

Kunstwerken aus jener Zeit befinden, ist nicht verwunderlich, und es kann mit Sicherheit darauf hingewiesen werden, daß die heutigen, ohne staatliche Kontrolle, aber mit wirklich echten Farben, zumal Küpenfarben, dargestellten Produkte eine noch höhere Echtheit den kommenden Geschlechtern offenbaren werden.

Erfreulicherweise hat in neuester Zeit eine Bewegung eingesetzt, die bestrebt ist, den berechtigten Wünschen des kaufenden Publikums nach echten Erzeugnissen Rechnung zu tragen. Dieser Bewegung verdanken die neuesten Küpenfarbstoffe in erster Linie ihre rasche, nicht mehr zu hemmende Entwicklung.

Ein Blick auf die verschiedenste Ausfärbungen, die hier vor Ihnen ausgebreitet sind, wird Sie überzeugt haben, daß heute die Industrie über Küpenfarbstoffe aller Nuancen und Schattierungen verfügt. Wenn Sie nun bedenken, meine Herren, daß diese Produkte mannigfachster chemischer Zusammensetzung sind, so werden Sie sicherlich darüber erstaunt sein, daß in einem so kurzen Zeitraum, wie er seit der Erfindung des Indanthrens verflossen ist, die Industrie imstande war, alle diese vielen Produkte aufzufinden und technisch darzustellen. Die Erfindung gelber, roter, grüner, brauner, violetter und schwarzer Küpenfarbstoffe, die noch vor kaum zehn Jahren als ein schöner Traum bezeichnet werden durfte, ist heute bereits zur Wirklichkeit geworden, dank der nimmermüden deutschen Farbenindustrie, welche auch hier wieder verstanden hat, die Führung zu übernehmen!

156. C. Liebermann und M. Zsuffa: Über Anthranol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 16. März 1910.)

Im Hinblick auf ältere Arbeiten des einen von uns über Anthrarin schien es erwünscht, die als Anthranole bezeichneten Reduktionstufen des Anthrachinons und der Oxyanthrachinone nunmehr in einer auch im neutralen Zustand wasserlöslichen Form darzustellen. Hierzu konnten sich möglicherweise die Sulfosäuren des Anthrachinons, Alizarins, der Purpurine u. a. eignen. Von diesen Verbindungen sind bisher nur die Sulfosäuren des Anthrachinons reduziert worden, und zwar mit Zinkstaub und Ammoniak, wobei sie aber in die Anthracensulfosäure übergeführt wurden. Von den Sulfosäuren des Anthrachinons war es überhaupt nicht bekannt, ob ihre Sulfurylgruppen fest genug sitzen, um bei energischer Reduktion nicht abgespalten zu werden. Unter alkalischen Reduktionen leiden die Sulfosäuren der Oxy-

anthrachinone, wie diese selbst, sehr. Es empfahl sich daher, die früher von dem einen von uns und Gimbel¹⁾ angegebene Methode der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessig zu versuchen, welche vom Anthrachinon glatt zum Anthranol führt. Unsere Versuche haben jetzt ergeben, daß man so von den betreffenden Mononatrium- bzw. kaliumsalzen der Sulfosäuren aus, — wir haben hauptsächlich 9.10-anthrachinon-1-sulfonsaures Kalium, 9.10-anthrachinon-1.8-disulfosaures Kalium, alizarin-3-sulfonsaures Natrium, flavo- und anthrapurpurinmonosulfossaures Natrium untersucht — leicht zu den entsprechenden anthranol- bzw. di- und trioxyanthranolsulfosäuren Salzen gelangt.

Man kann diese Reaktion unter recht verschiedenen Mengenverhältnissen von Eisessig und rauchender Salzsäure und bei sehr verschiedener Reduktionsdauer vornehmen, ja man kann selbst (in den Fällen der nichthydroxylierten Anthrachinonsulfonate) den Eisessig durch Wasser ersetzen, ohne den Verlauf der Reduktion zur Anthranolstufe zu gefährden, welche immer im wesentlichen das Endprodukt bleibt. Unserer Untersuchung kam es aber zu statten, daß wir anfangs mit viel Eisessig und nicht zu viel rauchender Salzsäure arbeiteten und nur kurze Zeit reduzierten. Dabei verbleiben nämlich die Reduktionsprodukte, trotz der relativ starken Konzentration der Salzsäure, noch zum allergrößten Teil in der Form ihrer sulfosäuren Alkalosalze²⁾ und sind so leicht einheitlich und analysenrein zu gewinnen. Bei Verminderung oder Vermeidung des Eisessigs oder übermäßig gesteigerter Reaktionsdauer erhält man meist Gemische von Alkalosalz, freier Sulfosäure und Chloralkalien, die zwar für die meisten Anwendungszwecke geeignet sein dürften, für die Formelermittlung aber wenig brauchbar sind, da sie sich nur schwierig scharf in die Einzelsubstanzen trennen lassen.

Im allgemeinen entsprach folgendes Verfahren unseren Zwecken am meisten: In einem Kolben mit kurzem Steigrohr, welches sich auf einem Asbest-Drahtnetz befindet, werden 10 g des zu reduzierenden sulfosäuren Salzes mit 25 g Zinngranulien und 100 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und langsam 20 ccm rauchende Salzsäure zufüßen gelassen. Man kocht $\frac{1}{2}$, — $\frac{3}{4}$ Stunden, zuletzt unter Entfernung des Steigrohrs, um noch etwas Salzsäure fortzujagen, und gießt schnell vom Zinn und etwas Ungelöstem durch ein Filter ab. Krystallisiert

¹⁾ Diese Berichte **20**, 1854 [1887].

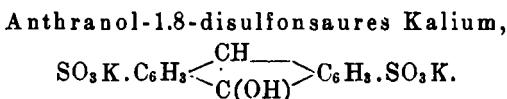
²⁾ Auf die große Beständigkeit der anthracensulfosäuren Alkalien gegen Mineralsäuren ist von dem einen von uns schon vor sehr langer Zeit, u. a. Ann. d. Chem. **212**, 46, hingewiesen worden.

aus dem erkaltenden Filtrat ein Teil aus, so kann dieser für sich aufgesammelt und wie nachbeschrieben verarbeitet werden. Sonst oder hierauf verdünnt man das Filtrat mit etwa 100 ccm heißem Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff vollständig aus und läßt verkorkt über Nacht stehen. Das Filtrat vom Zinnsulfür enthält nur einen Teil des Reduktionsprodukts, und zwar den weniger reinen, da sich in ihm auch, falls das Ausgangsmaterial nicht ganz rein war, die löslichen Verunreinigungen und etwas freie Sulfosäure befinden. Die Hauptmenge des Reduktionsprodukts befindet sich meist beim Zinnsulfür, welches zur Gewinnung des Restes mehrmals mit Wasser auszukochen ist. Da diese Auskochungen die reinste Substanz enthalten, werden sie zweckmäßig vom ersten Filtrat getrennt verarbeitet. Beide Lösungen bringt man schnell durch Destillation im Vakuum (30—50 mm) aus einem Claisenschen Kolben, und unter Zuleiten von Kohlensäure durch die Capillare, auf ein kleines Volumen, so daß sie beim Erkalten (im Vakuumexsiccator) zu einem gelblichen kristallinischen Brei erstarren, der sich bis zum nächsten Tage beträchtlich verdickt. Man filtriert — das Filtrat läßt sich nochmals ähnlich konzentrieren, liefert aber ein weit unreineres Produkt —, saugt den Niederschlag auf Ton ab und krystallisiert ihn schnell aus verdünnter Essigsäure oder ebensolchem Alkohol um, wäscht mit wenig Alkohol, dann Äther trocken und verwahrt im Vakuumexsiccator. Die Substanzen sind meist sehr hygroskopisch, und die Oxyanthrachinon-Derivate bräunen sich beim Trocknen im Trockenkasten. Dagegen vertragen sie das Trocknen im Abderhaldenschen Vakuumapparat bei der Siedetemperatur des Toluols recht gut.



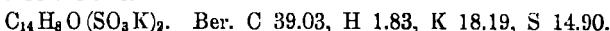
Hellgelbe, nicht allzuschwer wasserlösliche Blättchen. Die Lösung, alkalisch gemacht, färbt sich hellorange, zum Unterschied von den Anthracensulfosäuren, die farblos bleiben, und von der Oxanthranolstufe, die rot reagiert. Bei Zusatz von Zinkstaub wird die Lösung nicht röter. (Fehlen der Anthrachinonstufe.)

$\text{C}_14\text{H}_8\text{(OH)(SO}_3\text{K). Ber. C 53.80, H 2.90, K 12.54, S 10.27.}$
 $\text{Gef. } \gg 54.23, \gg 3.39, \gg 11.98, \gg 10.19.$



Citronengelbe, relativ schwer wasserlösliche Nadeln. Die gelbe, wässrige Lösung wird bei Zusatz von Alkali rötlich und scheidet dann

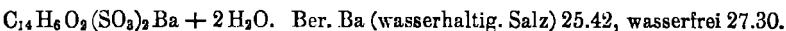
als Niederschlag ein rötliches basisches Kalisalz aus. Mit Calcium-, Barium- und Bleisalzen gibt die neutrale wäßrige Lösung hellgelbe, krystallinische Niederschläge der betreffenden anthranol-disulfosauren Salze.



Gef. » 39.62, » 2.24, » 17.98, » 15.23.

Als einmal versuchweise anthrachinon-1.8-disulfonsaures Kalium lediglich durch 4-stündiges Kochen mit Zinn und verdünnter Salzsäure, ohne Eisessig-Zusatz, reduziert worden war, fiel aus der ursprünglichen Lösung beim Erkalten ein großer Teil des Reduktionsproduktes als sehr schwer löslicher, gelber Niederschlag aus, welcher sich als ein Zinnsalz des Reduktionsproduktes erwies, das aber noch nicht unbedeutliche Mengen Kalium enthielt. Im löslichen Teil befand sich ziemlich viel freie Reduktionssäure. Der Vorgang wurde nicht weiter untersucht.

Das anthrachinon-2.7-disulfosaure Natrium hatte uns bei der Reduktion, auch bei Anwesenheit von Eisessig, ganz unstimige Resultate ergeben. Es zeigte sich aber bald, daß das Fabrikpräparat, dessen wir uns als Ausgangsmaterial bedienten, eine ganz unreine Substanz war, die noch 6% Kochsalz und 29% Natriumsulfat enthielt. Derartige Produkte sind hier natürlich nicht verwendbar. Übrigens läßt sich dieses rohe anthrachinon-2.7-disulfonsaure Natrium sehr leicht über das Bariumsalz reinigen, indem man vom Bariumsulfat abfiltriert und die konzentrierte Lösung auskristallisieren läßt.



Gef. » » » 25.35, » 27.68.

Die Reduktion wurde nicht weiter versucht, da sie zweifellos ebenso wie die andere verläuft.

1.2-Dioxyanthranol-3-sulfonsaures Natrium, $\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}(\text{OH}):\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$. Ausgangsmaterial alizarinmonosulfosaures Natrium. Will man das Natriumsalz intakt bewahren, so darf man nicht zu lange (für 5 g Ausgangsmaterial 20—25 Min.) erwärmen und muß mit Eisessig und nicht zu viel Salzsäure reduzieren. Der Luftzutritt muß beim Konzentrieren der Lösung und namentlich auch beim Trocknen der Substanz gut ausgeschlossen werden, sonst wird das an sich schön gelbe Salz braun, übrigens ohne weitgehende Änderung in der Zusammensetzung. Getrocknet hält es sich auch an der Luft. Die reinen Lösungen sind aber durchaus nicht so leicht oxydierbar, wie es hiernach zu erwarten wäre, selbst nicht bei Gegenwart von Alkali. Die gelbe wäßrige Lösung wird bei Zusatz einiger Tropfen Alkali schön goldbraun. Beim ruhigen Stehen im Reagensglas geht sie meist nur ganz langsam, oft erst nach 1—2 Tagen, in die Alizarinfärbung über. Der Vorgang verläuft nicht schneller als beim

Desoxyalizarin. Demzufolge ist auch unsere Verbindung, wie alle diese Anthranolsulfosäuren, ein nur sehr schwaches Reduktionsmittel. Beizen färbt sie nur sehr schwach an. Bei der Sublimation verkohlt unsere Verbindung größtenteils und spaltet nicht, wie die Ausgangsstoff, das alizarin-3-sulfosaure Natrium, Alizarin, oder dies doch nur in ganz untergeordneter Menge, ebenso wenig Desoxyalizarin, ab.

$C_{14}H_9SO_6Na$. Ber. C 51.15, H 2.74, Na 7.02, S 9.75.
Gef. » 51.15, » 3.20, » 7.28, » 9.03.

1.2-Dioxyanthranol-3-sulfosäure, $C_6H_4:C_3H(OH):C_6H_2(OH)_2SO_3H$, wurde erhalten, als 10 g alizarinsulfonsaures Natrium mit 25 g Zinn, 60 ccm Eisessig und 25 ccm rauhender Salzsäure 6 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht und das Produkt in üblicher Weise aufgearbeitet wurde. Hellgelbe, in Wasser und 50-prozentiger Essigsäure sehr leicht lösliche Nadelchen, die sich, in 90-prozentigem Alkohol gelöst, mit Äther fällen, besser mit siedendem Eisessig umkristallisieren und mit Äther auswaschen lassen.

$C_{14}H_{10}SO_6$. Ber. C 54.90, H 3.27, S 10.45.
Gef. » 54.88, » 3.49, » 10.39.

Flavo-(1,2,6-)trioxyanthranol-sulfosaures Natrium, $C_{14}H_8(OH)_4SO_3Na$, dem Alizarin-Abkömmling sehr ähnlich.

$C_{14}H_9SO_7Na$. Ber. C 48.66, H 2.62.
Gef. » 48.35, » 3.38.

Anthra-(1,2,7-)trioxyanthranol-sulfonsaures Natrium, lufttrocken $C_{14}H_9SO_7Na + 2\frac{1}{2} \text{ Mol. H}_2\text{O}$. Aus anthrapurpurinsulfosaurem Natrium durch kurzes Reduzieren dargestellt. Die lufttrockne Substanz verlor im Schwefelsäure-Exsiccator 2 Mol. Wasser.

$C_{14}H_9SO_7Na + 2\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$. Ber. 2H₂O 9.28. Gef. H₂O 9.23, 9.25.
 $C_{14}H_9SO_7Na + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$. Ber. C 47.59, H 2.88, Na 6.51.
Gef. » 47.19, » 2.97, » 6.27.

Bei 110° betrug der Gewichtsverlust der Substanz nicht mehr ganz $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser = 2.55 %, sondern nur 1.42 %. Der kleine Fehlbetrag von ca. 1 % zu wenig Wasser erklärt sich aber daraus, daß damals noch nicht im Vakuum getrocknet wurde, wobei die Substanz unter Braunfärbung etwas Sauerstoff aufnahm. Bei länger fortgesetzter Reduktion geht diese Verbindung weniger leicht in die freie Säure über, als das entsprechende Alizarin-Produkt, dem sie sonst sehr gleicht. Als unter den für die freie 1.2-Dioxyanthranolsulfosäure angegebenen Mischungsverhältnissen die Reaktion 1 $\frac{1}{2}$ Stunden fortgeführt wurde, war noch in der Hauptmenge und sehr schön obiges Natriumsalz vorhanden. Bei 110° getrocknet.

$C_{14}H_9O_7SNa$. Ber. C 48.84, H 2.64, Na 6.70, S 9.32.
Gef. » 49.03, » 2.91, » 6.56, » 9.06.

Eine mit Soda versetzte wäßrige Lösung der Verbindung färbt sich durch Sauerstoff-Absorption braungelb, dann grün.

Das recht schwer lösliche Bariumsalz ist noch in siedendem Wasser löslich und krystallisiert daraus in moosartig gruppierten Säulchen.

Organisches Laboratorium der Technisch. Hochschule zu Berlin.

157. Bernardo Oddo: Synthesen mittels Magnesium-Pyrrol-Verbindungen.

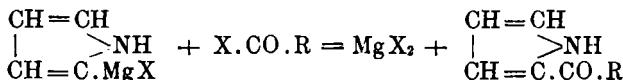
II. Mitteilung: Alkyl-Pyrryl-Ketone.

(Eingegangen am 10. März 1910.)

Ich habe kürzlich¹⁾ gezeigt, daß durch Einwirkung Grignardischer magnesiumorganischer Verbindungen auf Pyrrol Körper der Formel  MgX entstehen. Sie geben nämlich bei der

Einwirkung von Kohlendioxyd Pyrrol- α carbonsäure, bei derjenigen von Chlorkohlensäureester den entsprechenden Äthylester.

Ich betonte ferner, wie leicht und ergiebig diese Reaktion vor sich geht, während bei Verwendung des bisher gebrauchten Pyrrolkaliums das Gegenteil der Fall ist. Jene neuen Pyrrylmagnesiumverbindungen versprachen daher, sehr geeignet zu sein für Synthesen von Pyrrolkörpern mit Seitenketten in α -Stellung. Die Resultate, welche ich nun in dieser Abhandlung über die Einwirkung von Säurechloriden mitteile, haben diese Vermutung durchaus bestätigt. Diese reagieren so heftig mit den Halogenmagnesium-Derivaten des Pyrrols, daß man die Reaktion durch Zusatz von wasserfreiem Äther als Verdünnungsmittel und durch Kühlung mäßigen muß. Die Ausscheidung des anorganischen Reaktionsproduktes erfolgt sofort, und die beiden organischen Reste $\text{HN:C}_4\text{H}_3$. und .CO.R vereinigen sich leicht, indem sich, soviel ich bis jetzt bemerken konnte, ausschließlich α -Alkyl-Pyrryl-Ketone bilden:



¹⁾ Gazz. chim. Ital. **39**, I, 649 [1909] und Rendiconti del VII. Congresso internationale di Chimica applicata, Londra.