

10. Richard Meyer und Otto Fischer: Spektrographische Studien in der Anthrachinon-Gruppe.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. November 1912.)

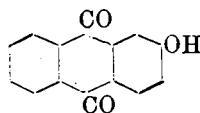
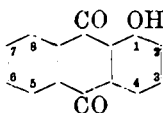
In der Gruppe des Anthrachinons ist die Isomerie, insbesondere die Stellung eintretender Hydroxylgruppen, von ausschlaggebender Bedeutung für die Färbung; die Fähigkeit Beizen anzufärben ist durch sie in der bekannten Weise bestimmt. Eine systematische Untersuchung ihrer Spektren fehlte aber bisher.

Auf unseren Wunsch stellten uns die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. eine Reihe krystallisierter Oxy-anthrachinone zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Soweit sie sich als rein erwiesen, wurden sie direkt spektroskopiert; anderenfalls wurden sie über die Acetate gereinigt.

Zur Unterscheidung der einzelnen Verbindungen wird es zweckmäßig sein, die Stellung der Hydroxylgruppen durch die übliche Bezeichnung zu kennzeichnen.

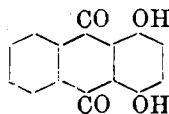
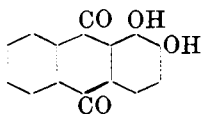
Untersucht wurden die folgenden Oxy-anthrachinone:

Monooxy-anthrachinone:



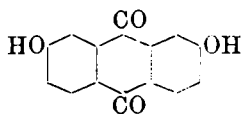
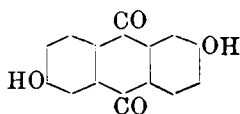
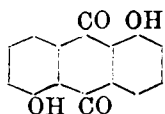
1-Oxy-Verb., Erythro-oxy-anthrachinon 2-Oxy-Verb., *m*-Oxy-anthrachinon.

Dioxy-anthrachinone:



1.2-Dioxy-Verb., Alizarin

1.4-Dioxy-Verb., Chinizarin.



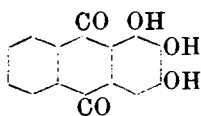
1.5-Dioxy-Verb.,
Anthrarufin

2.6-Dioxy-Verb.,
Anthraflavin¹⁾

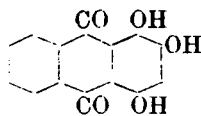
2.7-Dioxy-Verb.,
i-Anthraflavin¹⁾.

¹⁾ In Rücksicht auf die Bezeichnung der übrigen Oxy-anthrachinone darf man wohl auch bei diesen beiden den Zusatz -säure fortlassen.

Trioxo-anthrachinone:



1.2.3-Trioxo-Verb.,
Anthragallol¹⁾



1.2.4-Trioxo-Verb.,
Purpurin.

Bei den Anthrachinonen gingen wir von normalen Lösungen aus, und zwar sowohl in Alkali als in konzentrierter Schwefelsäure. Die Konzentration dieser Lösungen wurde, ebenso wie früher die der alkalischen Phthaleinlösungen = 10^6 gesetzt, der Logarithmus also = 6. In die Spektralkurven wurden dann die Logarithmen der Konzentration bzw. der entsprechenden Schichtdicke als Ordinaten eingesetzt; als Abszissen die Grenzen der Absorptionsstreifen in Wellenlängen $\mu\mu^2$).

Die beiden Monoxy-anthrachinone lösen sich in Alkali mit roter Farbe, die Farbe des Erythro-oxy-anthrachinons zieht etwas ins Violette, die des *m*-Oxy-anthrachinons ins Bräunliche. Die Spektren ihrer Alkalisalze sind aber durchaus verschieden. Während Erythro-oxy-anthrachinon nur einen großen Absorptionsstreifen zeigt (Fig. 1),

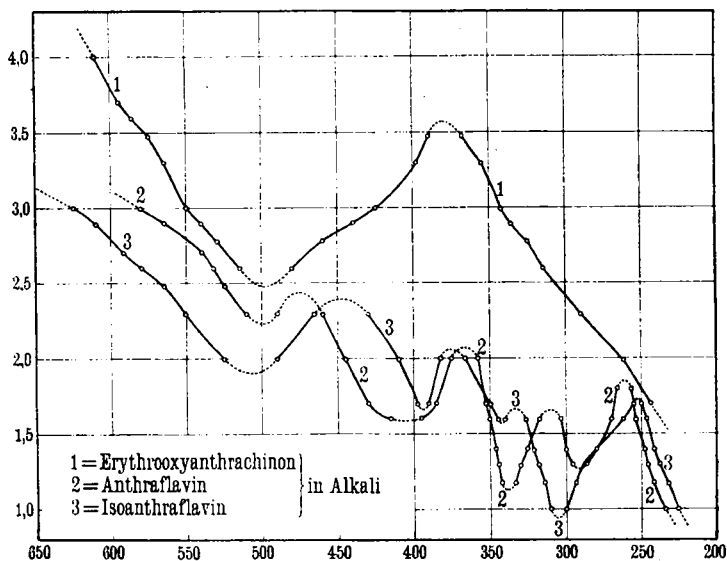


Fig. 1.

¹⁾ Ein schön kristallisiertes Präparat dieser Verbindung, sowie des unten zu besprechenden Naphthazarins verdanken wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

²⁾ Die Zahlenwerte der Absorption sind in O. Fischers Dissertation (Braunschweig 1912) zusammengestellt.

dessen Maximum bei $500 \mu\mu$ liegt, hat *m*-Oxy-anthrachinon, außer diesem großen mit dem Maximum bei $492 \mu\mu$, noch 2 kleinere, deren Maxima bei 300 und $238 \mu\mu$ liegen (Fig. 2).

Alizarin löst sich in Alkali mit violetter Farbe, welche aber sehr verschieden ist, je nachdem die Lösung überschüssiges Alkali enthält oder nicht; im ersteren Fall ist sie blauviolett, im letzteren rotviolett. Dementsprechend zeigt auch Alizarin-Natrium zwei durchaus verschiedene Spektren (Fig. 2). Das der neutralen Lösung ist dem des *m*-Oxy-anthrachinons ähnlich, wie dieses zeigt es 3 Absorptionsstreifen, die aber alle nach der Seite der größeren Wellenlängen verschoben sind; sie liegen bei 527 , 330 und $260 \mu\mu$. — Die alkalische Alizarinlösung hat auch drei Streifen, deren Maxima aber bei 612 , 560 und $266 \mu\mu$ liegen.

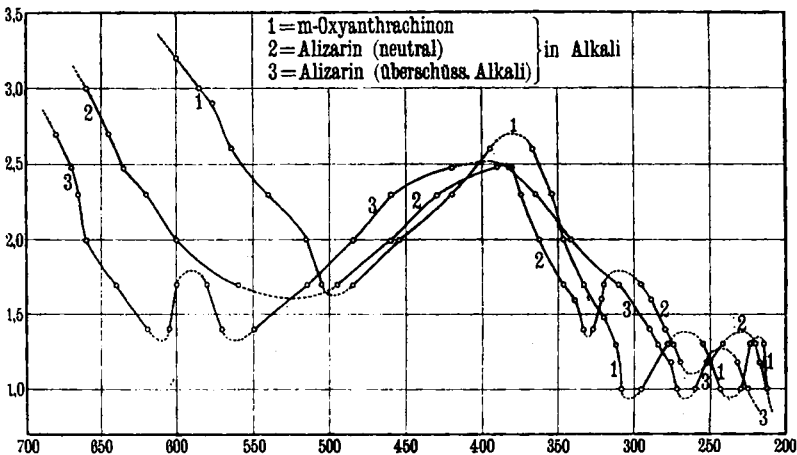


Fig. 2.

Der Spektralkurve des Erythro-oxy-anthrachinons ähnlich sind die Kurven des Chinizarin- und Anthrarufin-Natriums in neutraler Lösung (Fig. 3). Beide Kurven zeigen auch nur einen zweiseitig begrenzten Streifen, Anthrarufin bei $500 \mu\mu$, Chinizarin bei $565 \mu\mu$. — In alkalischer Lösung hat Chinizarin 2 Streifen, bei 605 und $560 \mu\mu$.

Anthraflavin und *i*-Anthraflavin weisen in Alkali-Lösung 4 Absorptionsstreifen auf (Fig. 1). — Das Spektrum des Purpurins (Fig. 1) ist dem des Alizarins mit überschüssigem Alkali ähnlich, gleichgültig ob die Lösung überschüssiges Alkali enthält oder nicht.

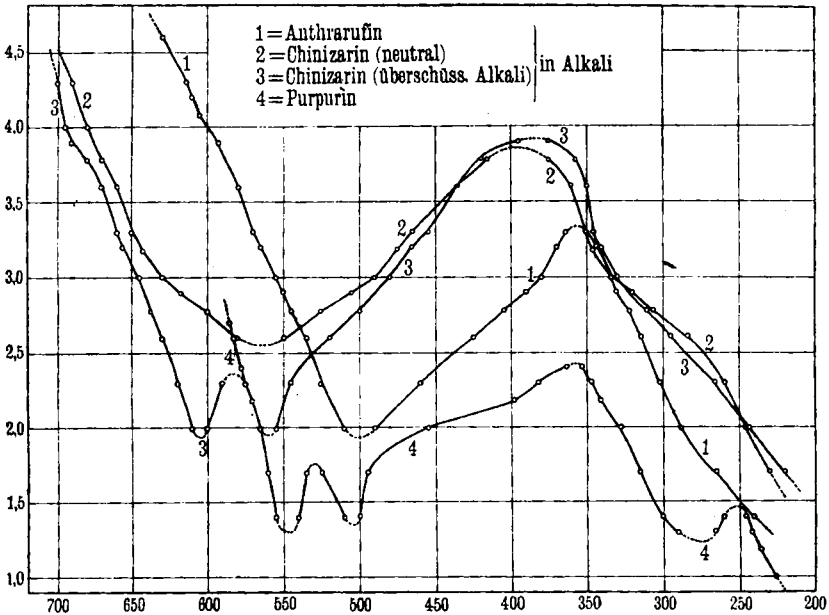


Fig. 3.

Anthragallol zeigt in neutraler Lösung als Alkalisalz rotbraune Farbe, welche auf Zusatz von mehr Alkali in Rotviolett übergeht und allmählich über Grün in ein helles Rotbraun umschlägt. Das Spektrum der neutralen Alkalisalz-Lösung (Fig. 4) besteht aus drei Streifen; es scheint aber noch einen vierten, viel schwächeren bei etwa $620 \mu\mu$ zu haben, der bei Überschuß von Alkali schärfer hervortritt.

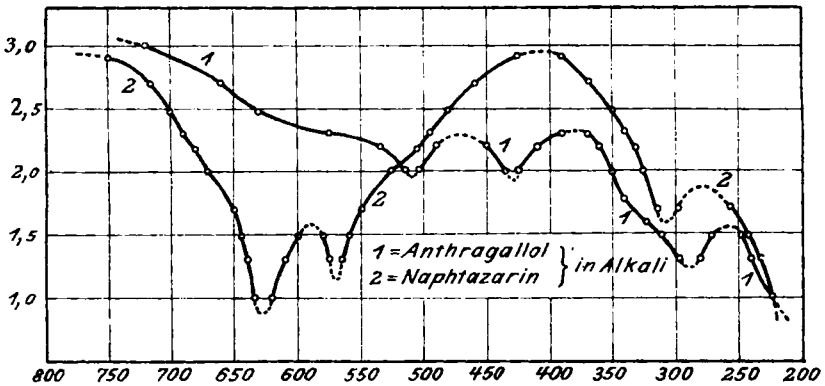
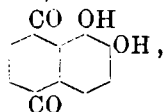


Fig. 4.

Schließlich wurde bei dieser Gelegenheit auch das dem Alizarin so nahe stehende Naphthazarin,



untersucht. Es gibt mit Alkali eine tiefblaue Lösung, gleichgültig, ob überschüssiges Alkalisalz vorhanden ist oder nicht. Das Spektrum des Alkalisalzes (Fig. 4) gleicht dem der alkalischen Alizarin-Lösung.

Vergleicht man die in den vorstehenden Tafeln enthaltenen Kurven, so findet man, daß die Hydroxylgruppe in der Stellung 2 bzw. 6 und 7 stärker auxochrom wirkt als in der Stellung 1, 4 oder 5: Erythro-oxy-anthrachinon, Chinizarin und Anthrarufin haben nur einen Streifen; *m*-Oxy-anthrachinon, Alizarin und Purpurin haben 3 Streifen; Anthraflavin und *i*-Anthraflavin, welche beide Hydroxyle in den angegebenen Stellen enthalten, weisen sogar 4 Absorptionsstreifen auf. Vermutlich wird sich Hystazarin (2,3-Dioxy-anthrachinon) ähnlich verhalten.

Die besondere Wirkung der in 2, bzw. 3, 6 oder 7 befindlichen Hydroxylgruppe beruht wohl auf der *para*-Stellung gegen die eine CO-Gruppe. Vermutlich macht sie das Anthrachinon stärker sauer als die in der *ortho*- und *meta*-Stellung befindliche Gruppe bei 1, 4, 5 (oder 8).

Der Unterschied zwischen den neutralen und den alkalischen Lösungen des Alizarins und Chinizarins beruht wohl darauf, daß bei ersteren nur ein OH neutralisiert ist, bei letzteren aber beide. — Purpurin zeigt in neutraler und alkalischer Lösung dasselbe Spektrum, wofür nicht ohne weiteres eine Erklärung gegeben werden kann. — Anthraflavin und *i*-Anthraflavin sind wahrscheinlich infolge der Stellung beider Hydroxylgruppen so starke Säuren, daß auch in neutraler Lösung beide Hydroxyle abgesättigt werden. Anthrarufin, welches 2 OH in der weniger wirksamen Stellung enthält, sollte ebenso wie Chinizarin mit Alkali zwei verschiedene Spektren geben. Dies ist aber nicht der Fall, vielleicht weil die Hydroxyle symmetrisch auf die beiden Benzolkerne verteilt sind.

Um die Spektren der Oxy-anthrachinone mit dem des Anthrachinons vergleichen zu können, wurden sie auch noch in konzentrierter Schwefelsäure untersucht. Das Anthrachinon selbst war schon von Baly und Stewart¹⁾ spektrographiert worden. Sie fanden zwei Absorptionsstreifen; wir erhielten drei bei 412, 310 und 265 μ (Fig. 5).

¹⁾ Soc. 89, 511 [1906].

Bei den Oxy-anthrachinonen ist dieses Spektrum etwas modifiziert.

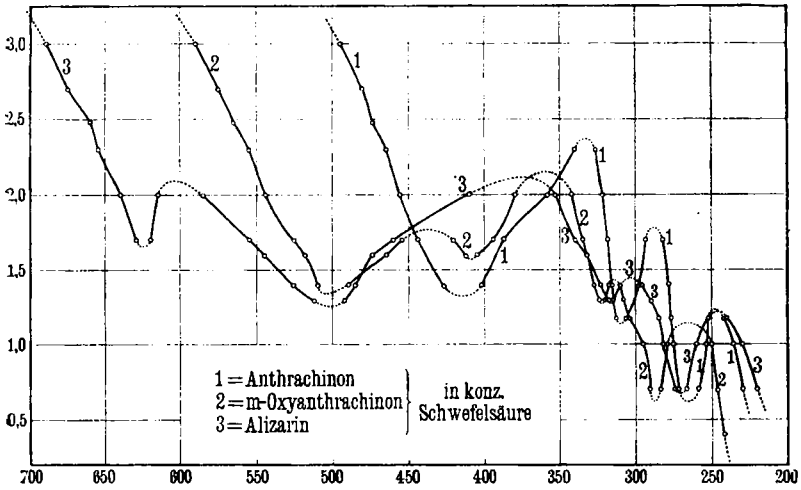


Fig. 5.

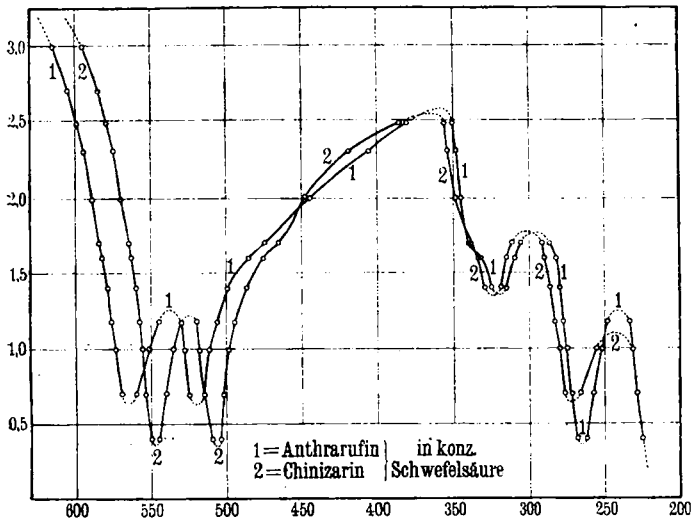


Fig. 6.

Das Spektrum des Erythro-oxy-anthrachinons (Fig. 7) gleicht im ganzen dem des Anthrachinons, nur ist der sichtbare Streifen etwas gegen das Rot verschoben. Die beiden Dioxy-anthrachinone mit *ortho*-, *meta*-ständigen Hydroxylen, das Chinizarin und Anthrarufin (Fig. 6), zeigen im Ultraviolett noch schärfer als Erythro-oxy-anthra-

chinon, das Spektrum des Anthrachinons, im sichtbaren Teil treten bei beiden zwei schmale Streifen mit fast parallel laufenden Kurven auf. Beim *m*-Oxy-anthrachinon (Fig. 5) wird das ultraviolette Anthrachinon-Spektrum undeutlich, der Streifen bei $320\text{ }\mu\mu$ ist nur noch sehr schmal, dagegen ist im sichtbaren Bereich, außer einem kräftigen Streifen bei $500\text{ }\mu\mu$, noch ein schwacher bei $410\text{ }\mu\mu$ zu erkennen. Es besitzt also im ganzen 4 Streifen, welche freilich nicht zugleich auftreten. — Alizarin (Fig. 5) zeigt den Streifen bei $315\text{ }\mu\mu$ wenig schärfer; es besitzt bei $625\text{ }\mu\mu$ einen deutlichen Streifen, im ganzen ebenfalls vier. Auch das Purpurin mit 2 *ortho*-ständigen Hydroxylen besitzt 4 Streifen (Fig. 7). — Die Kurve des *i*-Anthraflavins (Fig. 7)

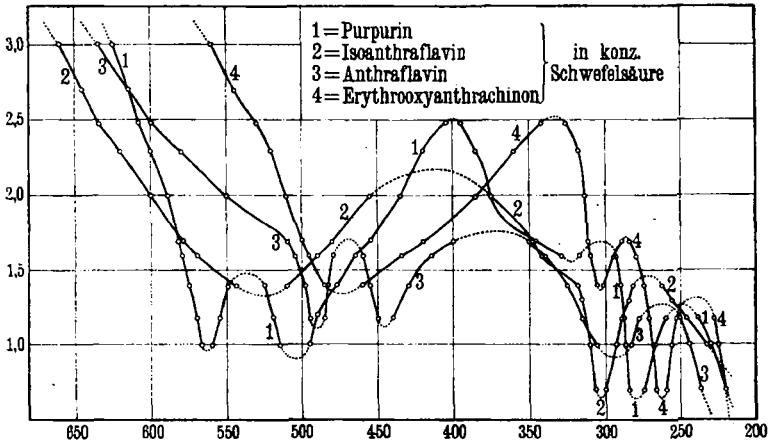


Fig. 7.

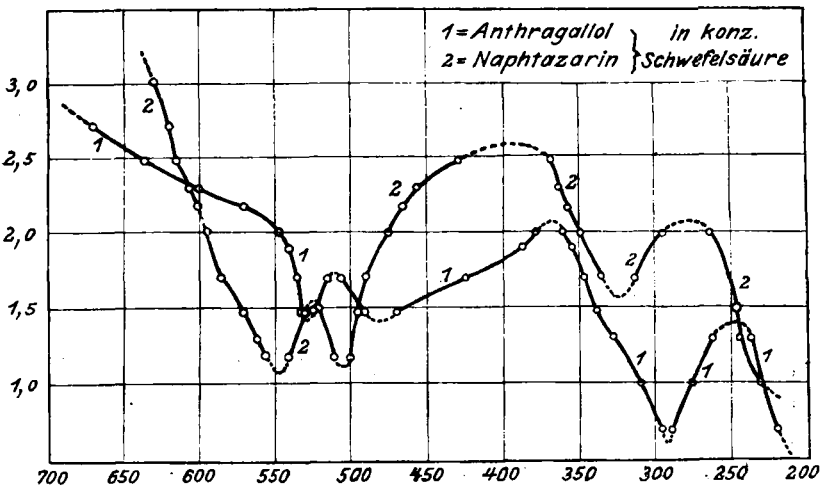


Fig. 8.

läßt bei $315\ \mu$ nur einen Knick übrig, und die des Anthraflavins (Fig. 7) hat auch diesen nicht mehr; dagegen hat diese bei 445 und $490\ \mu$ charakteristische Streifen, im ganzen drei.

Der Eintritt einer *meta*- bzw. *para*-ständigen Hydroxylgruppe in das Anthrachinon ändert den Charakter seiner Spektralkurve in Schwefelsäurelösung stärker als in der *ortho*-Stellung.

Die Spektren des Anthragallols und des Naphthazarins (Fig. 8) sind unter einander und dem des Purpurins ziemlich ähnlich.

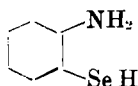
11. Hugo Bauer:

Über *o*-Nitrophenyl-selencyanid und *o*-Amino-selenophenol.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

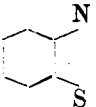
(Eingegangen am 11. Dezember 1912.)

Die Darstellung des noch unbekannten *o*-Amino-selenophenols,

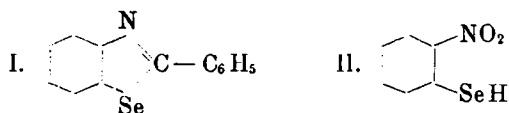


, bot wegen der Möglichkeit, es zu Farbstoff-Synthesen ver-

wenden zu können, Interesse. Die auf Veranlassung von Exz. Ehrlich unternommenen Versuche führten zu einer Reihe von selenhaltigen Verbindungen, deren Analoga in der Schwefelreihe schon lange bekannt sind. Zunächst wurde die von A. W. Hofmann¹⁾ zur Gewinnung des *o*-Amino-thiophenols benutzte Methode versucht, die darauf beruht, daß beim Zusammenschmelzen von Benzanilid und

Schwefel Phenyl-benzthiazol,  C—C₆H₅, entsteht, das

durch Schmelzen mit Alkali in Benzoesäure und *o*-Amino-thiophenol gespalten wird. Die Reaktion zwischen Benzanilid und Selen trat jedoch auch bei mehrstündigem Erhitzen bis zum Siedepunkt des Benzanilids nicht ein. Das Phenyl-benzselenazol (Formel I), das auf



diesem Wege hätte entstehen sollen, wurde später aus *o*-Amino-selenophenol-Zinksalz und Benzoylchlorid dargestellt.

¹⁾ B. 12, 2360 [1879]; 13, 1223 [1880]; 20, 2259 [1887].