

**184. K. Holdermann: Ueber den Einfluss von katalytisch wirkenden Zusätzen bei der Substitution aromatischer Kerne.**

[Mittheilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingeg. am 17. März 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

In neuerer Zeit ist bekanntlich bei organischen Reactionen mehrfach die Erscheinung beobachtet worden, dass scheinbar indifferente Zusätze im Stande sind, den Verlauf derselben erheblich zu beeinflussen. Schon länger wird bei der Darstellung von Polyoxyanthrachinonen durch Oxydation von Anthrachinon oder einfachen Oxyanthrachinonen mittels stark rauchender Schwefelsäure ein Zusatz von Borsäure gemacht, wodurch die Ausbeuten beträchtlich erhöht werden. Die Borsäure wirkt dabei in der Weise, »dass sie die freien Hydroxyle esterifizirt, wodurch eine grössere Festigkeit des Moleküls erreicht wird<sup>1)</sup>. In entgegengesetzter Weise beeinflusst ein geringer Quecksilberzusatz die Oxydation des Naphtalins mit Schwefelsäure, indem hier die Oxydationswirkung der Schwefelsäure auf den Naphtalinring nicht zurückgedrängt, sondern im Gegentheil so sehr erleichtert wird, dass die Bildung der Phtalsäure in ganz glatter Weise erfolgt und zu einem ausserordentlich wichtigen technischen Process werden konnte<sup>2)</sup>.

Noch weit auffallender ist jedoch die Wirkung des Quecksilbers und seiner Salze bei der Sulfirung von Anthrachinon und dessen Derivaten. Während bei der Sulfirung ohne Zusatz fast ausschliesslich  $\beta$ -Sulfosäuren erhalten werden, denen nur minimale Mengen von  $\alpha$ -Sulfosäuren beigemengt sind<sup>3)</sup>, so wird durch einen geringen Quecksilberzusatz die Bildung der  $\alpha$ -Sulfosäuren so sehr begünstigt, dass das Verhältniss der Isomeren geradezu umgekehrt wird: das Reactionsproduct ist fast reine  $\alpha$ -Sulfosäure. Diese Wirkung des Quecksilbers, die praktisch eine Verschiebung der Substitutionsstelle bedeutet und ausserdem von einer bedeutenden Erleichterung der Sulfirung begleitet ist, hat ebenfalls eine hohe technische Bedeutung erlangt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Meyer und Jacobson, Lehrb. der organ. Chem., II. Bd., 2. Theil, S. 569 [1903]. Daselbst das Verzeichniss der betreffenden Patente der Farbenfabriken Elberfeld.

<sup>2)</sup> D. R.-P. No. 91202 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (1896).

<sup>3)</sup> Dünschmann, diese Berichte 37, 331 [1904]; Liebermann und Pleus, diese Berichte 37, 646 [1904].

<sup>4)</sup> Iljinsky, diese Berichte 36, 4194 [1903]; R. Schmidt, diese Berichte 37, 66 [1904]; D. R.-P. der Farbenfabriken Elberfeld No. 149801 und 157123.

Ein Einfluss auf die Stellung der Sulfogruppe kann auch mittels Borsäure ausgeübt werden. Sulfirt man nämlich 1,4-Amidoxyanthracinone, so erhält man Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe in dem gleichen Kern enthalten, in dem sich die Hydroxyl- und die Amido-Gruppe befinden; beim Sulfiren in Gegenwart von Borsäure erhält man dagegen Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe in dem nichtsubstituierten Benzolkern enthalten<sup>1)</sup>. Die Wirkung der Borsäure ist jedoch von der des Quecksilbers durchaus verschieden. Dies zeigt sich deutlich schon darin, dass die Sulfogruppe in den nichtsubstituierten Benzolkern wie gewöhnlich in  $\beta$  Stellung eintritt. Vor allem ist für die Wirkung des Quecksilbers charakteristisch, dass es sich bei ihm stets<sup>2)</sup> um ganz kleine Zusätze handelt, während von Borsäure stets erhebliche Mengen nothwendig sind. Dies steht mit der oben angeführten Erklärung gut in Uebereinstimmung, dass nämlich die Wirkung der Borsäure in allen bekannten Fällen auf der Veresterung der Hydroxyle beruht. Auch in dem letzten Fall ist dies anzunehmen; die Sulfogruppe wird wohl aus räumlichen Gründen durch den entstehenden Borsäureester in den nichtsubstituierten Benzolkern hinübergedrängt. Die Wirkung des Quecksilbers ist dagegen bis jetzt nicht zu erklären, sie ist, da es sich bei ihm um die Wirkung kleinster Mengen handelt, jedenfalls mit den katalytischen Erscheinungen nahe verwandt.

Von Interesse war nun die Frage, ob die Wirkung des Quecksilbers auf das Gebiet beschränkt ist, wo sie bisher allein bekannt geworden ist, nämlich auf die Sulfierung von Anthrachinonderivaten, oder ob sie auch auf andere Ringsysteme und andere Substitutionen übertragen werden kann. Wenn man nämlich die naheliegende Erklärung annimmt<sup>3)</sup>, dass intermediär gebildete metallorganische Verbindungen, etwa nach Art der O. Dimroth'schen Quecksilberderivate<sup>4)</sup>, die Vermittler der Metallwirkungen sind, so könnte man erwarten, dass diese Wirkung sich auf einen weit grösseren Kreis von Reactionen erstreckt; denn es bilden sowohl die einfachsten Benzolderivate metallorganische Quecksilberverbindungen, als auch lässt sich in diesen der Metallrest durch viele Gruppen mit Leichtigkeit ersetzen.

<sup>1)</sup> D. R.-P. der Farbenf. Elberfeld No. 161035; Chem. Centralbl. 1905, II, 283.

<sup>2)</sup> Betreff. das Phtalsäurepatent vergl. die Bemerkung von R. Schmidt, diese Berichte 37, 66 [1904].

<sup>3)</sup> Vergl. Iljinsky, diese Berichte 36, 4196 [1903].

<sup>4)</sup> O. Dimroth, diese Berichte 31, 2154 [1898]; 32, 758 [1899]; 35, 2032 und 2853 [1902].

Um die Ausdehnungsfähigkeit der Reaction festzustellen, habe ich einige Versuche ausgeführt, in denen der Einfluss von Quecksilber und anderen Metallen sowohl bei der Sulfirung, wie auch Nitrirung von Benzol-, Naphtalin- und Anthrachinon-Derivaten untersucht wurde. Die Versuche erstreckten sich auf die

Sulfirung von Toluol, Benzoësäure, Anilin und  $\alpha$ -Naphtol; ferner auf die

Nitrirung von Toluol, Nitrobenzol, Anthrachinon und  $\beta$ -Methyl-anthrachinon.

#### Beschreibung der Versuche.

Die erwähnte Reaction, die bei der Sulfirung von Anthrachinon-derivaten eine so hohe Bedeutung erlangt hat, wurde zunächst auf die Sulfirung von Benzolderivaten übertragen. Da beim Benzol selbst nur eine Monosulfosäure möglich ist, wurde das nächste Homologe derselben, das Toluol gewählt. Beim Sulfiren von Toluol entstehen zwei isomere Monosulfosäuren, und zwar vorwiegend *p*-Verbindung neben weniger *o*-Verbindung. Die Menge der *o*-Verbindung beträgt günstigstenfalls nach D. R.-P. No. 35211 (Fahlberg, List) 40—50 pCt., nach Lange, D. R.-P. No. 57391 und 137935<sup>1)</sup>, 40 pCt. der erhaltenen Sulfosäure. Ein Einfluss von Zusätzen könnte auch hier wie beim Anthrachinon in dem Sinne stattfinden, dass die Bildung des einen der beiden Isomeren begünstigt, das Verhältniss derselben also in der einen oder anderen Richtung verschoben würde.

Beim Sulfiren von 180 g Toluol mit 340 g Oleum von 8 pCt. Anhydrid gehalt unter Zusatz von 15 g fein vertheiltem Mercurosulfat erhielt ich 335 g = 82 pCt. d. Th. toluolsulfosaures Kalium: 135 g desselben wurden vermittelst 150 g Phosphorpentachlorid in die Sulfochloride verwandelt und diese durch wiederholtes Ausfrieren der *p*-Verbindung und Absaugen getrennt. 117 g rohes Sulfochlorid lieferten 81 g *p*-Verbindung = 69 pCt. und 37 g flüssige *o*-Verbindung = 31 pCt.

Eine deutliche Verschiebung des Verhältnisses beider Isomeren wurde also nicht beobachtet.

Ferner wurde die Sulfirung der Benzoësäure zu Sulfobenzoësäure unter Zusatz von Mercurosulfat ausgeführt. Ein Erfolg schien hier nicht ausgeschlossen, da Ira Remsen<sup>2)</sup> bei einer unter seinen zahlreichen Darstellungen dieser Säure einen ungewöhnlich hohen Gehalt an *p*-Verbindung fand, den er durch mannigfach veränderte Versuchsbedingungen nicht wieder erzielen konnte. Gewöhnlich ist die Menge der *p*-Verbindung gegenüber der *m*-Verbindung sehr gering.

<sup>1)</sup> Vergl. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, S. 1130 [1903].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 178, 275 [1875].

150 g Benzoësäure wurden mit 250 g Oleum von 20 pCt. Anhydridgehalt unter Zusatz von 15 g zerriebenem Mercuro-sulfat während 5 Stunden auf 210° erhitzt. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen und auf Natriumsalz verarbeitet. Ein Theil desselben wurde nach Offermann<sup>1)</sup> mit Natron verschmolzen und die Oxybenzoësäuren vermittelst ihrer Baryumsalze nach Barth<sup>2)</sup> getrennt. Die Menge der erhaltenen *p*-Oxybenzoësäure betrug 12 pCt. des Gemisches von Oxybenzoësäuren.

Eine zweite Sulfirung wurde unter Anwendung von 100 g Benzoësäure, 200 g Oleum von 20 pCt. und unter Zufügung einer Mischung von je 4 g Kupfersulfat, Cadmiumsulfat, Cerisulfat, Ammoniumvanadinat und Molybdän-säure ausgeführt. Die Sulfobenzoësäuren wurden diesmal vermittelst ihrer sauren Baryumsalze getrennt (Remsen, l. c.). 186 g des erhaltenen Baryum-salzes lieferten 156 g reines *m*-Salz in schön ausgebildeten, klaren Prismen, 8 g reines *p*-Salz in Form feiner Nadelchen und 22 g eines schwer trenn-baren Gemisches, welches je zur Hälfte aus beiden Salzen bestanden haben dürfte; im ganzen waren 18—20 g, d. h. etwa 10 pCt. *p*-Verbindung ent-standen.

Also auch Benzoësäure, welche in Folge ihres sauren Charakters zur intermediären Bildung eines Metallsalzes befähigt ist, wird bei der Sulfirung durch Zusätze von Metallsalzen in keiner Weise beein-flusst.

#### Sulfirung von Anilin.

Die Sulfirung von Anilin wird, wie der folgende Versuch zeigt, durch Quecksilberzusatz stark beeinflusst, jedoch nicht im Sinne des Anthrachinontypus durch Veränderung der Substitutionsstelle oder Er-leichterung des Eintritts von Sulfogruppen, sondern im Sinne des Phtalsäuretypus, d. h. durch eine ausserordentliche Begünstigung der Oxydationswirkung. Während man bei der gewöhnlichen Darstellung der Sulfanilsäure, wie sie z. B. nach Gattermann's »Praxis« S. 198 als Uebungspräparat in der organischen Abtheilung des hiesigen Chemischen Instituts unzählige Male ausgeführt wurde, bei Anwendung reiner Aus-gangsmaterialien stets eine fast farblose Schmelze erhält, verkohlt dieselbe bei Zugabe geringer Mengen von Quecksilber oder eines Quecksilbersalzes unter heftiger Entwicklung von schwefliger Säure.

Bei der üblichen Temperatur von etwa 180° erfolgt die Zer-setzung bei Zugabe von metallischem Quecksilber oder Mercurisulfat sehr heftig. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs dunkelgrün, bald schwarz und entwickelt unter starkem Schäumen Schwefeldioxyd. Neben der Zerstörung des Anilins findet keine gleichzeitige Beschleu-nigung der Sulfirung statt. Während diese ohne Zusatz nach 3—4 Stunden beendigt ist, findet sich auch hier nach 2 Stunden noch reichlich Anilin, daneben bildet sich beim Verdünnen mit Wasser ein

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 6 [1894].    <sup>2)</sup> Zeitschr. für Chem. 1866, 646.

schwarzbrauner Niederschlag, der weder in Säure noch in Alkali löslich ist.

Dieselbe Wirkung hat ein Quecksilberzusatz nach vollzogener Sulfürung, wofür ich folgenden interessanten Versuch anführe.

100 g Schwefelsäure und 30 g Anilin wurden während drei Stunden im Oelbade auf 180–190° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Schmelze noch vollständig wasserhell, frei von dem Geruch nach Schwefeldioxyd und enthielt kein Anilin mehr. Als jetzt 0.5 g Mercurisulfat zugesetzt wurden, trat fast sofort Schwarzfärbung ein und nach kurzer Zeit stürmische Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Diese Oxydation beginnt schon bei 125–130°. Bei dieser Temperatur war in einer Lösung von 50 g Arilin und 3 g Mercurisulfat in 170 g Schwefelsäure keine Gasentwicklung sichtbar, doch war die Bildung von Schwefeldioxyd durch den Geruch zu bemerken. Die Lösung färbte sich langsam dunkelgrün. Selbst nach 7½ Stunden enthielt sie noch viel Anilin; sie wurde nach dieser Zeit in Wasser gegossen. Nach dem Erkalten liess sich eine kleine Menge eines grauen Niederschlages abfiltriren, der aus Quecksilberverbindungen und einer geriogenen Menge von Sulfanilsäurekristallen bestand. Das Filtrat war roth gefärbt und schied beim Uebersättigen mit Alkali ein rothes Oel ab, welches durch Ausäthern gewonnen wurde. Der Aether hinterließ beim Verdampfen 50 g eines rothen Oeles von starkem Anilingeruch. Bei der Destillation wurden zwischen 180–183° 32 g farbloses Anilin (= 64 pCt. der angewandten Menge) zurückgehalten; der Destillirückstand war gering und löste sich klar in verdünnter Salzsäure mit rother Färbung, die durch Kochen mit Thierkohle entfernt werden konnte. Beim Uebersättigen mit Alkali wurde noch etwas Anilin abgeschieden, das durch Ausköchen entfernt wurde. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisiert. Auf Zusatz von Alkali fiel jetzt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der sich beim Schütteln mit Luft violett färbte. Ein Theil dieses Niederschlags bestand aus Benzidin, dessen Menge jedoch sehr gering war, da auf Zusatz von Schwefelsäure erst nach längerem Stehen Krystallisation erfolgte. Das Benzidin wurde durch seine Reactionen mit Chromsäure, Chlorkalk und verdünntem Bromwasser identifizirt. Die beigemengten Basen konnten ihrer sehr geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. *p*-Amidophenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Beim Behandeln von Anilin mit Schwefelsäure in Gegenwart von Mercurisulfat erhält man also bei tiefer Temperatur neben meist unangegriffenem Anilin nur sehr wenig Benzidin und rothgefärbte Harze.

Ein Zusatz von reducirtem Nickel oder Kupfer wirkt selbst bei 190° nicht verkohlend. Anfangs entweicht zwar etwas Schwefeldioxyd, herrührend von der Auflösung des Metalls; danach verläuft die Schmelze normal; nach 3 Stunden ist reichlich Sulfanilsäure gebildet und die Flüssigkeit nur wenig dunkel gefärbt.

Ein stellungsverändernder Einfluss von Quecksilber findet auch in der Naphtalinreihe nicht statt. Dies wurde am  $\alpha$ -Naphtol

nachgewiesen. Die Darstellung der  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäuren geschah nach Friedländer und Taussig<sup>1)</sup>), jedoch unter Zusatz von Mercurosulfat:

50 g  $\alpha$ -Naphtol wurden mit 50 g Schwefelsäure und 10 g fein zerriebenem Mercurosulfat kurze Zeit auf 65—70° erhitzt. Aus der mit Wasser verdünnten, filtrirten und durch Ausschütteln mit Benzol von unverändertem  $\alpha$ -Naphtol (5 g zurückgehalten) befreiten Flüssigkeit wurde durch Eingießen in eine Lösung von 125 g Chlorkalium in 500 ccm Wasser das Kaliumsalz der 1-Naphtol-2-sulfosäure gefällt. Das Gewicht desselben nach dem Trocknen betrug 45 g (etwas chlorkaliumhaltig) = 56.7 pCt. des Naphtols (Friedländer und Taussig: ca. 40 g = 50 pCt. des Naphtols). Das Filtrat lieferte, mit Kaliumnitrit nach Vorschrift behandelt, einen gelben Niederschlag von 2-nitroso-1-naphtol-4-sulfosaurem Kalium, welches durch die Reaction mit Ferrosulfat<sup>2)</sup> als solches erkannt wurde. Das Gewicht desselben betrug nach dem Trocknen 42 g = 49 pCt. des  $\alpha$ -Naphtols.

Also auch hier war das gewöhnliche Verhältniss der beiden Isomeren erhalten geblieben.

In einer weiteren Reihe von Versuchen untersuchte ich den Einfluss von Quecksilber und anderen Zusätzen bei der Nitrirung verschiedener aromatischer Derivate. Zunächst wurde wiederum der einfachste Koblenwasserstoff, das Toluol, gewählt.

Beim Nitiren desselben entstehen die drei möglichen Mononitroderivate, jedoch hauptsächlich das *o*- und *p*-Isomere, während das *m*-Derivat stets in untergeordneter Menge gebildet wird. Das Verhältniss der Hauptprodukte ortho : para ist von den Arbeitsbedingungen abhängig, bleibt jedoch bei Innehaltung der gleichen Bedingungen sehr constant. Auch hier könnte ein Einfluss von Zusätzen in der Art stattfinden, dass das Verhältniss in der einen oder anderen Richtung verschoben würde.

Beim Nitiren von Toluol durch Eintropfen desselben in Salpeterschwefelsäure bei 5—10° enthielt das Nitrotoluol 59—60 pCt. *o*-Verbindung. Von Zusätzen wurden ausser Quecksilber, besonders Kupfer, Kobalt und Nickel untersucht wegen ihrer Fähigkeit, sich mit Stickstoffdioxyd zu verbinden und so eventuell als Ueberträger zu wirken; auch als Wasserstoffüberträger besitzen diese Metalle hervorragende katalytische Eigenschaften<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1456 [1897].

<sup>2)</sup> O. Hoffmann, diese Berichte 24, 3741 [1891].

<sup>3)</sup> Mailhe, Chem.-Ztg. 1905, 462; Chem. Centralblatt 1906, I, 817; Sabatier und Senderens, Ann. chim. phys. 1896, VII. Sér., 70, 348.

Der Gehalt der erhaltenen Nitrotoluole an *o*-Verbindung betrug bei Zusatz von:

reducirtem Kupfer . . . . .	58.9 pCt.	Mercurisulfat . . . . .	60.85 pCt.
Kupfernitrat . . . . .	58.25 »	reducirtem Nickel . . . . .	57.16 »
metall. Quecksilber . . . . .	59.3 »	Kobaltnitrat . . . . .	57.5 »
Mercuronitrat . . . . .	58.05 »	vanadinsaurem Ammonium	58.0 »

Die Zusätze waren also ohne jeden Einfluss auf das Verhältniss der Isomeren. Auch beim Nitriren des Toluols durch Eintropfenlassen in rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 (ohne Schwefelsäurezusatz) bei etwa 0° konnte keine erhebliche Verschiebung des Verhältnisses beobachtet werden. Die Zahlen stimmen zwar nicht so gut unter einander überein, wie bei den vorigen Versuchen, doch ist wohl der Hauptgrund für diese Schwankungen der, dass bei dieser Arbeitsweise auch Temperaturänderungen eine erhebliche Rolle spielen, was beim Nitriren mit Mischsäure nicht der Fall ist. Die Versuche, welche Hr. cand. chem. Magdzicki ausführte, ergaben folgende Resultate (Gehalt an *o*-Verbindung in Procenten):

Ohne Zusatz . . . . .	52.6, 52.7	Mangansulfat . . . . .	46.6
Mercuronitrat . . . . .	51.1	Wismuthnitrat . . . . .	49.6
Kupfernitrat . . . . .	46.35	Uraninitrat, wolframsaures }	45.3
Kobaltnitrat . . . . .	52.6	Natrium, vanadins. Ammon. }	53.8
Nickelsulfat . . . . .	45.5	Cerisulfat . . . . .	49.6
Bleinitrat + Zinknitrat . . . . .	45.5	Borsäure . . . . .	46.7
Cadmiumsulfat . . . . .			

So wenig wie auf das Verhältniss der entstehenden Isomeren ist ein Zusatz von Quecksilber auf die Dauer der Nitrirung von Einfluss. Dies ergab sich aus folgendem Versuch.

Nitrobenzol wurde gleichzeitig in zwei Körbchen, davon das eine mit Zusatz von Mercurinitrat unter gelinden Bedingungen, um den Verlauf der Nitrirung verfolgen zu können; nitrirt. Nach etwa 1½ Stunden wurde die Nitrirung unterbrochen, das nach dem Erkalten halbfeste Reactionsproduct durch Absaugen in der Kälte vom unveränderten Nitrobenzol befreit und aus Alkohol umkristallisiert. Die Producte aus beiden Proben schmolzen bei 90° und wurden so als *m*-Dinitrobenzol erkannt. Die Menge desselben betrug in dem Versuch ohne Zusatz 23.5 pCt., mit Quecksilberzusatz 28 pCt. der Theorie.

Es blieb nun noch übrig, den Einfluss von Quecksilber bei der Nitrirung von Anthrachinon-Derivaten zu untersuchen. Zu dem Zwecke führte ich zunächst die Darstellung des Mononitroanthrachinons aus und zwar in ihrer einfachsten Form, durch Kochen von Anthrachinon

mit Salpetersäure nach der von Perlin abgeänderten<sup>1)</sup> Vorschrift von Böttger und Petersen<sup>2)</sup>.

40 g Anthrachinon wurden mit 400 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.40 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen wog das Product 40 g. Beim fractionirten Auskochen mit Eisessig wurde hieraus nur reines Anthrachinon vom Schmp. 273—274° wiedererhalten, nitrierte Produkte waren nicht nachzuweisen. Das Ausbleiben der Reaction war auch daran zu erkennen, dass das Anthrachinon in der kochenden Säure nicht, wie Perlin angiebt, fast vollständig in Lösung ging, sondern ungelöst blieb.

Derselbe Versuch wurde unter Zusatz von 10 g krystallisiertem Mercurinitrat ausgeführt. Das Product sah ähnlich aus, wie das vorige, zeigte jedoch beim Auswaschen auf dem Filter die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Wasser röthlich, mit Säure wieder hellgelb zu färben, ohne dass noch Quecksilber nachzuweisen war. Das Rohproduct schmolz unscharf bei 292°. Beim ersten Auskochen mit 800 ccm Eisessig wurde ein undeutlich krystallisiertes Product erhalten, welches nach vorherigem Sintern bei ca. 285° zur Hälfte schmolz, während der Rest selbst bei 320° noch fest blieb. Aus diesem Product konnte weder durch öftmaliges Krystallisiren aus Eisessig, noch durch Ausfällen seiner Lösung in Schwefelsäure mit Eisessig ein gut krystallisiertes Product von scharfem Schmelzpunkt erhalten werden, sodass seine Natur nicht festgestellt werden konnte. In seinen Reactionen: Lösung in Schwefelsäure, Reduction mit Hydrosulfit, war es dem Anthrachinon sehr ähnlich; es enthielt nur Spuren von Stickstoff. Dianthrachinyl lag nicht vor. Bei den folgenden Auskochungen des Reactionsproductes wurde wieder reines Anthrachinon in langen Nadeln in einer Menge von 55 pCt. der ursprünglichen Menge erhalten.

Auf die gleiche Weise nitrierte ich auch  $\beta$ -Methyl-anthrachinon, in der Hoffnung, hier leichter zu Nitroproducten zu gelangen.

I. 30 g  $\beta$ -Methylanthrachinon wurden mit 300 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.40 während 1 Stunde gekocht. Das Chinon schmolz und löste sich vollständig in der Säure. Das Reactionsproduct wurde aus 300 ccm Eisessig krystallisiert und hierbei 28 g = 93 pCt. unverändertes Chinon zurückgewonnen. Der kleine Rest bestand aus sehr unreinen Nitrokörpern.

II. 30 g  $\beta$ -Methylanthrachinon wurden mit 300 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.40 und 10 g Mercurinitrat während 1 Stunde gekocht. Der Versuch verlief äusserlich wie der vorige. Bei der Krystallisation aus 300 ccm Eisessig wurde jedoch kein voluminöser Krystallbrei erhalten, wie im vorigen Versuch, sondern eine lockere, flockige Masse, deren Gewicht nur 3.5 g betrug. Der Schmelzpunkt lag nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 264°. Das Product war stark stickstoffhaltig und gab alle Reactionen des

<sup>1)</sup> Dissert., Berlin 1899 (vergl. Möller, Zeitschr. für Elektrochem. 7, 797).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 166, 147.

1-Nitro-2-methyl-anthrachinons<sup>1</sup>). Die Mutterlauge lieferte beim Ein-dampfen und Zusatz von Alkohol Producte, welche unscharf, aber durchweg sehr tief und nnter Zersetzung schmolzen. Der Schmelzpunkt der Fractionen lag nach vorhergehendem Sintern bei 137—141°, 117—132° und 110—130°. In grösse-ren Mengen im Reagensglas erhitzt, schmelzen die Körper unter Gasentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen andauernd ein farbloses Gas entwickelt; bei einer bestimmten Temperatur erscheinen plötzlich braune Stickoxyde, und die Flüssigkeit wird roth bis braun. Bei dieser Zersetzung möchte ich den Producten eine chinonartige Structur etwa nach Art des von Fries und Hübner<sup>2</sup>) beschriebenen Naphthomethylenchinons zu-schreiben. Carbonsäurederivate können nicht vorliegen, da die Producte auch in verdünnten Alkalien vollständig unlöslich sind. Auch diese Producte konnte ich nicht näher untersuchen, da die Arbeit aus persönlichen Gründen abgebrochen werden musste. Auf jeden Fall ist jedoch deutlich zu erkennen, dass sowohl beim Anthrachinon, wie beim  $\beta$ -Methylanthrachinon ein Zusatz von Mercurinitrat die Nitrirung erheblich beeinflusst.

Da in keinem anderen Fall, abgesehen von der Sulfirung des Anilins, wo eine Einwirkung in allerdings unerwünschter Richtung stattfand, irgend ein Einfluss der Zusätze nachgewiesen werden konnte, weder im Sinn einer Veränderung der Substitutionsstelle, noch einer Beschleunigung des Substitutionsvorganges, so scheint sich der Einfluss der katalytischen Zusätze, speciell des Quecksilbers, auf das Ge-biet zu beschränken, wo er bisher allein beobachtet und zur prakti-schen Anwendung gebracht worden ist, nämlich auf die Anthrachinon-derivate. Er erstreckt sich jedoch nicht nur auf die Sulfirung, son-dern auf die Nitrirung und wahrscheinlich auch noch andere Substi-tuirungen derselben.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn Professor Dr. M. Le Blanc, danke ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für die werthvolle und liebenswürdige Unterstützung wäh-rend ihrer Ausführung.

---

<sup>1</sup>) Römer und Link, diese Berichte 16, 696 [1883].

<sup>2</sup>) Diese Berichte 39, 446 [1906].

---