

$(C_6H_5O_3)_2Cu_3 \cdot 2H_2O$. Ber. C 22.61, H 2.22, Cu 29.96.
Gef. » 22.42, » 2.32, » 29.53.

Die Charakterisirung unseres Oxydationsproductes lässt demnach nichts zu wünschen übrig, während der Körper, welcher früher als Oxycitronensäure beschrieben wurde, ziemlich schlecht gekennzeichnet ist. Pawolleck hatte offenbar sehr unreines Material (die Säure und das Dikaliumsalz krystallisirten nicht; auch seine Methoden zur Gewinnung der Salze erscheinen nicht einwandfrei) und von Lippmann besass zu wenig von der Säure. Wir halten es aber doch für höchst wahrscheinlich, dass unser Product wirklich Oxycitronensäure ist.

571. W. Scharwin, Naumof und Sandurin: Ueber Condensation von Anthrachinon mit Phenolen.

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Diese kurze Mittheilung soll zur Ergänzung der früheren Abhandlung über dasselbe Thema¹⁾, die von W. Scharwin und Kusnezof im vorigen Jahre veröffentlicht worden ist, dienen.

Darstellung des Phenol-anthrachinons.

Wenn man das Anthrachinon mit gewöhnlichem Phenol unter Mitwirkung von Zinntrichlorid, wie früher beschrieben, condensirt, so erhält man immer nur sehr kleine Ausbeuten. Das Product ist durch dunkelbraune, harzähnliche Substanzen stark verunreinigt, und die Reinigung desselben ist äusserst schwierig. Es gelang uns aber jetzt, die Ausbeute bedeutend zu vergrössern, indem wir die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Reaktionsmasse während des Verlaufes der Condensation ganz ausschlossen. Wir haben nämlich bemerkt, dass, selbst wenn in zugeschmolzenen Gefässen gearbeitet wird, das Product desto dunkler ausfällt, je mehr man die Masse während der Reaction durch das Drehen des Gefässes umrührt. Augenscheinlich wirkt auch die kleine Quantität der darin eingeschlossenen Luft schädlich. Deswegen haben wir jetzt unsere mit dem nöthigen Material beschickten Kölbchen zuerst evacuirt, dann mit trockenem Stickstoff gefüllt und zugeschmolzen. Die Masse bleibt dann auch am Ende der Reaction nur hellbraun, und die Ausbeute an Phenolanthrachinon wird bedeutend grösser. Es ist auch vortheilhaft, mit dem Erhitzen nicht über 135° zu gehen, sowie die Dauer der Reaction etwa auf 4—5 Stunden zu beschränken.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2020 [1903].

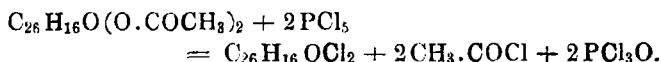
Bei der Reinigung der Substanz ist es sehr nützlich, nachdem die Masse mit Wasser gut ausgekocht ist, dieselbe noch mit einer kleinen Menge verdünnter Natronlauge nachzuwaschen. Man verliert dabei vielleicht etwas am Endproduct, befreit aber gleichzeitig die Hauptmasse des Phenolanthrachinons von anhaftenden Harzen, welche die nachfolgende Krystallisation so überaus erschweren. Bei der Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel kann man das Phenolanthrachinon schon nach 2—3-maligem Umkrystallisiren ganz rein haben. Die Ausbeute erreicht etwa die Hälfte des angewandten Gewichts Anthrachinon.

Dichlor-phenolanthrachinon-chlorid.

Das Phenolanthrachinon enthält bekanntlich zwei Hydroxylgruppen, die sich leicht acetyliren und benzoyleiren lassen. Dieselben durch Chlor zu ersetzen, wollte uns aber zuerst in keinem Falle gelingen.

Wenn man das Phenolanthrachinon in einem Reagensglase mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammenmischt und in einem Oelbade auf 140—150° erwärmt, so vollzieht sich zwar eine Reaction, man bekommt aber schliesslich nur eine schmierartige Masse, die nicht zur Krystallisation gebracht werden kann und beim Stehen mit kalter, verdünnter Natronlauge allmählich in Lösung geht. Augenscheinlich ist die Substanz nicht das gesuchte Chlorderivat, und das Misslingen der Reaction ist wahrscheinlich in der zu hohen Temperatur zu suchen. Bei niedriger Temperatur findet aber keine Einwirkung statt.

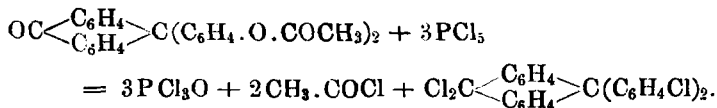
Dann haben wir statt Phenolanthrachinon selbst sein Diacetyl-derivat anzuwenden versucht, in der Hoffnung, dass Phosphorpentachlorid auf dasselbe gleichzeitig verseifend und chlorirend, etwa nach der folgenden Gleichung, wirken würde:



Die Temperatur der Reaction liegt in diesem Falle viel niedriger; die Umsetzung fängt schon bei 100° an und ist bei 110° in vollem Gange. Hat sich das Gemisch vollkommen verflüssigt und ist die hellbraune Flüssigkeit ganz ruhig geworden, so kann man die Reaction als beendet ansehen. Dann versetzt man die Reaktionsmasse mit Wasser und bekommt dabei einen weissen, schweren Niederschlag, den man zuerst mit Wasser und dann mit schwacher Natronlauge gut auswäscht. Um die Substanz zur Krystallisation zu bringen (was aber nicht gerade leicht war), haben wir sie durch Lösen in heissem Alkohol und Ausfällen der Lösung mit schwacher Natronlauge gereinigt. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation fängt die Substanz an zu krystallisiren.

Die Analyse hat 30.18 pCt. Chlor ergeben, was mit der Formel des Dichlorphenolanthrachinons, welches nur 17.11 pCt. Chlor enthalten soll, nicht übereinstimmt. Die gefundene Zahl passt aber ganz genau zu der Formel des Dichlor-phenolanthrachinon-chlorids, $C_{26}H_{16}Cl_4$ (30.177 pCt. Chlor). Bei unserer Reaction sind also nicht nur die beiden Hydroxylgruppen der Phenolreste, sondern auch der Sauerstoff der einzigen Carbonylgruppe durch Chlor substituirt.

Der Vorgang interpretirt sich durch die folgende Gleichung:



Das Dichlor-phenolanthrachinon-chlorid krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 158.5° schmelzen. In Alkalien ist es nicht löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und zeigt beim Erwärmen die Reaction des Phenolanthrachinons. In organischen Lösungsmitteln, z. B. in Aceton, Chloroform, Benzol, Aether, heissem Eisessig, löst es sich etwas schwerer, auch in heissem Alkohol.

0.1039 g Subst.: 0.1341 g AgCl.

$C_{20}H_{16}Cl_4$. Ber. Cl 30.177. Gef. Cl 30.18.

Phenolanthrachinon-dimethyläther.

Dieser Aether wurde nicht durch das Methyliren des Phenolanthrachinons, sondern synthetisch aus Anthrachinonchlorid und Anisol mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt.

In einem Kölbchen übergiesst man 8 g Aluminiumchlorid mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff und setzt dann zu dem Gemisch tropfenweise unter Umrühren eine Lösung von 8 g Anisol und 8 g nach der Methode von Goldmann¹⁾ bereiteten Anthrachinonchlorids in Schwefelkohlenstoff zu. Nach zweistündigem Stehen wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und die zurückgebliebene, schwarze, zähflüssige Masse in Eiswasser gebracht. Man treibt dann die Reste von Anisol mit Wasserdampf ab und decantirt das Wasser; als Rückstand hinterbleibt dann eine feste, gelblichgraue Substanz, die aber ausser dem gesuchten Aether noch das Anthrachinon enthält, welches aus nicht in Reaction getretenem Anthrachinonchlorid zurückgebildet wird.

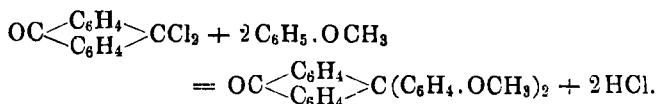
Diese beiden Substanzen kann man dank ihrer ungleichen Löslichkeit in Alkohol trennen. Das Anthrachinon ist nämlich viel leichter

¹⁾ Diese Berichte 21, 1176 [1888].

darin löslich als der Phenolanthrachinondimethyläther und lässt sich deshalb durch wiederholtes Ausziehen des Rohproductes mit heissem Alkohol und durch die fractionirte Krystallisation des Restes entfernen.

Der Phenolanthrachinondimethyläther krystallisirt in schwach gelblichen Rhomboëdern, schmilzt sehr scharf bei 208° , löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol und garnicht in Ligroin. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt er wie alle bisher untersuchten Derivate des Phenolanthrachinons eine rothviolette Färbung.

Die Bildung des Aethers vollzieht sich nach folgender Gleichung:



0.1560 g Sbst.: 0.4728 g CO_2 , 0.0752 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 82.73, H 5.46.

Gef. » 82.66, » 5.39.

Die Structur der Verbindung ergibt sich aus ihrer Bildungsweise.

Verseifung des Phenolanthrachinon-dimethyläthers.

Eine Lösung von 0.5 g des oben beschriebenen Aethers in Benzol versetzt man in einem Kölbchen mit 1 g Aluminiumchlorid und erwärmt dann das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa 4 Stunden. Die Lösung wird zuerst dunkler, dann entfärbt sie sich plötzlich, um sich wieder allmählich zu verdunkeln.

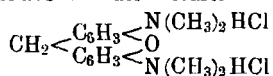
Nach beendeter Reaction destillirt man das Benzol ab, versetzt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, filtrirt nach einigem Stehen die Lösung ab und behandelt den mit Wasser gut ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Natronlauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt eine gelbliche Substanz aus, die sich nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol mit dem Phenolanthrachinon als vollkommen identisch erwies.

Das Phenolanthrachinon ist jetzt also nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt worden. Die letzte Reaction lässt schon an sich keinen Zweifel über die Constitution der Substanz übrig, und die in der oben citirten Abhandlung angeführte Structurformel der Verbindung darf also als fest begründet gelten.

Versuche zur Condensation von Anthrachinon mit Amidophenolen.

Die Condensationsproducte von Anthrachinon mit mehrwerthigen Phenolen (Resorcin, Pyrogallol) besitzen die Eigenschaften von Farbstoffen. Es

schien uns von Interesse, auch die Amidophenole derselben Reaction zu unterwerfen; unsere Versuche haben aber nur negative Resultate ergeben. Wenn man Anthrachinon mit Dimethyl-*m*-amidophenol und concentrirter Schwefelsäure in einem Oelbade etwa 4 Stunden auf 180° erhitzt, so erhält man allerdings einen basischen Farbstoff, der auf tannirter Baumwolle eine sehr echte, fuchsinähnliche Färbung erzeugt. Dieser Farbstoff ist aber nicht neu, sondern stellt ein längst bekanntes Pyronin dar. Wir haben auch wirklich seine Leukobase in Gestalt des, wie es scheint, bis jetzt noch nicht analysirten Dichlorhydrats von der Formel



isolirt. Die Verbindung bildet farblose Tafeln, die bei 223° unter Zersetzung schmelzen, in Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind und aus letzterem Lösungsmittel sich umkrystallisiren lassen. Durch Wasser wird das Dichlorhydrat zersetzt.

0.2079 g Sbst.: 0.1740 g AgCl. — 0.24097 g Sbst.: 17 ccm N (17°, 767 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OCl}_2$. Ber. Cl 20.78, N 8.23.

Gef. » 20.69, » 8.26.

Statt also mit dem Anthrachinon in Reaction zu treten, condensirt sich das Amidophenol mit sich selbst unter Mitwirkung vielleicht einer abgespaltenen Methylgruppe, wie es in ähnlichen Fällen immer angenommen wird. Das Gleiche geschieht, wenn man das Anthrachinon mit Dimethylanilin zu condensiren versucht. Erhitzt man ein Gemisch beider Substanzen unter Zusatz von Chlorzink etwa 4 Stunden auf 140–150°, so bleibt das ganze Anthrachinon unberührt, das Dimethylanilin condensirt sich aber mit sich selbst und bildet Tetramethyldiamido-diphenylmethan.

Moskau, Laboratorium der Technischen Hochschule.

572. L. Vanino und F. Hartl: Ueber neue Bildungsweisen colloïdaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Gelegentlich einiger Versuche mit dem *Aspergillus oryzae* machten wir die Beobachtung, dass dieser Pilz eine grosse Reductions-fähigkeit besitzt und sich unter anderem zur Bildung colloïdaler Metallösungen eignet. Genannter Pilz, welcher bei der Bereitung des japanischen Reisbieres unentbehrlich ist, gehört bekanntlich in die Klasse der Ascomyceten.