

181. D. A. Mac Houl: Ueber einige Derivate der Anthrachinon-sulfosäure.

(Eingegangen am 26. März 1880.)

Anthrachinonsulfonchlorid, $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2Cl$. Zur Darstellung dieser Verbindung diente technisches anthrachinonsulfosaures Natron, welches durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Wasser gereinigt war. Da trockenes anthrachinonsulfosaures Natron und Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander einwirken, wurde ein Gemisch gleicher Moleküle am aufsteigenden Kühler im Oelbade auf $180^{\circ}C$. erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Masse flüssig; dann wird sie noch drei bis vier Stunden bei der angegebenen Temperatur erhalten. Nachdem die Reaktion beendet, destillirt man das entstandene Phosphoroxychlorid ab, kocht die zurückbleibende, gelbe Masse mit Wasser aus, und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus siedendem Toluol um.

Das Anthrachinonsulfonchlorid bildet schwach gelbe Blättchen, welche in Benzol, Toluol und Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind und bei $193^{\circ}C$. schmelzen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Wasser nicht, wohl aber bei $160^{\circ}C$. vollkommen in Anthrachinonsulfosäure zurückverwandelt.

Die Zusammensetzung ergab sich:

Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2Cl$
C 55.11	54.81
H 2.65	2.28
Cl 11.72	11.58.

Anthrachinonsulfamid, $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2NH_2$. Wird Anthrachinonsulfonchlorid mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden auf $140^{\circ}C$. erhitzt, so bildet sich das Amid, welches man durch Umkristallisiren aus Eisessig in langen, gelben, bei $261^{\circ}C$. schmelzenden, Nadeln erhält, die in Alkohol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind. Die Analysen ergaben obige Formel:

Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2NH_2$
C 58.52	58.53
H 3.69	3.14
N 4.79	4.87.

Anthrachinonsulfanilid, $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2 \cdot NH C_6H_5$. Es wird aus dem Chlorid durch Erhitzen mit einer Lösung von Anilin in Toluol auf $180^{\circ}C$. erhalten, und bildet in Eisessig und Alkohol lösliche, lange, braune Prismen, die bei $193^{\circ}C$. schmelzen.

Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2 \cdot NH C_6H_5$
C 66.06	66.11
H 4.04	3.58.

Anthrachinondimethylanilinsulfon, $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Die Darstellung ist analog der diese Berichte XII, 1789 von Michler und Salathe für Naphtalindimethylanilinsulfon angegebenen. Anthrachinonsulfonchlorid und Dimethylanilin reagiren schon auf dem Wasserbade gegen einander; aus der rothen Reaktionsmasse destillirt man nach Zusatz von Ammoniak das überschüssige Dimethylanilin zuerst mit Wasserdampf ab. Das feste, schwach blau-roth gefärbte Produkt wird mit Salzsäure ausgezogen, welche einen bisher nicht genauer untersuchten, basischen Körper löst. Dem zurückbleibenden Sulfon haftet eine grüne Farbe hartnäckig an, welche erst nach wiederholtem Umkristallisiren aus Eisessig verschwindet.

Der Schmelzpunkt des Sulfons liegt bei $171^{\circ} C$.

Die Analysen ergaben:

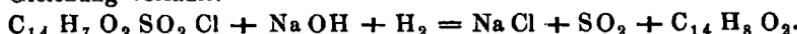
Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$
C 66.17	66.83
H 4.11	4.30
N 3.59	3.54.

Anthrachinonsulfosäureäther konnte durch Erhitzen des Chlorids mit Alkohol eben so wie aus anthrachinonsulfosaurem Natron und Jodäthyl nicht erhalten werden.

Bei der Reduktion des Sulfonchlorids mit Natriumamalgam in Wasser, die nur sehr langsam verläuft, wurde hauptsächlich (etwa 80 pCt. des Sulfonchlorids) anthracenhydrürsulfosäures Natron und anthracensulfosaures Natron erhalten. Die Eigenschaften beider stimmen mit den Angaben von Liebermann; für das anthracenhydrürsulfosäure Natron fand ich jedoch statt $\frac{1}{2}$ Mol. 1 Mol. Krystallwasser.

Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}SO_3Na + H_2O$
H_2O 6.35	6.00
Na 8.02	8.15.

Anthracenhydrürsulfosäures Natron und anthracensulfosaures Natron lassen sich durch verdünnte, siedende Natronlauge trennen, worin das erstere löslich, das letztere unlöslich ist. Ein bei dieser Reduktion hinterbleibender, in Wasser unlöslicher Rückstand erwies sich als Anthrachinon, so dass ein geringer Theil der Reduktion nach der Gleichung verläuft:



Erwähnenswerth ist, dass die letztere Nebenreaktion bei der Reduktion des Sulfonchlorids mit Natriumamalgam in Alkohol zur Hauptreaktion wird. Beim mehrtägigen Kochen des Sulfonchlorids mit Natriumamalgam in Alkohol werden etwa 90 pCt. vom Sulfonchlorid an Anthrachinon erhalten. Dieselbe Beobachtung hat Graebe früher bei der Reduktion der Anthrachinonsulfosäure mit Natriumamalgam gemacht. Daneben entsteht in geringer Menge anthracensulfosaures Natron.

Die Versuche, durch Reduktion des Anthrachinonsulfonchlorids mit Jodwasserstoffsäure, Zinn und Salzsäure und andren Reduktionsmitteln zum Merkaptan des Anthracens zu gelangen, dessen beabsichtigte Gewinnung die vorliegende Arbeit veranlasst hatte, blieben bisher ohne Erfolg.

Berlin, Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

182. C. Liebermann u. Tauchert: Zur empirischen Formel des Katechins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In gleicher Weise wie bei den Versuchen über die Zusammensetzung der Gelbbeeren- und Quercitronfarbstoffe, welche der Eine von uns früher mittheilte, haben wir uns bemüht, auch die empirische Formel des Katechins durch Darstellung und Analyse einiger gut charakterisirter Verbindungen festzustellen. Obwohl man das Katechin sehr leicht in grosser Menge und ziemlicher Reinheit darstellen kann, wenn man von möglichst weissem Würfelkatechu ausgeht und die von Loewe¹⁾ gegebene Vorschrift befolgt, so liegen doch hier, wie ein Blick auf die vielen für Katechin aufgestellten Formeln zeigt, für die Erkenntniss der Formel ungewöhnliche Schwierigkeiten vor. In der That sind alle bisher untersuchten näheren Derivate des Katechins harzige oder amorphe Substanzen, deren Analysen nur sehr geringen Werth haben. Derartige Derivate, gechlort, gebromte Katechine, Katechinmethyl- und -äthyläther u. A. haben wir auch vielfach erhalten, lassen sie aber hier füglich unerwähnt. Diese Neigung zum Verharzen bildet die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Katechiunderivate und ist der ganzen Katechingruppe so eigen, dass selbst die von uns aufgefundenen, schön krystallisirten Produkte bei kleinen Abänderungen des Trocknens oder der Concentration, bisweilen ohne erkennbare Veranlassung, gleichfalls in diesen Zustand übergingen. Wir haben uns deshalb für unsere Zwecke mit wenigen krystallisirten Verbindungen begnügen müssen.

Katechin $C_{21}H_{20}O_9$. Zur Darstellung wurde die Loewe'sche Vorschrift nur insofern verändert, dass das Katechin vor der Behandlung mit Essigäther 2 Mal aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Es wird immer nur in kleinen, eben mit blossem Auge sichtbaren Nadelchen, die einen schwachen Stich in's Gelbliche besitzen, erhalten. Das Trocknen muss zuerst bei niedriger Temperatur (60 bis 80°), dann längere Zeit bei 110—115° stattfinden.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1874, 113.