

215. Br. Lampe: Über 1.5- und 1.8-Anthradiol (Rufol und Chrysazol).

(Eingegangen am 2. April 1909.)

Rufol und Chrysazol sind zwei wenig bekannte Dioxyanthracene, welche C. Liebermann¹⁾ bzw. C. Liebermann und K. Boeck²⁾ vor langen Jahren durch Verschmelzen von Anthracendisulfosäuren darstellten, die sie aus der Sulfurierung von Anthracen erhielten, und wie vorstehend benannten, weil sie dieselben durch Oxydation ihrer Acetylverbindungen in Anthrarufin bzw. Chrysazin umwandeln konnten. Da man heute, namentlich seitdem E. Schmidt³⁾ und Iljinsky⁴⁾ die α -Anthrachinon-sulfosäuren darzustellen gelehrt haben, und man dabei auch zu 1.5- und 1.8-Anthrachinondisulfosäuren gelangt ist, hoffen durfte, von diesen leicht zugänglichen Verbindungen aus Rufol und Chrysazol leichter als früher zu gewinnen, schlug mir Hr. Prof. C. Liebermann eine Darstellung von Rufol und Chrysazol auf diesem Wege und eine erneute Untersuchung vor, über welche ich im Folgenden kurz berichte.

Die zugehörigen 1.5- und 1.8-anthrachinondisulfosäuren Alkalien habe ich teils selber nach E. Schmidt und M. Iljinsky dargestellt, teils dazu schöne Präparate der Elberfelder Farbenfabriken, welche sich im Besitze des Hrn. Prof. C. Liebermann befanden, benutzt.

Mit Hilfe von Ammoniak und Zinkstaub wurden die genannten Anthrachinonsulfonate nach dem Verfahren von C. Liebermann⁵⁾ in die Salze der entsprechenden Anthracendisulfosäuren übergeführt.

1.5-Anthracen-disulfosaures Kalium, $C_{14}H_8(SO_3K)_2$.

Für die Reduktion der 1.5- und 1.8-Anthrachinonsulfosäuren darf man nicht konzentrierte Ammoniaklösungen anwenden, da sich sonst bei der zu heftig eintretenden Reduktion zuerst eine und dann selbst beide Sulfurylgruppen abspalten. Folgende Mengenverhältnisse erwiesen sich als brauchbar:

100 g anthrachinondisulfosäures Kalium, 200—250 ccm 20-proz. wäßriges Ammoniak, 750—800 ccm Wasser, 100 g Zinkstaub wurden in einem offenen Kolben auf dem Wasserbade auf etwa 70° erhitzt. Die tiefrote Flüssigkeit wurde allmählich heller, und nach etwa 4 Stunden war die Reduktion beendet. Vom Zinkstaub wird heiß

¹⁾ Diese Berichte **12**, 182 [1879]. ²⁾ Diese Berichte **11**, 1613 [1878].

³⁾ Diese Berichte **37**, 66 [1904], D. R. P. F. 17100 Elberf. Farben-Fabrik.

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 4194 [1903]. ⁵⁾ Ann. d. Chem. **212**, 57.

abfiltriert und mittels konzentrierter Kaliumchloridlösung das 1.5-anthracendisulfosaure Kalium krystallinisch gefällt. Seine Lösungen fluorescieren bläulich. Zur Analyse wurde das Salz bei 160° getrocknet.

0.1900 g Sbst.: 0.0807 g K_2SO_4 . — 0.1723 g Sbst.: 0.1920 g $BaSO_4$.
 $C_{14}H_8(SO_3K)_2$. Ber. K 18.84, S 15.46.
 Gef. » 19.06, » 15.30.

1.8-Anthrachinondisulfosaures Kalium, ebenso behandelt, ergab:

1.8-Anthracendisulfosaures Kalium. Schwach gelbe Nadeln.
 0.1933 g Sbst.: 0.0825 g K_2SO_4 . — 0.1800 g Sbst.: 0.1985 g $BaSO_4$.
 $C_{14}H_8(SO_3K)_2$. Ber. K 18.84, S 15.46,
 Gef. » 19.15, » 15.11.

Die Ausbeute betrug bei beiden Reduktionen 70—80% vom Theoretischen.

1.5-Anthradiol (Rufol) $C_{14}H_8(OH)_2$. Ein Teil 1.5-anthracendisulfosaures Kalium wurde mit vier Teilen pulvrigem Kali verschmolzen. Nach dem Erkalten zersetzt man die zerkleinerte Masse mit einer Mischung von 1 Teil konzentrierter Salzsäure und 2 Teilen Eis. Das Rufol scheidet sich hierbei in gelblichen Flocken aus. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz unter Zersetzung und Schwärzung gegen 265°. Ausbeute 80% der Theorie.

0.2009 g Sbst.: 0.6454 CO_2 , 0.0900 H_2O .
 $C_{14}H_8(OH)_2$. Ber. C 80.00, H 4.76.
 Gef. » 80.44, » 4.98.

Das Rufol ist in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester mit stark blauer Fluorescenz leicht löslich, in Alkali löst es sich mit hellgrüner Farbe und schwacher Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt beim Erwärmen eine tiefblaue Fluorescenz.

Rufol darf man nur in völlig trocknem Zustande aufbewahren, da es sich feucht unter Dunkelfärbung zersetzt.

Beim Acetylieren des Rufols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natrumacetat entsteht

Diacetylrufol, $C_{14}H_8O_2(COCH_3)_2$. Aus essigsaurem Äthyl kry-stallisiert die Verbindung in farblosen Blättchen vom Schmp. 198°. Lieber-mann¹⁾ gibt 196—198° an, wodurch die Identität bestätigt wird.

0.1799 g Sbst.: 0.4834 g CO_2 , 0.0805 g H_2O .
 $C_{14}H_8O_2(COCH_3)_2$. Ber. C 73.47, H 4.76.
 Gef. » 73.29, » 4.97.

Nach Liebermann's Vorgang habe ich auch meine Verbin-dung in Eisessiglösung mit wässriger Chromsäurelösung oxydiert und aus

¹⁾ Diese Berichte 11, 1616 [1878].

dem so entstandenen acetylierten Dioxyanthrachinon (Schmp. 245°) dann mittels konzentrierter Schwefelsäure die Acetylgruppen abgespalten. Das Dioxyanthrachinon schmolz, wie gefordert, bei 282—283°, seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigte die charakteristische Fluorescenz des Anthrarufins, auch sonst gab der Vergleich mit einem von Hrn. Prof. Liebermann mir zur Verfügung gestellten authentischen Präparat von Anthrarufin volle Identität.

1.8-Anthradiol¹⁾ (Chrysazol), $C_{14}H_8(OH)_2$. Durch Verschmelzen von 1.8-anthracendisulfosarem Kalium mit Kali erhalten. Hellgelbe Flocken aus verdünntem Alkohol. Schmp. 225° unter Zersetzung.

Im Vakuumexsiccator getrocknet, ergab die Verbindung:

0.1821 g Sbst.: 0.5383 g CO_2 , 0.0820 g H_2O .

$C_{14}H_8(OH)_2$. Ber. C 80.00, H 4.76.

Gef. » 80.65, » 5.00.

Die Substanz löst sich wie das Rufol in Alkohol, Äther, Benzol, essigsarem Äthyl mit blauer Fluorescenz, in Alkali mit grüner Farbe und schwacher Fluorescenz. Das Chrysazol muß ebenfalls für die Aufbewahrung sorgfältig getrocknet sein. Zum Unterschied vom Rufol zeigt es, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, beim Erwärmen eine ausgesprochen grüne Fluorescenz.

Diacetyl-chrysazol, $C_{14}H_8O_2(COCH_3)_2$. Krystallisiert aus Essigester in farblosen Blättchen, die entsprechend den Angaben von Liebermann²⁾ bei 184° schmelzen.

0.1901 g Sbst: 0.5127 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .

$C_{14}H_8O_2(COCH_3)_2$. Ber. C 73.47, H 4.76.

Gef. » 73.55, » 4.96.

Das durch Oxydation daraus dargestellte Diacetylchrysazin schmolz richtig bei 227°.

Ätherifizierung der Dioxy-anthracene.

Die Eigentümlichkeit der Oxyanthracene, sich im Gegensatz zu den Phenolen mit Alkoholen und Salzsäure zu verestern, hat Liebermann³⁾ entdeckt, ganz besonders hervorgehoben und für die Naphthole und das Anthrol zahlenmäßig festgelegt. Es war nun interessant, zu ermitteln, wie sich 1.5- und 1.8-Dioxyanthracene in dieser Hinsicht, namentlich der Umsetzungsquote nach, verhalten würden.

Das bei den Anthrolen bisher benutzte Verfahren, die Ätherbildung durch längeres Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol zu bewerkstelligen, erwies sich bei den Dioxyanthracenen als nicht vorteil-

¹⁾ Diese Berichte 12, 182 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 12, 182 [1879].

³⁾ Diese Berichte 15, 1427 [1882] und Dienel, Dissert., Berlin 1907, S. 38.

haft, da offenbar infolge ihrer vermehrten Hydroxyle die Ausbeute durch Verharzung litt. Da letztere wohl der Anwesenheit des Wassers und der zu hohen Temperatur zuzuschreiben war, wurde die folgende modifizierte Methode angewendet, welche diese Übelstände vermeidet und bei der die Reaktion sehr gut verläuft.

1,5-Anthradiol-diäthyläther, $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. In die 50—60° warme Lösung von Rufol in absolutem Alkohol wurde ein lebhafter, durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneter Salzsäurestrom eingeleitet. Nach einer halben Stunde fiel der Äther in Krystallen aus, und nach einer Stunde war die Ätherbildung beendet. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit verdünntem Alkali gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkristallisiert. Silberglänzende Nadeln vom Schmp. 179°.

0.1849 g Sbst.: 0.5490 g CO_2 , 0.1190 g H_2O .

$C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. Ber. C 81.20, H 6.76.

Gef. » 80.98, » 7.15.

Die Ausbeute betrug so über 70 % der theoretischen. In Alkohol und in Eisessig ist die Verbindung in der Kälte schwer, heiß leichter löslich. In Benzol und Essigäther ist sie verhältnismäßig leicht löslich. Die Lösungen fluorescieren blau.

Diese Methode wurde zwecks vergleichender Ausbeute auf Phenole, Naphthole und Anthrole übertragen. Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol wurden nicht verändert. Bei β -Naphthol betrug die Ausbeute an Äther etwa 40 % der Theorie. Dagegen ätherisierte sich α -Anthrol bis über 70 %, β -Anthrol fast quantitativ.

1,5-Anthradiol-dimethyläther, $C_{14}H_8(OCH_3)_2$. Ebenso, nur unter Anwendung von Methylalkohol dargestellt. Aus Methylalkohol umkristallisiert. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 224°.

0.1786 g Sbst.: 0.5265 g CO_2 , 0.1015 g H_2O .

$C_{14}H_8(OCH_3)_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.39, » 6.31.

Die Ausbeute war etwas höher als beim Diäthyläther, 75—80 % vom Theoretischen.

Von beiden Äthern wurden Dibromprodukte durch Einwirkung einer Lösung von Brom (2 Mol.) in Schwefelkohlenstoff auf die gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelösten Äther erhalten. Unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung und Erwärmung fielen die Dibromprodukte in gelben Krystallen aus.

Dibrom-diäthylrufol, $C_{14}H_6Br_2(OC_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln aus Toluol. Schmp. 250°.

0.2800 g Sbst.: 0.5200 g CO_2 , 0.1040 g H_2O . — 0.1347 g Sbst.: 0.1347 g $AgBr$.

$C_{14}H_6Br_2(OC_2H_5)_2$. Ber. C 50.94, H 3.77, Br 37.73.

Gef. » 50.65, » 4.13, » 38.08.

Dihrom-dimethylrufol, $C_{14}H_6Br_2(OCH_3)_2$. Gelbe Nadeln aus Toluol. Schmp. 302°.

0.1846 g Sbst.: 0.3308 g CO_2 , 0.0570 g H_2O . — 0.2298 g Sbst.: 0.2200 g AgBr.

$C_{14}H_6Br_2(OCH_3)_2$. Ber. C 48.48, H 3.03, Br 40.40.

Gef. » 48.87, » 3.43, » 40.74.

1.8-Anthradiol-diäthyläther, $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. Silberglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmp. 139°. Ausbeute ca. 70 %.

0.1903 g Sbst.: 0.5652 g CO_2 , 0.1206 g H_2O .

$C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. Ber. C 81.20, H 7.15.

Gef. » 81.00, » 7.04.

1.8-Anthradiol-dimethyläther, $C_{14}H_8(OCH_3)_2$. Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmp. 198°. Ausbeute ca. 70 %.

0.1844 g Sbst.: 0.5434 g CO_2 , 0.1028 g H_2O .

$C_{14}H_8(OCH_3)_2$. Ber. C 80.67, H 6.31.

Gef. » 80.36, » 6.20.

Die Methyläther sind schwerer löslich als die Äthyläther, wiederum sind die 1.8-Abkömmlinge schwerer löslich als die 1.5-Produkte. Alle vier Äther sind gegen alkoholisches Kali sehr beständig.

Hier mögen noch kurz einige Verbindungen erwähnt sein, die von den Anthracendisulfosäuren aus erhalten wurden.

1.5-Anthracendisulfonchlorid, $C_{14}H_8(SO_2Cl)_2$. Dargestellt aus dem bei 150° getrockneten anthracendisulfosauren Natrium, welches mit zwei Teilen Phosphorpentachlorid behandelt wurde. Das mit Wasser gewaschene und aus Benzol umkristallisierte Produkt stellte gelbe Nadeln dar vom Schmp. 249°.

0.1940 g Sbst.: 0.3197 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.1872 g Sbst.: 0.1372 g AgCl, 0.2380 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_8(SO_2Cl)_2$. Ber. C 44.80, H 2.13, Cl 18.93, S 17.09.

Gef. » 44.94, » 2.44, » 18.12, » 17.45.

1.8-Anthracendisulfonchlorid, $C_{14}H_8(SO_2Cl)_2$. Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmp. 225°.

0.1877 g Sbst.: 0.3070 g CO_2 , 0.0429 g H_2O . — 0.1972 g Sbst.: 0.1458 g AgCl, 0.2500 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_8(SO_2Cl)_2$. Ber. C 44.80, H 2.13, Cl 18.93, S 17.09.

Gef. » 44.61, » 2.54, » 18.29, » 17.40.

Die beiden Chloride sind in Chloroform ziemlich leicht, schwerer in Äther, Benzol, Toluol löslich. In der Kälte sind sie gegen Wasser beständig. Längeres Kochen mit Alkohol oder Wasser verwandelt sie in Anthracendisulfosäure.

1.5- und 1.8-Anthracendisulfonamid, $C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Durch Einwirkung von ammoniakalischem Alkohol (10-proz.) auf die Chloride. Oder man löst analysenreines Chlorid in Chloroform auf und versetzt mit amm-

niakalischen Alkohol. Das Amid fällt in schwach gelblichen Nadeln aus. Sie wurden nach Waschen mit Wasser ohne Umkristallisieren zur Analyse gebracht, da sie in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind.

1.5-Disulfamid, $C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Schmp. oberhalb 330°.

0.1806 g Sbst.: 0.3295 g CO_2 , 0.0623 g H_2O . — 0.1987 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 763.5 mm).

$C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Ber. C 50.00, H 3.57, N 8.33.

Gef. » 49.76, » 3.83, » 7.87.

1.8-Disulfamid, $C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Schmp. 333°.

0.1869 g Sbst.: 0.3405 g CO_2 , 0.0656 g H_2O . — 0.1762 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Ber. C 50.00, H 3.57, N 8.33.

Gef. » 49.69, » 3.90, » 8.10.

1.5- und 1.8-Anthracendisulfanilid, $C_{14}H_8(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Erhalten durch Erwärmen des Chlorids mit Aulin und Ausfällen mit Alkohol, worin die Anilide schwer löslich sind.

1.5-Disulfanilid. Aus Benzol, Schmp. 293°.

0.1997 g Sbst.: 0.4655 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1982 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{14}H_8(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Ber. C 63.93, H 4.09, N 5.74.

Gef. » 63.57, » 4.38, » 5.80.

1.8-Disulfanilid. Aus Benzol, Schmp. 224°.

0.1765 g Sbst.: 0.4122 g CO_2 , 0.0687 g H_2O . — 0.1977 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 769 mm).

$C_{14}H_8(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Ber. C 63.93, H 4.09, N 5.74.

Gef. » 63.70, » 4.33, » 5.50.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

216. Rikō Majima: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks. (I. Mitteilung.) Über Urushiol und Urushiol-dimethyläther.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. April 1909.)

Vor einiger Zeit habe ich verschiedene Vorversuche mit der so-nameden »Urushinsäure«, dem Hauptbestandteil des Japanlacks (»Kiurushi« oder »Urushi«) angestellt, und über die Resultate damals vorläufige Mitteilungen in dieser Zeitschrift gemacht¹⁾. Es ist mir

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4390 [1907]. Vergl. auch Journ. of College of Science, Tokyo, Vol. **25**, Art. 6. Ferner für andere, neuere Arbeiten über diesen Körper vergl. Tschirch und Stevens, Archiv d. Pharmazie, **243**, 504 [1905]; Miyama, Journ. of College of Engineering, Tokyo, Vol. **4**, Nr. 3, 89 [1908], Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1938.