

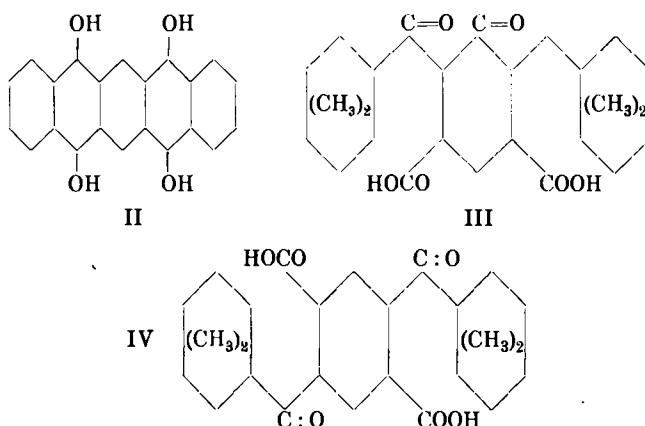
³¹⁷⁾ Journ. Indian Inst. Science 10, A. 6.

³¹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 107.

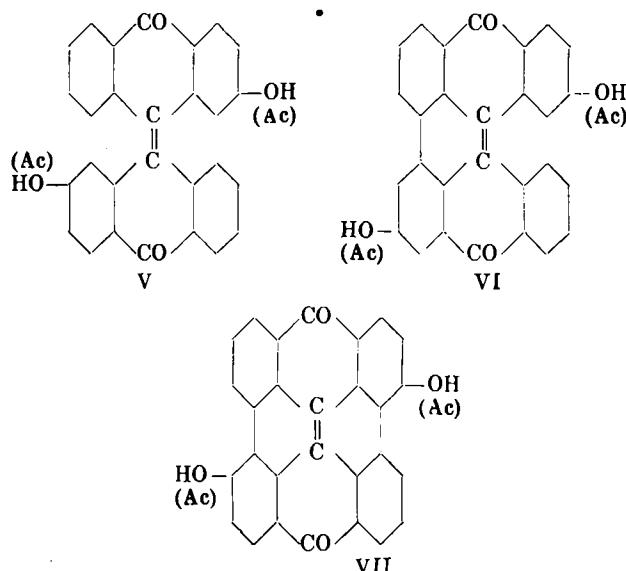
³¹⁹⁾ Helv. chim. Acta 10, 197, 642. Vgl. A. Meyer, Compt. rend. Acad. Sciences 183, 519; 184, 609.

³²⁰⁾ Helv. chim. Acta 7, 614; 8, 556; 11, 1098.

anthrachinon einen solchen in 1-Stellung auf. 1,5- und 1,8-Dioxyanthrachinon binden bis vier dieser Reste, bei deren Wiederabspaltung Ringschlüsse oder weitere Kondensationen eintreten. — E. Philipp, R. Seka und Mitarbeiter³²¹⁾ beschreiben die Reduktionsprodukte des Dinaphthanthracendichinons, u. a. das Dihydrochinon (II), sowie die Gewinnung von Nitro- und Aminoderivaten. Bei der Kondensation von Pyromellitsäure-anhydrid mit Xylool entstehen zwei isomere Difyxoylbenzoldicarbonsäuren, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6$, III und IV, die zu den zugehörigen Lactonen reduziert werden können. Bei der entsprechenden Kondensation mit *p*-Cymol entstehen ebenfalls zwei isomere Säuren. Pyromellitsäure-anhydrid gibt mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen oder Phenoläthern gefärbte, kristallisierende Komplexverbindungen, deren Konstitution chinhhydrontartig aufgefaßt wird.



Die Tetracetylverbindung des Dioxydianthranois liefert nach A. G. Perkin und Mitarbeiter³²²⁾ mit J_2 3,6'-Di-acetoxydianthrachinon (V). Durch weitere Oxydation entsteht daraus Diacetoxyhelianthon VI. Lichteinwirkung wandelt V in Diacetoxyphthianthon VII um.

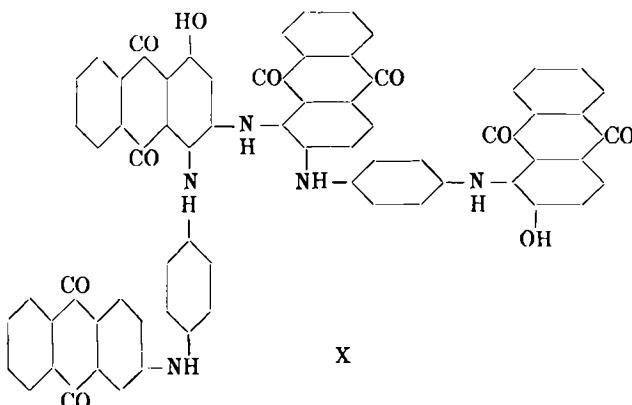
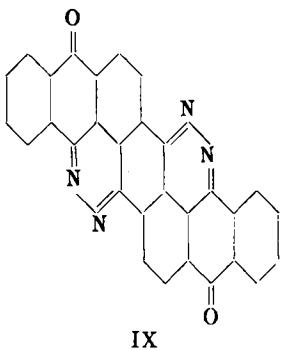
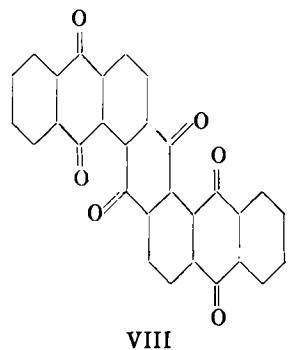


Der oxydative Abbau des Isoviolantrons führt nach R. Schöll und Mitarbeiter³²³⁾ zum Indochinonanthron VIII, das ein transbiangulares Diphthalylanthrachinon ist. Mit Hydrazin entsteht daraus das Di-o-diazin IX. — Eine neue Klasse von Küpenfarbstoffen gewinnen H. Th. Bucherer und Mitarbeiter³²⁴⁾ durch Einwirkung von Aminoanthrachinonen auf aromatische Nitro-

³²¹⁾ Monatsh. Chem. 47, 519, 619, 627, 637, 511.

³²²⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 239; 127, 1884, 2684.

³²³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2550. ³²⁴⁾ Ebenda 60, 2068.



verbindungen. So entsteht aus 2-Aminoanthrachinon und Nitrobenzol in Gegenwart von Schwefelsäure der Farbstoff $C_{68}H_{39}O_{11}N_5$, dem Formel X erteilt wird. —

(Fortsetzung folgt.)

Über eine optische Methode zur Erkennung von Stoffen in Gemischen, Rückständen usw.

Vorläufige Mitteilung.

Von Prof. Dr. HANS WAGNER,

Forschungsinstitut für Farbentechnik an der Württembergischen Staatlichen Kunstgewerbeschule, Stuttgart.

(Eingeg. 17. Juli 1930.)

Beobachtungen an unlöslichen Salzsäurerückständen von Naturockern haben zur Entdeckung einer optischen Prüfmethode geführt, die in Spezialfällen der Farb- industrie sehr gute Dienste zu leisten vermag und die sich auch auf andere Gebiete übertragen läßt, wo in Gemischen verschiedene, chemisch nicht leicht nachzuweisende Bestandteile nebeneinander festgestellt werden müssen. Es ist in erster Linie an keramisch-chemische und an mineralogische, weiterhin aber auch an allgemein-analytische Untersuchungen zu denken. In dem Fall, der zur Entdeckung der zu besprechenden Methode geführt hat, lag der Salzsäurerückstand eines Naturockers vor, in dem neben Quarz und Silicaten Schwerspat nachzuweisen war, und zwar in einer sehr kleinen Substanzprobe. Die Flammenreaktion hatte vollständig versagt, so daß Abwesenheit von Schwerspat vermutet wurde. Die mikroskopische Betrachtung gab weder im Hell-, noch im Dunkelfeld, noch im polarisierten Licht mit Gipsplatte sichere Anhaltspunkte. Deshalb wurde versucht, auf optischem Wege die verschiedenen Bestandteile zu unterscheiden, nämlich nach ihrem Verhalten gegenüber bestimmten Flüssigkeiten, deren Lichtbrechungsvermögen mit dem eines Bestandteils zusammenfiel. Es wurde zunächst versucht, das Bariumsulfat durch Einbetten in ein Medium desselben Brechungsindex zum Verschwinden zu bringen, und zwar wurde der Vorversuch natürlich mit reinem $BaSO_4$ ausgeführt. Als Medium wurde Phenylsenföl gewählt. Schon mit bloßem Auge wurde nun an Stelle des erwarteten Verschwindens der Bariumsulfatteilchen das Auftreten einer sehr deutlichen Farberscheinung beobachtet. Die auf einem Objektträger befindliche Dispersion erschien in der Durchsicht, gegen eine Lichtquelle gehalten, gelb, im zerstreuten durchfallenden Licht dagegen intensiv blau. Im Mikroskop bei mäßiger Vergrößerung und entsprechender Spiegelstellung, die nicht das volle Licht durchläßt, waren die Einzelteilchen an der deutlichen Blaufärbung erkennbar. Bei der mikroskopischen Betrachtung des fraglichen Salzsäurerückstands in Phenylsenföl war es spielend leicht möglich, das Vorhandensein von Bariumsulfat neben Bestandteilen anderen Lichtbrechungsvermögens an der Blaufärbung der $BaSO_4$ -Teilchen nachzuweisen.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß es z. B. auch gelingt, in einem Gemisch von Tonerdehydrat und Bariumsulfat (Blancfixe) die beiden Bestandteile nachzuweisen, und zwar das $BaSO_4$ beim Einbetten in Phenylsenföl, und das Tonerdehydrat beim Einbetten in Toluol, jeweils an der Blaufärbung der entsprechenden Teilchen. In Gemischen von Kaolin und Bariumsulfat ließ sich letzteres in Phenylsenföl bei 10% Gehalt noch sehr deutlich nachweisen. Voraussetzung für die Erkennung bestimmter Bestandteile in entsprechenden Medien scheint, soweit bisher meine Beobachtungen reichen, zu sein, daß erstens die andern Bestandteile ungefärbt sind, und zweitens, daß die verschiedenen Bestandteile in der mikroskopischen Ebene nebeneinanderliegen und nicht zu homogen erscheinenden Teilchen agglomeriert sind. Da es sich bei Untersuchungen, die nach dieser Methode ausgeführt werden, meist um farblose Substrate, Tone oder um Salzrückstände handelt, die von färbenden Anteilen bereits befreit sind, spielt die erstgenannte Einschränkung eine geringe Rolle. Wichtiger ist die zweite, weil sie z. B. den Nachweis von $BaSO_4$ in Titanweiß oder Lithopone nicht gestattet. Andererseits läßt sich aber darauf eine Unterscheidung zwischen Substrat- und Verschnittfarbe gründen.

Inwieweit sich die oben für Bariumsulfat und Tonerdehydrat gemachten Beobachtungen verallgemeinern lassen, kann vorerst noch nicht gesagt werden, doch liegen bereits einige weitere Feststellungen vor, die sich allerdings in erster Linie auf Substanzen beziehen, die in der Farbtechnik von Bedeutung sind. Beispielsweise ist deutliche Blaufärbung in Phenylsenföl auch bei Tricalciumphosphat festzustellen, das sich neben Schwerspat in Naturockern findet, aber durch seine Säurelöslichkeit leicht unterschieden werden kann. Während für Kaolin noch kein optisch „reaktives“ Medium gefunden wurde (nur Gelbfärbung in Benzaldehyd wurde beobachtet), konnte festgestellt werden, daß Quarz in Phenol bronze-grüne, in Benzaldehyd sehr deutlich blauviolette Färbung zeigt. Handels-Asbestpulver (Asbestine) konnte durch die Blaufärbung in Phenylsenföl als Amphibol- asbest erkannt werden. Eine Verwechslung mit $BaSO_4$ ist unter dem Mikroskop bei den ausgeprägten Kristallformen des Asbests nicht möglich. Calciumsulfat ist bis