

mere wurde durch Methylalkohol gefällt. Verhalten beim Erhitzen und gegen alkoholisches Kali wie beim Benzylester.

0.1747 g Sbst.: 0.5002 g CO₂, 0.1418 g H₂O.
C₁₇H₂₄O₂. Ber. C 78.46, H 9.23.
Gef. • 78.09, • 9.10.

Zu dem schon in der vorigen Abhandlung beschriebenen Poly-ziutsäure-methylester sei noch erwähnt, daß auch er in Chloroform löslich ist und bei der darin versuchten Molekularbestimmung die Zahlen 1296 und 1517 ergab.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

128. H. Schilling:

Zur Darstellung gechlorter Anthrachinone und Anthracene.

(Eingegangen am 7. Januar 1913.)

Zu gechlorten Anthrachinonen von bestimmter Stellung der Chloratome gelangen die Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld gemäß D. R.-P. 205195 Klasse 12o [1907], indem sie durch Einleiten von Chlorgas in die wäßrigen Lösungen der verschiedenen Anthrachinon-sulfosäuren die Sulfurylgruppen durch Chloratome ersetzen.

Um zu höher gechlorten Anthrachinonen und Anthracenen von bestimmter Stellung zu gelangen, veranlaßte mich Hr. Prof. C. Liebermann zu versuchen, die bekannten Chlor-anthrachinone von neuem nach den beiden üblichen Methoden — ohne und mit Zusatz von Mercurosulfat — zu sulfurieren, und die gechlorten Sulfosäuren neuer Chlorierung zu unterwerfen.

Als Ausgangssubstanzen kamen zur Verwendung α - und β -Monochlor-anthrachinon, sowie 1.5- und 1.8-Dichlor-anthrachinon, welche die Elberfelder Farbenfabriken Hrn. Prof. Liebermann freundlichst zur Verfügung gestellt hatten.

Obwohl, wie sich während dieser Arbeit herausstellte, bereits Ullmann¹⁾ in dieser Richtung einige Versuche angestellt hat, hielt ich mich doch zur Fortführung der Arbeit für berechtigt, da das Ullmannsche Patent wohl andere, industriell-praktische Ziele und nicht meine mehr systematischen Absichten verfolgt. Zudem macht Ullmann keine näheren Angaben über die Eigenschaften der einzelnen Produkte oder ihre Verschiedenheit.

¹⁾ D. R. P. 223642 Kl. 12o v. 27. 6. 10; C. 1910, II, 427.

Bei der Sulfurierung der oben näher bezeichneten Chlor-anthrachinone ohne Quecksilber-Katalysator wurden stets die entsprechenden gechlorten Monosulfosäuren erhalten.

Bei der Sulfurierung mit Quecksilbersulfat-Zusatz entstanden dagegen bei den α -chlorierten Mono- und Dihalogen-anthrachinonen stets die entsprechenden gechlorten Disulfosäuren, während beim β -Chlor-anthrachinon wieder eine Monosulfosäure erhalten wurde. Das 1,5-Dichlor-anthrachinon gab außer der Disulfosäure auch eine Monosulfosäure. Diese beiden Säuren ließen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumsalze in kaltem Wasser trennen.

Die Sulfurierung der Chlor-anthrachinone wurde im Verlauf dieser Arbeit meist so ausgeführt, daß 5 Tl. des entsprechenden Chlor-anthrachinons mit 6 Tln. konzentrierter Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt (eventuell unter Zusatz von 0,5 Tln. Mercurosulfat) etwa 4 Stunden im Ölbad auf 150—160° erhitzt wurden. Nach dem Verdünnen und Abfiltrieren schied sich die freie Sulfosäure je nach der Löslichkeit in geringerer oder größerer Menge ab. Zur Untersuchung der Sulfosäuren wurden die entsprechenden Kaliumsalze durch Zusatz von 6 Tln. einer kalt gesättigten Kaliumchloridlösung dargestellt.

Erwähnenswert ist, daß sich dabei manchmal aus der stark schwefelsauren Lösung die freien Sulfosäuren ausschieden. Dies war stets der Fall, wenn man behufs vollständigerer Sulfurierung mehr Schwefelsäure als oben angegeben anwandte. Die Kaliumsalze waren sämtlich in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, aus den mit Tierkohle gekochten Lösungen schieden sie sich farblos bis schwach gelblich aus.

Die Ausbeuten an Kaliumsalzen betrugen bei dieser Arbeitsweise beim Sulfurieren mit Zusatz von Mercurosulfat 60—75%, ohne diesen Zusatz 35—60%.

Zur Chlorierung der Chloranthrachinon-sulfosäuren wurde Chlor entweder in die angesäuerte wäßrige, etwa 5—6% starke Lösung der Kaliumsalze oder auch direkt in die mit Wasser verdünnten Sulfurierungsprodukte bei 100° eingeleitet. Die dabei ausfallenden gelben Niederschläge der entstandenen gechlorten Anthrachinone wurden dann aus Toluol oder Eisessig umkristallisiert. Für jede verdrängte Sulfurylgruppe war stets ein neues Chloratom eingetreten. Die Schmelzpunkte der so erhaltenen Chloranthrachinone waren oft nicht scharf, dies ist bei der Höhe der Schmelzpunkte zwar nicht zu verwundern, es ist indessen auch nicht ausgeschlossen, daß bei dem Sulfurierungsprozeß Isomere entstehen, die bei der geringen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften sich im Kleinen nicht trennen lassen.

(Die Substanzen sind sämtlich analysiert. Analysen siehe meine Dissertation, Berlin, Universität, 1912.)

Ausgangs- substanz	Sulfierung + mit ' Hg SO ₄ — ohne ' Hg SO ₄	Sulfierungsprodukte	Gehlorto- Anthracinone	Schmelz- punkt	Gehlorte Anthracene	Schmelz- punkt
α -Monochlor- anthracinon	—	α -Monochlor-, C ₁₄ H ₇ O ₂ Cl, β -Monochlor-, C ₁₄ H ₇ O ₂ Cl,	Gehlorte Anthracinone	162—163°	α -Monochlor-, C ₁₄ H ₉ Cl, β -Monochlor-, C ₁₄ H ₉ Cl,	81—82° 215°
	+	1.5-Dichlor-, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₂		204°		1.5-Dichlor-, C ₁₄ H ₆ Cl ₂
		1.8-Dichlor-, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₃		244°		1.8-Dichlor-, C ₁₄ H ₆ Cl ₃
		1.8-Dichlor-, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₃		199°	1.8-Dichlor-, C ₁₄ H ₈ Cl ₂	156°
	—	α -Monochlor- β -sulfosäure, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₁ SO ₃ H	α,β -Dichlor-, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₂	166—168°	α,β -Dichlor-, C ₁₄ H ₈ Cl ₂	130—135°
	+	α -Monochlor- α,β -sulfosäure, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₁ (SO ₃ H) ₂	α,α,α -Trichlor-, C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₃	165—168°	α,x,x -Trichlor-, C ₁₄ H ₄ Cl ₃	133—136°
	—	β -Monochlor- β -sulfosäure, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₁ SO ₃ H	β,β -Dichlor-, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₂	284—285°	β,β -Dichlor-, C ₁₄ H ₈ Cl ₂	216°
	+	β -Monochlor- α -sulfosäure, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₁ SO ₃ H	α,β -Dichlor-, C ₁₄ H ₆ O ₂ Cl ₂	278—280°	α,β -Dichlor-, C ₁₄ H ₈ Cl ₂	155—160°
	—	1.5-Dichlor- β -sulfosäure, C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₂ SO ₃ H	1.5- β -Trichlor-, C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₃	230—233°	1.5- β -Trichlor-, C ₁₄ H ₇ Cl ₃	170—175°
	+	1.5-Dichlor- α,β -disulfosäure, C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₂ (SO ₃ H) ₂	1.5,4,8-Tetrachlor-, C ₁₄ H ₄ O ₂ Cl ₄	233°	1.5,4,8-Tetrachlor-, C ₁₄ H ₆ Cl ₄	275°
	+	1.5-Dichlor- α -sulfosäure, C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₂ SO ₃ H	1.5- α -Trichlor-, C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₃	256°	1.5- α -Trichlor-, C ₁₄ H ₇ Cl ₃	270—275°
	—	1.8-Dichlor- β -sulfosäure, C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₂ SO ₃ H	1.8- β -Trichlor-, C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₃	295—300°	1.8- β -Trichlor-, C ₁₄ H ₇ Cl ₃	185—190°
	+	1.8-Dichlor- α,β -disulfosäure, C ₁₄ H ₄ O ₂ Cl ₂ (SO ₃ H) ₂	1.8,4,5-Tetrachlor-, C ₁₄ H ₄ O ₂ Cl ₄	330—340°	1.8,4,5-Tetrachlor-, C ₁₄ H ₆ Cl ₄	285—286°

Die eintretenden Chloratome nehmen offenbar die vorher von den Sulfurylgruppen besetzten Stellen ein. Für letztere muß man nach den Arbeiten von R. E. Schmidt¹⁾ und von Iljinsky²⁾ annehmen, daß dies beim Sulfurieren unter Quecksilberzusatz α -, ohne Quecksilber β -Stellungen sind. Welche der noch möglichen α - (bezw. β -) Stellungen dabei in Betracht kommen, ist aber noch nicht ermittelt, und so ist also die Stellung der erhaltenen gechlorten Anthrachinone nur bis zu dieser Grenze festgelegt.

Die so erhaltenen gechlorten Anthrachinone wurden mit Zinkstaub und Ammoniak³⁾ zu den entsprechenden gechlorten Anthracenen reduziert. Zur Vervollständigung dieser Gruppe von Verbindungen wurde ebenso auch mit den Ausgangsprodukten (α - und β -Monochlor-, 1.5- und 1.8-Dichlor-anthrachinon) verfahren, deren Anthracenstufe bisher nicht bekannt war.

Die Monochlor-anthracene (α und β) wurden in farblosen, stark fluoreszierenden Blättchen, manchmal auch in Nadeln erhalten. Die höher gechlorten Anthracene krystallisierten sämtlich in bald heller, bald dunkler (1.5) gelb gefärbten Nadeln. Alle Chloranthracene waren leicht löslich in Alkohol und Eisessig und ließen sich leicht sublimieren.

Die auf zwei verschiedene Weisen erhaltenen 1.4:5.8-Tetrachlor-anthrachinone und -anthracene dürften trotz der aus der Tabelle ersichtlichen kleinen Schmelzpunktsverschiedenheiten doch mit einander identisch sein.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

129. M. Scholtz und W. Fraude:

Über die Natur des Picolids und Pyridols und über die Einwirkung von Propionsäure-anhydrid auf α -Picolin.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald; pharmazeut. Abteilung.]
(Eingegangen am 22. März 1913.)

Aus α -Picolin und Essigsäure-anhydrid erhielt M. Scholtz⁴⁾ eine Verbindung der Formel $C_{11}H_{11}O_2N$, die keine basischen Eigenschaften mehr zeigt, also offenbar am Stickstoff acetyliert ist, ein Ketonsauerstoffatom besitzt, sich mit zwei Molekülen aromatischer Aldehyde kondensiert und beim Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung zweier Acetyle in eine sauerstoffreie Base der Formel C_8H_7N übergeht. Die Ver-

¹⁾ B. 37, 66 [1904]. ²⁾ B. 36, 4194 [1903].

³⁾ Liebermann, A. 212, 57. ⁴⁾ B. 45, 734, 1718 [1912].