

Buchstaben		
VGF	203 446	Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Meunier - J. N. Reithofer, Harburg
DKW	312 720	Zschopauer Motorenwerke J. S. Rasmussen, Zschopau i. Sa.
V2A	313 001	Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen
ATG	335 594	ATG Allgemeine Transportanlagen Gesellschaft m. b. H., Leipzig
DTS	351 416	Deutsche Ton- und Steinzeug-Werke A.-G., Charlottenburg
M. B. K.	360 031	C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Mannheim
IG	362 034	I. G. Farbenindustrie A.-G.
NWK	362 251	Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarntspinnerei, Bremen
SKF	363 249	SKF-Norma G. m. b. H., Berlin
VLG	394 620	Vereinigte Lausitzer Glaswerke Aktiengesellschaft, Berlin
AEG	401 898	Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin
BMW	410 579	Bayerische Motoren-Werke Aktiengesellschaft, München
„RE“	411 124	Serum - Laboratorium Ruete-Enoch G. m. b. H., Hamburg

Herkunfts- und Beschaffenheitsangaben

Elberfelder Farben	304 719	I. G. Farbenindustrie A.-G.
Emser Pastillen	331 272	Regierung, Abteilung für Domänen und Forsten, Wiesbaden
Salzunger Tropfen	339 444	Anstalt zur Verfertigung der Dr. Sulzberger's allgemeinen Flußtinktur, Salzungen
Deutz	385 557	Motorenfabrik Deutz, Aktiengesellschaft, Köln-Deutz
Leuna	400 338	I. G. Farbenindustrie A.-G.
Ostmarkenseife	414 634	Bernhard Gauer Nachfl., Allenstein
Vacuum	347 397	Deutsche Vacuum-Oel-Akt.-Ges., Hamburg
Das rote Band	358 326	Aug. Luhn & Co., G. m. b. H., Barmen
Standard	394 525	Standard Oil Company of New Jersey, Wilmington (V. St. A.)

Aus Gründen der Rechtssicherheit fehlt es nicht an Gegnern der „durchgesetzten“ Zeichen; es würde jedoch zu weit führen, auf diese Bedenken hier näher einzugehen¹³⁾. Wird jedoch das „durchgesetzte“ Zeichen in das neue Warenzeichengesetz übernommen, so sollte man fordern, daß in der Warenzeichenrolle und besonders auch in den amtlichen Veröffentlichungen über eingetragene Warenzeichen bei derartigen Zeichen ein Hinweis auf die Durchsetzung erfolgt, in ähnlicher Weise, wie dies bei farbigen Zeichen seit meiner Anregung gelegentlich der Hauptversammlung in Nürnberg geschieht.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhange noch, daß die bisherige *Sperrfristbestimmung*, derzufolge gelöschte Zeichen erst nach Ablauf von zwei Jahren seit der Löschung zugunsten eines anderen eingetragen werden dürfen, in dem Entwurf fallen gelassen ist. Der

¹³⁾ Vgl. hierzu Mueller, Mitteilungen vom Verband Deutscher Patentanwälte 1931, 188.

Widerstand, dem ich im Jahre 1924 wegen eines diesbezüglichen Vorschlages auf der Hauptversammlung in Rostock begegnet war, kann demnach als beseitigt gelten.

Zum Schluß nur noch einige Worte zu den **patentamtlichen Gebühren**.

In einem aus dem Ephraim'schen Nachlaß stammenden, in der Zeitschrift „Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht“¹⁴⁾ veröffentlichten Aufsatz, „Das Armenrecht im Patentgesetz“, war die folgende Forderung aufgestellt worden:

„Es muß die Möglichkeit bestehen, für alle Verfahrensarten vor dem Patentamt und dem Reichsgericht das Armenrecht zu erhalten.“

Dieser Wunsch Ephraim's ist allerdings nicht restlos in Erfüllung gegangen, es kann jedoch mit Befriedigung festgestellt werden, daß er wenigstens teilweise im Entwurf berücksichtigt ist.

Erstens ist nämlich die *Stundungsmöglichkeit* von Jahresgebühren auch auf die dritte und vierte Jahresgebühr ausgedehnt worden, während nach geltendem Recht die Stundung nur für die ersten beiden Patentjahre zulässig ist.

Zweitens kann ein Patentinhaber, der seine Bedürftigkeit nachweist, in dem *Nichtigkeitsverfahren* vor dem Reichsgericht von der Berichtigung der Gerichtskosten einschließlich der den Zeugen und Sachverständigen zu gewährenden Vergütung und der sonstigen baren Auslagen einstweilen befreit werden.

Unverändert geblieben ist dagegen der Tarif für die *Jahresgebühren* von Patenten, wie er durch das Gesetz über die patentamtlichen Gebühren vom 26. März 1926 vorgesehen ist. Daß in diesem Jahre, insbesondere in seiner zweiten Hälfte, ein nicht unerheblicher Teil von Patenten verfallen ist, dürfte den zuständigen Stellen nicht entgangen sein. Trotzdem ist die Einbuße, die das Patentamt hierdurch erlitten hat, nicht so groß, daß es nicht auch in diesem Jahre, ebenso wie in dem vergangenen, mit einem Überschuß abschließen wird. Man kann daher ohne weiteres sagen, daß eine Ermäßigung der Jahresgebühren das weitere Sterben von Patenten verhindern kann, ohne daß die hierdurch verringerten Einnahmen für das Patentamt einen untragbaren Verlust bedeuten. Es gibt daher zur Zeit wohl keine Stelle, bei der der *Preisabbau* leichter möglich ist als bei den Jahresgebühren für Patente. Ist daher der Entwurf vom 22. Oktober d. J. an den seit dem Jahre 1926 sehr veränderten wirtschaftlichen Verhältnissen achtlos vorbeigegangen, so ist es unverständlich, daß in der 47 Seiten langen Notverordnung vom 8. Dezember 1931 das Wort „Patent“ überhaupt nicht vorkommt. Vollkommen unabhängig davon, wann der heute besprochene Gesetzesentwurf im Reichstag behandelt wird, sind daher unverzüglich die Jahresgebühren für Patente herabzusetzen. Dies ist das Gebot der Stunde! [A. 199.]

¹⁴⁾ 1927, 859.

Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren nach Friedel-Crafts.

Von Dr. ERW. SCHWENK und HANS WALDMANN, Berlin u. Prag.

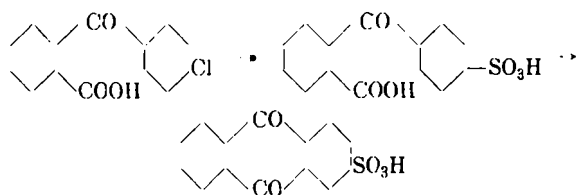
(Eingeg. 30. September 1931.)

Die größte Menge des in der Fabrikation der Anthrachinonfarbstoffe verwendeten Anthrachinons wird auch heute noch zuerst durch Sulfierung mit Oleum in die Anthrachinon-2-monosulfosäure übergeführt und erst als solche weiterverarbeitet.

Bisher ist es nicht möglich gewesen, diese technisch so wichtige Reaktion so zu leiten, daß die gewünschte

Anthrachinon-2-sulfosäure allein entsteht. Selbst wenn man, wie es allgemein geübt wird, nur einen Teil des in die Reaktion eingebrachten Anthrachinons sulfiert und einen großen Teil desselben immer wieder zurückgewinnt, erhält man neben der in der Hauptsache entstehenden Anthrachinon-2-sulfosäure stets eine recht beträchtliche Menge an Anthrachinon-2,6- und -2,7-disulfo-

säuren, deren Verwendung Schwierigkeiten macht¹⁾. Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß viele Versuche gemacht wurden, um eine rationellere Darstellungsmethode für die Anthrachinon-2-sulfosäure aufzufinden. In der Literatur ist nur ein Versuch bekanntgeworden, der zu einem Erfolg geführt hat. Im Engl. Pat. 273 347²⁾ wird die Umsetzung der 2-Chlorbenzoylbenzoesäure mit Sulfiten beschrieben, bei der diese Säure in die 2-Sulfobenzoylbenzoesäure übergeht, aus welcher durch Ringschluß die Anthrachinon-2-monosulfosäure gewonnen wird.



Ob diese recht elegante Lösung des Problems technische Anwendung gefunden hat, ist uns nicht bekanntgeworden.

Die im folgenden beschriebenen, schon vor der Veröffentlichung des oben angeführten Engl. Pat. 273 347 begonnenen Versuche haben in der Kondensation des leicht zugänglichen 4-Sulfophthalsäureanhydrids mit Benzol nach Friedel-Crafts eine, wie uns scheint, recht einfache Lösung für die aufgeworfene Frage ergeben.

Die bisher unternommenen Versuche, negativ substituierte Phthalsäureanhydride für die Friedel-Craftsche Reaktion zu verwenden, waren bei den halogenierten und den nitrierten Phthalsäureanhydriden von Erfolg begleitet. Sulfophthalsäureanhydride sind bisher für diese schöne Reaktion noch nicht verwendet worden.

Schon bei unseren ersten Versuchen fanden wir nun, daß die Kondensation der von Reé³⁾ beschriebenen Salze des 4-Sulfophthalsäureanhydrids mit Benzol unter der Wirkung von Aluminiumchlorid keine anderen als apparative Schwierigkeiten macht. Ebenso wie Benzol verhielten sich Toluol, Naphthalin und substituierte Kohlenwasserstoffe, wie das Monochlor- und das Dichlorbenzol. Die Reaktion ließ sich weiter übertragen auf das von Moulton⁴⁾ dargestellte 3-Sulfophthalsäureanhydrid und auf das von uns zum erstenmal⁵⁾ durch direkte Sulfierung von Phthalsäureanhydrid gewonnene Anhydrid der 3,5-Disulfophthalsäure. Bemerkenswert erscheint, daß die Kondensation von 4 Sulfophthalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol leichter gelingt als mit Phthalsäureanhydrid selbst, ebenso wie die entsprechende Kondensation von Dichlorbenzol mit dem 4-Chlorphthalsäureanhydrid. Schließlich fanden wir, daß auch p-Chlorphenol sich mit 4-Sulfophthalsäureanhydrid kondensieren läßt, wenn man sich der konzentrierten Schwefelsäure als Hilfsmittel bedient.

¹⁾ Vor dem Krieg wurden diese Disulfosäuren durch Natronschmelze in Trioxanthrachinone verwandelt, die unter verschiedenen Markenbezeichnungen als Alizarine verkauft wurden. Der Rückgang des Alizaringeschäfts, der nach dem Krieg durch die Einführung der Naphthol-AS-Farbstoffe hervorgerufen wurde, hat die Verwertung dieser Anthrachinondisulfosäuren sehr schwierig gemacht. Die Hauptmenge der heute hergestellten Anthrachinon-2-sulfosäure wird in der Fabrikation des 2-Aminoanthrachinons verbraucht, das auf Indanthren verarbeitet wird. In dieser Fabrikation können die Anthrachinondisulfosäuren aber keine Verwendung finden.

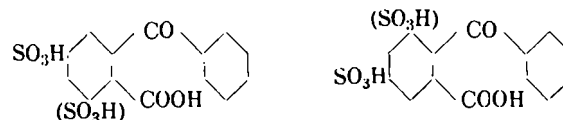
²⁾ Scottish Dyes Ltd., C.B.I. 1928, II, 1822.

³⁾ LIEBIGS Ann. 233, 216 [1886].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 13, 194 [1891].

⁵⁾ LIEBIGS Ann. 487, 287 [1931].

Die bei der Reaktion des 3- und des 4-Sulfophthalsäureanhydrids mit Benzol als Zwischenprodukte entstehenden Benzoylsulfobenzoesäuren haben wir als saure Salze isolieren können, doch haben wir nicht entscheiden können, welche der beiden möglichen Formeln



den vorliegenden Produkten zukommt, und ob vielleicht beide gleichzeitig entstehen. Da aber beide Formen durch Ringschluß in die gleichen Anthrachinonsulfosäuren übergehen, haben wir im allgemeinen auf eine genauere Beschreibung dieser Zwischenprodukte verzichtet. Die Annahme, daß immer beide möglichen Isomeren entstehen, wird durch unsere im experimentellen Teil bei der Kondensation des Chlorbenzols erhobenen Resultate stark gestützt.

Experimenteller Teil*).

Darstellung des 3-Sulfophthalsäureanhydrids.

Die für die Herstellung der Anthrachinon-1-sulfosäure notwendige 3-Sulfophthalsäure wurde nach den von Zinke und Gröune⁶⁾ verbesserten Angaben von Moulton (s. o.) gewonnen. Sie ist bisher noch nicht in ihr Anhydrid übergeführt worden. Erwärmt man das von Reimse⁷⁾ beschriebene neutrale Bariumsalz dieser Säure mit überschüssiger Salzsäure, so erhält man das zweifach saure Bariumsalz in der Lösung. Durch Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Umkristallisieren aus Wasser wird es in reiner Form gewonnen.

0,2893 g Subst. (bei 150° getr.): 0,1831 g BaSO₄.

[C₆H₃(COOH)₂SO₃]₂Ba. Ber.: Ba 21,9.

Gef.: Ba 21,7.

Durch Erhitzen dieses Salzes im Ölbad auf 220° wird 1 Mol. Wasser abgespalten, und man erhält das Bariumsalz des 3-Sulfophthalsäureanhydrids.

0,1598 g des bei 220° getr. Salzes gaben 0,2734 g BaSO₄. — 0,1251 g Subst. gaben bei 220° 0,0726 g Wasser ab.

[C₆H₃(C₂O₃)SO₃]₂Ba. Ber.: Ba 23,2; H₂O 5,7.

Gef.: Ba 23,5; H₂O 5,8.

Für viele Zwecke genügt es, wenn man aus der freien 3-Sulfophthalsäure, wie sie durch Oxydation des Naphthalinsulfamids erhalten wird, durch Erhitzen auf 180 bis 200° das Wasser abspaltet. Man erhält dann einen Sirup, der allerdings nicht zu einem konstanten Gewicht zu bringen ist. Er besteht zum allergrößten Teil aus einem Anhydrid der 3-Sulfophthalsäure und läßt sich direkt zur Friedel-Craftschen Reaktion verwenden.

Darstellung der Anthrachinon-1-sulfosäure.

6,4 g zweifach saures Bariumsalz des 3-Sulfophthalsäureanhydrids (oder die entsprechende Menge des freien 3-Sulfophthalsäureanhydrids, das vorher mit Aluminiumchlorid verrieben wurde [vgl. S. 19]) werden mit 13 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid innig verrieben und in einem 250 cm³ fassenden, mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Kolben unter einem Quecksilberverschluß nach Zugabe von 125 cm³ Benzol im Ölbad erhitzt. Nach Erreichen der Ölbadtemperatur von 130° wird

* Über unsere Versuche mit dem Anhydrid der 3,5-Disulfophthalsäure wollen wir später gesondert berichten.

⁶⁾ LIEBIGS Ann. 427, 232 [1922].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 5, 107 [1883].

2 h auf ihr gehalten und dann noch 5 h bei 160° gerührt. Nach dem Nachlassen der Salzsäureentwicklung wird das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dabei bleibt wenig dunkle harzige Substanz zurück. Die Lösung wird nun mit Kaliumcarbonat so lange versetzt, als noch eine Fällung eintritt, von dem aus Aluminiumhydroxyd und Bariumcarbonat bestehenden Niederschlag abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Man gibt dann so lange konzentrierte Salzsäure zu, als noch Kaliumchlorid ausfällt, und filtriert nach kurzem Stehen. Das Filtrat wird bis fast zur Trockne eingedampft und dann mit wenig Wasser aufgenommen. Durch wiederholtes Umkristallisieren des dann erhaltenen Körpers aus wenig Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, bekommt man farblose Kristalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure sind sie mit gelber Farbe löslich. Zur Analyse wurden sie bei 120° getrocknet.

0,2938 g Sbst.: 0,1947 g BaSO₄.

C₁₄H₈O₆SK. Ber.: S 9,3.
Gef.: S 9,1.

1 g dieses Salzes wurde mit 10 g KOH und etwas Wasser unter Rühren einige Zeit auf 250° erhitzt. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit Salzsäure kongosauer gemacht und dann erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Das Kristallisat gab mit FeCl₃ die charakteristische Violett färbung, enthielt daher o-Oxybenzoesäure. Nach dem Herauslösen der Salicylsäure mit Chloroform deutet der süße Geschmack des Rückstandes auf die Gegenwart von m-Oxybenzoesäure. Beide Säuren sind neben Benzoesäure als Spaltprodukte der Sulfobenzoylbenzoesäure zu erwarten.

Durch Erhitzen des oben beschriebenen Kaliumsalzes der Benzoylsulfobenzoesäuren mit 5%igem Oleum erhält man die Anthrachinon-1-sulfosäure. Am besten benützt man aber für diese Reaktion das rohe, nach der Fällung des Aluminiumhydroxyds und Eindampfen der Lösung vorliegende Salzgemisch. 10 g dieses Salzgemisches werden mit 30 g Oleum von 5% durch 3 h auf 115 bis 120° erhitzt. Die Lösung wird tiefrot. Man gießt nun in Wasser, worauf sich schon ein Teil des Reaktionsproduktes ausscheidet, und salzt den in Lösung gebliebenen Anteil mit Kaliumchlorid aus. Man erhält mit 70% Ausbeute das bekannte Kaliumsalz der Anthrachinon-1-sulfosäure, das durch Behandlung mit Salzsäure und Natriumchlorat in das charakteristische 1-Chloranthrachinon vom Schmp. 162° übergeht. Der Mischschmelzpunkt mit einem 1-Chloranthrachinon, das aus einem aus Anthrachinon durch Sulfierung in Gegenwart von Quecksilber erhaltenen anthrachinon-1-sulfosauren Kalium gewonnen wurde, war der gleiche wie oben.

1,4-Dichlor-anthrachinon-5-sulfosäure.

Man kondensiert in der eben beschriebenen Weise 10 g Bariumsalz des 3-Sulfophthalsäureanhydrids mit 13 g Aluminiumchlorid und 100 g p-Dichlorbenzol und erhält in etwa 40% Ausbeute das Kaliumsalz der 1,4-Dichloranthrachinon-5-sulfosäure in gelblichen Kristallen, die in warmem Wasser gut löslich sind. Mit Natriumchlorat und Salzsäure gehen sie in das schon bekannte 1,4,5-Trichloranthrachinon vom Schmp. 254° über. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach den Literaturangaben dargestellten Präparat lag bei 253 bis 254°.

1,4-Dioxy-anthrachinon-5-sulfosäure.

In eine Schmelze von 12 g Natriumchlorid und 60 g Aluminiumchlorid wird unter Rühren ein Gemisch von 14 g 3-Sulfophthalsäureanhydrid und 10 g Hydrochinon

eingetragen. Dann wird die Temperatur auf 210 bis 220° gesteigert und hierbei 3 h gehalten. Nach dem Erkalten löst man in Wasser und versetzt so lange mit Kaliumcarbonatlösung, bis alles Aluminiumhydroxyd ausgefällt ist. Man filtriert heiß und dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein. Das Salz wird durch Umlösen aus verdünnter Salzsäure gereinigt. Man erhält rote Kristalle des Kaliumsalzes der 1,4-Dioxyanthrachinon-5-sulfosäure, die sich in Wasser gut mit rotgelber Farbe lösen. In Salzlösungen sind sie wenig löslich, in Alkalien lösen sie sich leicht mit tiefvioletter Farbe.

0,3270 g Sbst.: 0,2167 g BaSO₄.

C₁₄H₈O₆SK. Ber.: S 8,9.
Gef.: S 9,1.

Anthrachinon-2-sulfosäure.

Die Gewinnung dieser Säure kann genau so geschehen, wie oben bei der Darstellung der Anthrachinon-1-sulfosäure angegeben. Wir arbeiteten bei Verwendung des rohen Sulfierungsgemisches von der Herstellung des 4-Sulfophthalsäureanhydrids (vgl. Anm. 5) folgendermaßen: 5 g des rohen 4-Sulfophthalsäureanhydrids werden bei etwa 160°, also in dünnflüssigem Zustande, mit 8 g Aluminiumchlorid gut vermengt und die entstehenden Brocken zur Entfernung des Chlorwasserstoffs im Vakuum der Wasserstrahlpumpe einige Zeit stehen gelassen. Nun läßt sich das Gemenge leicht pulvern und wird dann in einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen, 250 cm³ fassenden Kolben mit 125 cm³ Benzol übergossen. Man erhitzt im Ölbad. Bei etwa 80° beginnt die Bildung von Nebeln, die bei steigender Temperatur 40 min anhält. Die Temperatur des Ölbad wird auf 130° gehalten. Nach 2 h läßt man etwas auskühlen und gibt dann noch 5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid in den Kolben. Man läßt nun noch etwa 4 h weiterrühren. Der Kolbeninhalt ist dann schwarz geworden, und es bilden sich oft Brocken, die das Rühren erschweren. Man zersetzt mit Wasser und treibt mit Wasserdampf das überschüssige Benzol ab. Im Kolben behält man eine Lösung, in der geringe Mengen eines braunen Harzes schwimmen. Aus dieser Lösung kann man in der gleichen Weise, wie oben für die Anthrachinon-1-sulfosäure angegeben, das Natriumsalz der Benzoylsulfobenzoesäure gewinnen, die sich bei der Kondensation des 4-Sulfophthalsäureanhydrids mit Benzol als Zwischenprodukt bildet. Man erhält farblose Kristalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind und in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe in Lösung gehen. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0,1786 g Sbst.: 0,1258 g BaSO₄.

C₁₄H₈O₆SNa. Ber.: S 9,75.
Gef.: S 9,9.

1 g dieses wahrscheinlich aus den beiden isomeren 1-Benzoyl-4' (oder 5') sulfobenzoesäuren-2 bestehenden Kristallisats wird mit 10 g KOH und etwas Wasser einige Zeit unter Rühren auf etwa 250° erhitzt. Aus der in Wasser gelösten, angesäuerten und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelten Schmelze wird ein kristallisierender Rückstand erhalten, in dem sich neben Benzoesäure durch den süßen Geschmack die m-Oxybenzoesäure und durch die Bildung eines im Überschuß des Fällungsmittels löslichen, gelben, amorphen Niederschlags mit Eisenchlorid die p-Oxybenzoesäure nachweisen läßt. Ebenso wie bei der Anthrachinon-1-sulfosäure wird durch Ringschluß mit der dreifachen Menge an 3 bis 5%igem Oleum aus diesem Natriumsalz das anthrachinon-2-sulfosaure Natrium gewonnen. Man kann aber auch hier das rohe Salzgemisch benützen, wie man es erhält, wenn man nach der Entfernung des Aluminiums aus der

Reaktionslösung einfach zur Trockne dampft. Durch dreistündiges Erhitzen der tiefroten Oleumlösung auf 115 bis 120° wird der Ringschluß vollendet. Man gießt in wenig Wasser, wobei sich das Natriumsalz als hellgelber kristallinischer Niederschlag abscheidet. Es wird durch Decken mit wenig Wasser gleich fast rein erhalten. Die Ausbeute ist sehr gut.

Durch Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure wurde das bekannte 2-Chloranthrachinon erhalten, das nach Sublimation im Vakuum in Form gelber, bei 207° schmelzender Nadeln gewonnen wurde.

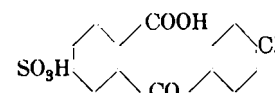
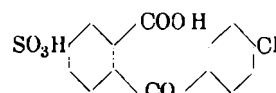
2(3)-Chloranthrachinon-6-sulfosäure.

In der gleichen Weise wie im vorhergehenden Beispiel wurden 2,5 g Natriumsalz des 4-Sulphophthalsäureanhydrids, 4,5 g Aluminiumchlorid und 35 g Chlorbenzol bei 150° kondensiert und aufgearbeitet. Wurde nach der Fällung des Aluminiumhydroxyds mit Kaliumcarbonat filtriert und das Filtrat mit Salzsäure kongosauer gemacht, so ließ sich leicht durch fraktionierte Kristallisation das Kaliumsalz der entstandenen Chlorbenzoylbenzoesäure erhalten. Der Ringschluß ergab hier ein Gemenge von Kaliumsalzen der beiden isomeren Chloranthrachinonsulfosäuren, was sich durch Umwandlung der Salze in die entsprechenden Dichloranthrachinone beweisen ließ. Behandelte man nämlich dieses Gemisch in der üblichen Weise mit Natriumchlorat und Salzsäure, so erhielt man einen gelbgefärbten Niederschlag, der nach dem Absaugen und guten Auswaschen mit heißem Wasser völlig schwefelfrei war. Beim Sublimieren zeigte sich, daß die Substanz nicht einheitlich war; trotzdem haben wir eine Chlorbestimmung in ihr ausgeführt, um uns davon zu überzeugen, daß Dichloranthrachinon vorlag.

0,094 g des Sublimats: 0,0977 g AgCl.
 $C_{14}H_6O_2Cl_2$. Ber.: Cl 27,6.
 Gef.: Cl 27,7.

Es ist also kein Zweifel, daß das vorliegende Produkt Dichloranthrachinon war. Erst beim Umkristallisieren des sublimierten Rohproduktes aus Toluol konnte eine Trennung in zwei verschiedene Substanzen erzielt werden. Man erhielt als schwerer löslichen Anteil eine Substanz, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Toluol konstant bei 291° schmolz und mit einem ebenfalls bei 290° schmelzenden, aus reiner Anthrachinon-2,6-disulfosäure hergestellten 2,6-Dichloranthrachinon keine Schmelzpunktsdepression gab. Es handelt sich also auch bei unserem Produkt um diesen Chlorkörper, so daß das ursprüngliche Vorliegen der 2-Chloranthrachinon-6-sulfosäure bewiesen war. Der zweite leichter lösliche Anteil des rohen Chlorierungsproduktes konnte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt werden. Man erhielt manchmal quadratische Blättchen, manchmal lange Nadeln, beide vom Schmp. 229,5°. Der von Attac und Clough⁶⁾ berichtete Schmelzpunkt des 2,7-Dichloranthrachinons liegt bei 224° (während die ältere Literatur 208 bis 209° angibt). Wir haben an einem aus reinem 2,7-Dinitroanthrachinon durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen dargestellten 2,7-Dichloranthrachinon den Schmelzpunkt von 231 bis 232° beobachtet. Das Produkt zeigte den schon oben vermerkten Dimorphismus. Der Mischschmelzpunkt dieses reinen 2,7-Dichloranthrachinons mit dem aus der neuen Chloranthrachinonsulfosäure erhaltenen zeigte keine Depression. Damit ist auch das Vorliegen der 3-Chloranthrachinon-6-sulfosäure erwiesen. Bei der Kondensation des Chlorbenzols mit dem 4-Sulphophthalsäureanhydrid sind

also die beiden möglichen isomeren Zwischenprodukte entstanden, nämlich die 4-Chlorbenzoyl-1'-(4'-sulfo)ben-



soesäure-2' und die 4-Chlorbenzoyl-1'-(5'-sulfo)benzoesäure-2'.

1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfosäure.

Das wie bei der Darstellung der Anthrachinon-2-sulfosäure bereitete pulvrige Gemisch von 5 g rohem 4-Sulphophthalsäureanhydrid und 8 g Aluminiumchlorid wird in 120 g vorher geschmolzenes, redestilliertes p-Dichlorbenzol eingetragen und unter ständigem Rühren im Ölbad von 170° erhitzt. Der Verlauf der Kondensation und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist die gleiche wie bei der Anthrachinon-2-sulfosäure. Der Ringschluß wird hier am besten mit etwas mehr an fünfprozentigem Oleum vorgenommen, nämlich mit der fünffachen Menge des etwa 14 g wiegenden Salzgemisches. Beim Eingießen in Wasser fällt auch hier das Kondensationsprodukt aus und bildet nach gutem Waschen mit wenig normaler Natronlauge silbrigglänzende Blättchen. Die Ausbeute ist 60% der Theorie. Zur Analyse wurde das Natronsalz nach Perkin und Sewell⁶⁾ in das p-Toluidinsalz übergeführt, das nach dem Umkristallisieren aus wässriger Salzsäure hellgelbe, kurze Nadeln zeigte, die bei 184° unter Verkohlung schmolzen. Zur Titration dieses p-Toluidinsalzes wurden 13,4 cm³ % KOH verbraucht, was mit dem für die angenommene Konstitution eines Salzes der 1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfosäure berechneten Wert übereinstimmt.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde auch hier das Natriumsalz durch Behandlung mit Natriumchlorat und Salzsäure in das entsprechende 1,4,6-Trichloranthrachinon übergeführt. Das rohe Produkt der Chlorierung wurde aus Toluol einmal umkristallisiert und bestand dann aus gelben, schönen Nadeln vom Schmp. 236°. (In der Literatur 237°.) Der Mischschmelzpunkt eines Gemisches unserer Substanz mit einem nach den Angaben der Literatur dargestellten Vergleichskörper war unverändert.

1,4-Dioxyanthrachinon-6-sulfosäure.

Diese Verbindung läßt sich sowohl vom Hydrochinon wie auch vom p-Chlorphenol ausgehend gewinnen.

Die Kondensation des Hydrochinons mit dem 4-Sulphophthalsäureanhydrid wird in der gleichen Weise vorgenommen, wie wir es oben für die isomere 1,4-Dioxyanthrachinon-5-sulfosäure beschrieben haben. Nimmt man die Fällung des Aluminiumhydroxyds statt wie dort mit Kaliumcarbonat mit Natriumcarbonat vor, so erhält man in rotbraunen Kristallen das Natriumsalz der in der Überschrift genannten Säure, das sich in Wasser leicht mit rotgelber Farbe löst. Es wird zur Analyse am besten mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. In Alkalien löst es sich mit blauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit eosinroter Farbe. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

0,3214 g Sbst.: 0,2153 g BaSO₄.
 $C_{14}H_7O_7SNa$. Ber.: S 9,35.
 Gef.: S 9,2.

Zur Darstellung aus p-Chlorphenol werden 7 g hiervon und 27 g rohes 4-Sulphophthalsäureanhydrid in 120 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 3 g Borsäure zu-

⁶⁾ Engl. Pat. 169 732, Chem. Ztrbl. 1922, IV, 377.

⁶⁾ Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chinnitscheskoi Promyshlennosti.] 42, 27 [1923].

gesetzt. Der mit Steigrohr versehene Kolben wird im Ölbad durch 4 h auf etwa 200° erhitzt. Die zuerst hellgelbe Lösung wird nach und nach braunrot. Nach dem Erkalten gießt man in 480 cm³ Wasser und salzt mit Kochsalz aus. Nach längerem Stehen wird abgesaugt und

der Rückstand, der noch Borsäure enthält, wiederholt aus Wasser, dem etwas Kochsalz zugesetzt ist, umkristallisiert. Ausbeute etwa 45%.

Das erhaltene Produkt ist mit dem oben beschriebenen identisch. [A. 152.]

Zur Frage der Entstehung der Kohlen.

Von Prof. Dr. P. KRASSA,

Institut für industrielle Chemie der Universität Santiago de Chile.

(Eingeg. 18. August 1931.)

Die in letzter Zeit erschienenen Mitteilungen über die Frage der Entstehung der Kohlen zeigen das lebhafteste Interesse, welches dieses Problem erweckt. Ich möchte deshalb auf eine Erscheinung hinweisen, die vielleicht geeignet ist, zur Lösung der Frage beizutragen.

In den Urwäldern Südchiles findet man den sogenannten „Palo podrido“, deutsch: verfaultes Holz, eine weiße bis gelbliche Masse, in die das Holz gefallener Bäume ganz oder teilweise verwandelt ist. Als erster hat Friedrich Philipp die Erscheinung in einer Veröffentlichung über „Die Pilze Chiles, soweit dieselben als Nahrungsmittel gebraucht werden“ beschrieben¹⁾. Er schildert den Palo podrido oder „Huempe“, wie er von den Indianern genannt wird, als eigenartig verwandeltes Holz, besonders von Coigue (*Fagus Dombeyi*), von rein weißem Aussehen mit vollkommen sichtbarer Holzstruktur, sehr wasserhaltig und so weich, daß man mit der Hand Stücke losreißen kann. Das Produkt ist geschmacklos und riecht nur schwach nach Pilzen. Trotzdem wird es nicht nur von Tieren gerne gefressen, sondern soll auch als menschliches Nahrungsmittel dienen. Schon Philipp vermutete, daß es sich um eine Umwandlung des Holzes infolge der Tätigkeit von Kleinlebewesen handelte und nahm als wahrscheinliche Ursache die Wirkung eines Pilzes an. Diese Vermutung wurde durch eine Untersuchung von Knoche, Cruz-Coke und Pacotet²⁾ bestätigt, welchen die Reinzucht des Pilzes gelang. Sie klassifizierten ihn als zur Gruppe des *Mucor chlamydosporus racemosus* gehörig und fanden, daß er in der Lage ist, in Zuckerlösung eine alkoholische Gärung hervorzubringen, die selbst stärker ist als die, welche Hefe hervorzurufen vermag. Sie haben weiter festgestellt, daß der Pilz von einer Reihe von Bakterien begleitet ist und nehmen an, daß diese Bakterien die Tätigkeit des Pilzes erleichtern, indem sie den Weg für seine Hyphen öffnen, welche dann die Cellulose in ein einfaches Kohlehydrat umwandeln.

Zum Verständnis dieses Versuches einer Erklärung muß in Betracht gezogen werden, daß Knoche und seine Mitarbeiter das von ihnen untersuchte Produkt etwas anders beschreiben als es Philipp tut. Sie sprechen von einer weißlichen oder weißgelblichen pasteusen Masse, die beim Zerbröckeln kaum noch eine Struktur erkennen ließ, und deren mikroskopische Untersuchung einzelne Fasern oder Schlingen ohne Verbindung ergab, zwischen denen man ein granuliertes, durchsichtiges Mycel bemerkte.

Anlässlich der Prüfung der chilenischen Hölzer auf ihre Eignung zur Celluloseherstellung habe ich auch den Palo Podrido einer Untersuchung unterzogen. Das mir zur Verfügung stehende Material stimmte völlig mit dem von Philipp beschriebenen überein. Es war zwar

äußerst wasserhaltig und fast rein weiß, zeigte aber deutliche Faserstruktur. Die Bestimmung der Trockensubstanz ergab 20,8%, die der Cellulose (ausgeführt nach der Methode von Kürschner und Hoffer³⁾) ergab einen Gehalt von 84%, auf diese Trockensubstanz berechnet. Das Material ist fast aschefrei — 0,26% —, der Gehalt an Pentosanen beträgt 3,3% (alles auf Trockensubstanz bezogen). Mit Rücksicht auf die Angabe, daß der Palo podrido als brauchbares Nahrungsmittel dient, wurde versucht, den Gehalt an reduzierenden Stoffen fest-



Abb. 1. Vergrößerung 1 : 50.

zustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine Extraktion mit Wasser vorgenommen und die erhaltene Lösung mit Fehlingscher Lösung versetzt. Es wurden 2% redu-



Abb. 2. Vergrößerung 1 : 50.

zierende Stoffe festgestellt, und dieser Gehalt stieg auch nicht, als die extrahierte Lösung vorher mit Salzsäure zur Inversion eventuell vorhandener Biosen gekocht wurde.

¹⁾ Hedwigia, Heft 3, Seite 115—118 [1893].

²⁾ Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 79, 428 [1929].

³⁾ Wehbl. Papierfabr. 60, 28. 9. 1929.