

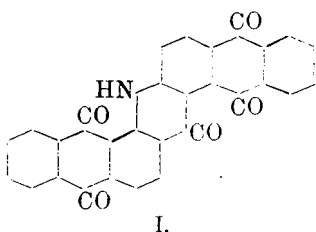
falls sie sich dem Absorptionsmittel gegenüber indifferent verhalten und sich darin nicht lösen. Man hat dann nur die Volumenablesungen so lange fortzusetzen, bis auch B ganz absorbiert ist. In unserem Falle könnte man beispielsweise auch Mischungen von COS, CO₂ und Luft durch eine Behandlung mit Natronlauge ohne Schwierigkeit analysieren.

24. Alfred Schaarschmidt: Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone¹⁾.

[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 3. November 1916.)

In den Monatsh. f. Chem. (35, 755 [1914]) ist vor einiger Zeit eine Arbeit von Alfred Eckert und Ottokar Halla erschienen, in der u. a.



1,2,5,6 - Diphthalyl-acridon nebenstehender Formel (I) beschrieben wird. Die beiden Verfasser kondensieren 1 Mol. 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure mit 1 Mol. 2-Chlor-anthrachinon bei Gegenwart von Natriumacetat und ca. 20% Kupferchlorür (bezogen auf die angewandte Menge Amino-anthrachinon-carbonsäure) in Nitrobenzol und erhalten

dabei einen Körper, dem sie obige Formel 1 zuschreiben. Sie kennzeichnen das Produkt wie folgt: »Die reine Substanz krystallisiert in

¹⁾ In einer vor kurzem in den Berichten (B. 49, 735 [1916]) veröffentlichten Arbeit von F. Ullmann und N. Bincer über die 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure findet sich bei der Vorschrift über die Darstellung des 1-Chlor-2-cyan-anthrachinons unter Fußnote 3 folgende Anmerkung des Hrn. F. Ullmann:

»In einer inzwischen erschienenen Arbeit: »Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone« (A. 405, 103 [1914]) hat Schaarschmidt eine Anzahl Anthrachinon-acridone meist unter Benutzung der von mir angegebenen Methoden hergestellt und dabei vergeblich versucht, das 1-Chlor-anthrachinon-2-nitril in reinem Zustand zu erhalten. Ullmann.«

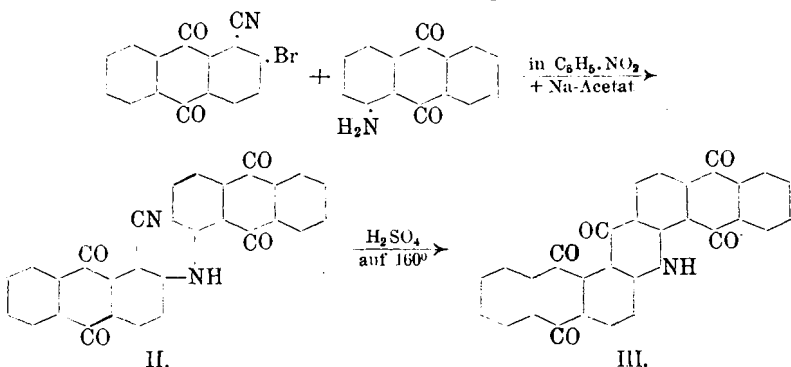
Diese Ausführungen sind durchaus unrichtig und veranlassen mich zu folgenden Feststellungen:

Meine Versuche in der angezogenen Arbeit führten u. a. zu dem Nachweis, daß man 1-Cyan-2-brom-anthrachinon außerordentlich rasch und quantitativ mit Amino-anthrachinonen umsetzen kann durch einfaches Erhitzen beider Komponenten mit einem säurebindenden Mittel

schönen roten Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grüngelber Farbe. In krystallinischem Zustande gibt die Substanz nur schwer eine Küpe. Die durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser erhaltenen amorphen Flocken geben jedoch leicht eine rotgelbe Küpe, die Baumwolle rotgelb ausfärbt. Beim Verhängen geht diese Farbe in ein blautichiges Violett über.« In der Einleitung der Eckert und Hallaschen Arbeit heißt

in Nitro-benzol. Dieser Befund war überraschend, wenn man berücksichtigt, daß bei der Darstellung des einfachen cyanfreien 1,2'-Dianthrachinonylamins aus Halogen-anthrachinon und Amino-anthrachinon (D. R.-P. 162824 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) vielstündiges Kochen, vor allem aber der Zusatz eines Katalysators, wie Kupferchlorür, ebenso nötig ist, wie bei der Darstellung der Anthranilsäure und ihrer Substitutionsprodukte aus *o*-Halogen-benzoesäure und Ammoniak bezw. Aminen. (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, D. R.-P. 145604 [1902]; vergl. a. Ullmann, B. 36, 2382 [1903].)

Die Überführung der *o*-Cyan-diphenylamin-Derivate in die Anthrachinon-acridone verläuft nun ebenso glatt durch einfaches Erhitzen derselben mit konzentrierter Schwefelsäure; vergl. Formel II und III.



Die beiden Reaktionen, Darstellung der *o*-Cyan-diphenylamin-Derivate und Umwandlung in Acridone, stellen eine völlig neue, allgemeiner Anwendung fähige und bequeme Methode zur Darstellung dieser hochmolekularen Ringketone vor. Die neue Methode hat sich mit gleich gutem Erfolge auch auf die Darstellung von Thio-xanthonen übertragen lassen, wie ich in einer Arbeit über Thioäther und Thioxanthone der Anthrachinonreihe gezeigt habe; vergl. A. 409, 59 [1915]. Sie ist erst durch meine Veröffentlichung bekannt geworden.

Dagegen hat Hr. F. Ullmann zwecks Darstellung von Acridonen lediglich die bekannte Methode von Jourdan (B. 18, 1444 [1885]) auf die Anthrachinonreihe übertragen. Auf diese Weise gelangte F. Ullmann jedoch nur zu den einfachen Anthrachinon-acridonen mit einem Anthrachinonrest im

es mit Bezug auf dieses Produkt: »Im D. R.-P. 192436 beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik zwar ein Diphthalyl-acridon, welches aus 2-Methyl-1.2'-dianthrimid durch Schmelzen mit Bleioxyd und Kali entstehen soll. Nun ist aber der Verlauf einer derartigen Kalischmelze keineswegs eindeutig bestimmt, und tatsächlich unterscheiden sich die von uns dargestellten Verbindungen in ihrem

Molekül (D. R.-P. 221853), während die Versuche, die Jourdansche Methode auch auf die Darstellung der nach meiner Methode so leicht zugänglichen hochmolekularen Anthrachinon-acridone mit 2 Anthrachinonresten im Molekül zu übertragen, scheiterten. (Vergl. van der Schalk, Dissertat., Darmstadt 1911, S. 29).

Das Verdienst nun, überhaupt das erste Anthrachinon-acridon dargestellt und dessen Wert für die Küpfenfärberei dargetan zu haben, gebührt der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Vergl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 9, S. 657 und 792. D. R.-P. 192436 (B. A. S. F.).

Eine diesbezügliche Bemerkung von Friedländer in Band 10 der Fortschr. der Teerfarbenfabr., S. 561 (Zeile 1—3): »Anthrachinon-acridone und Thio-xanthone: Die Entdeckung dieser äußerst beständigen Verbindungen und ihre Einführung in die Küpfenfärberei sind das Verdienst von F. Ullmann« ist somit unzutreffend, da ferner auch die ersten Thioxanthone der Anthrachinonreihe nicht von Hrn. F. Ullmann, sondern von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. dargestellt und patentiert worden sind; vergl. D. R.-P. 216840.

Wie Hr. F. Ullmann nach Vorstehendem behaupten kann, ich hätte Anthrachinon-acridone meist unter Benutzung der von ihm angegebenen Methoden dargestellt, ist unerklärlich.

Zur Erledigung der weiteren Behauptung des Hrn. F. Ullmann, ich hätte »vergeblich versucht, das 1-Chlor-2-cyan-anthrachinon in reinem Zustande zu erhalten«, genügt die Feststellung, daß im experimentellen Teil meiner Arbeit das 1-Chlor-2-cyan-anthrachinon überhaupt mit keiner Silbe erwähnt wird.

Dagegen lautet im theoretischen Teil die einzige diesbezügliche Stelle wie folgt: »Das hier verwendete 1-Cyan-2-brom-anthrachinon wurde nach Sandmeyer aus dem 1-Amino-2-brom-anthrachinon hergestellt, das einmal das am leichtesten zugängliche *o*-Amino-halogen-anthrachinon vorstellt und dann wegen der 1-Stellung seiner Aminogruppe die besten Aussichten für einen glatten Ersatz derselben durch Cyan nach Sandmeyer bot, da bekanntlich diese Reaktion in der Anthrachinonreihe nur bei den α -Derivaten gute Ausbeute liefert. Dies wurde auch hier bestätigt, denn bei der Darstellung von 1-Chlor-2-cyan-anthrachinon aus dem 1-Chlor-2-amino-anthrachinon erhielt ich zu geringe Ausbeuten an Nitril, so daß auf Rein-Darstellung dieser Verbindung und Verwendung zu vorliegendem Zwecke vorläufig verzichtet wurde.«

Die Bemerkungen des Hrn. F. Ullmann entbehren also, wie bereits erwähnt, jeder Berechtigung. Schaarschmidt.

Verhalten wesentlich von dem erwähnten Produkt der Badischen Anilin- und Sodafabrik.«

»Wir sind von der 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure ausgegangen und haben diese mit Halogen-anthrachinonen kondensiert. An Stelle der erwarteten 2-Carbonsäure des Dianthrims erhielten wir gleich die durch Wasseraustritt aus derselben entstehenden Acridone in nahezu theoretischer Ausbeute.«

Zum Schlusse ihrer Arbeit haben die Verfasser zum Vergleich das Verfahren des Patentes 192436 (B. A. S. F.) nachgearbeitet und erhielten dabei ein Produkt, »welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rehbraune Schüppchen darstellte. Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, leicht in heißem Chlorbenzol und Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Farbe. Die Substanz hat also ganz andere Eigenschaften, als das oben beschriebene 1,2,5,6-Diphthalyl-acridon, mit dem sie keineswegs identisch ist.«

In dem Patent 192436 (B. A. S. F.) selbst ist das Produkt wie folgt beschrieben: »Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er selbst beim Kochen außerordentlich schwer löslich. In Alkalien ist er vollkommen unlöslich. Mit alkalischen Reduktionsmitteln, z. B. Natriumhydrosulfit und Natronlauge, liefert er eine violette Küpe, aus welcher Baumwolle violett angefärbt wird; die violette Farbe geht an der Luft, beim Waschen oder noch schneller durch Oxydationsmittel, wie z. B. Natriumhypochlorit, in ein Orangefarben über.«

Bereits längere Zeit vor der Veröffentlichung von Eckert und Halla ist durch ein Patent von Schaarschmidt (D. R.-P. 269800) bekannt geworden, daß allgemein die Kondensationsprodukte aus *o*-Halogenitrilen der aromatischen Reihe und Anilinen oder Amino-anthrachinonen beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure äußerst glatt in Acridon-Derivate übergeführt werden können¹⁾. In einer diesbezüglichen Arbeit: »Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone²⁾« wird das Acridon der Formel I dargestellt und wie folgt beschrieben: »Die Lösung in Schwefelsäure ist braungelb. Beim Erwärmen mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine intensiv blauviolette Lösung, die Baumwolle ebenso anfärbt. Beim Waschen und Behandeln mit schwacher Natriumhypochlorit-Lösung erhält man eine feurig rotorange Färbung.«

Demnach ist seine Übereinstimmung mit dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik erhaltenen Acridon zweifellos. Dem von

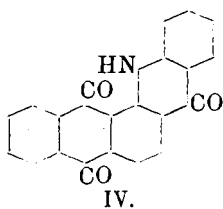
¹⁾ Vergl. a. Fußnote 1 S. 164 der vorliegenden Arbeit. ²⁾ A. 405, 122.

Eckert und Halla erhaltenen Produkt kann daher die Formel I nicht zukommen.

Diese Feststellung erhält in Folgendem noch eine weitere Stütze: In der bereits erwähnten Arbeit von Schaarschmidt heißt es auf Seite 100: »Versucht man nun, die *o*-Halogen-carbonsäuren der Anthrachinonreihe mit Amino-anthrachinonen zu kondensieren, um auf diese Weise zu Dianthrachinon-acridonen zu gelangen (Formel I), so findet man, daß sich der größte Teil der Carbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt, und man erhält als Hauptprodukt die bekannten Dianthrachinonylamine.« Diese Beobachtung wurde an der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure bei der Kondensation mit 2-Amino-anthrachinon gemacht. Die 2-Brom-anthrachinon-1-carbonsäure zeigt das gleiche Verhalten, denn die Versuche von Ullmann und van der Schalk¹⁾ zur Darstellung des Dianthrachinons der Formel I nach der Jourdanschen Methode scheiterten ebenfalls an der Neigung der 2-Brom-anthrachinon-1-carbonsäure zur Abspaltung von Kohlensäure bei der Kondensation mit 1-Amino-anthrachinon. Die Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik, D.R.-P. 268219, bestätigt diese Befunde und fügt mit Bezug auf die Halogen-anthrachinon-carbonsäuren hinzu: »ganz ähnlich verhalten sich die Amino-anthrachinon-carbonsäuren.«

Ob in dem von Eckert und Halla erhaltenen Produkt 1.2'-Dianthrachinonylamin vorliegt, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden, da nach den Angaben der beiden Autoren das erhaltene Kondensationsprodukt eine blaustichig violette Färbung liefert, im Gegensatz zu dem, wie erwähnt, nur orange färbenden 1.2'-Dianthrachinonylamin.

Jedenfalls sind auch die Färbeeigenschaften des Eckert- und Halla schen Produktes mit den Erfahrungen, die man in dieser Beziehung bei den Anthrachinon-Küpenfarbstoffen gemacht hat, nicht in Übereinstimmung zu bringen. Das Eckert- und Hallasche Produkt färbt, wie erwähnt, aus rotgelber Küpe rotgelb auf Baumwolle und liefert beim Verhängen ein blaustichiges Violett. Das



einfachste Anthrachinon-acridon (IV.) ist ein aus violettblauer Küpe rot färbender Küpenfarbstoff. Führt man Halogen in das Molekül ein, so tritt eine, wenn auch geringe, Aufhellung ein. Stärkere Aufhellung findet statt bei Angliederung eines Phthaloylrestes, und das letztere ist der Fall bei dem Acridon der Formel I, welches aus blauvioletter Küpe die Faser

¹⁾ Vergl. van der Schalk, Dissertat., Darmstadt 1911, S. 29.

zunächst ebenso anfärbt; an der Luft geht dann dieses Blauviolett in Rotorange über. Die sowohl von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als auch von Schaarschmidt erhaltenen Befunde stimmen also in bester Weise mit den theoretischen Erwartungen überein.

25. Alfred Stock: Zur Nomenklatur der Siliciumverbindungen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 3. November 1916.)

Die Durchführung der kürzlich¹⁾ von mir vorgeschlagenen Nomenklatur macht bei der Mehrzahl der bekannten Siliciumverbindungen keine Schwierigkeiten. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich unter Zugrundelegung der Wasserstoffverbindungen, der »Silane«, nach den Nomenklatur-Regeln der organischen Chemie leicht benennen.

Eine besondere Behandlung beanspruchen nur diejenigen Verbindungen, welche die Gruppe Si.O.Si enthalten. Das Silicium neigt, wie in der folgenden Abhandlung ausführlicher dargelegt wird, ganz besonders zur Bildung von Ketten, deren Glieder abwechselnd aus Silicium- und Sauerstoff-Atomen bestehen. Typische Verbindungen dieser Art sind beispielsweise (R=Alkyl oder Aryl): $[(O)HSi.O.SiH(O)]_x$ (sog. »Silico-ameisensäureanhydrid«), $Cl_3Si.O.SiCl_3$, $R_3Si.O.SiR_3$, $(OR)_3Si.O.Si(OR)_3$, $(O)RSi.O.SiR(O)$, $(OH)R_2Si.O.SiR_2.O.SiR_2(OH)$, $R_2Si.O.SiR_2.O.SiR_2$,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{---O---} \end{array}$

$R_2Si.O.Si(R_2).O.Si(R_2).O.Si(R_2)$ und schließlich auch die Polysilicesäuren und die Polysilicate.

Hier ebenfalls die organische Nomenklatur zu übernehmen und bei der Bindung Si.O.Si von »Äthern« zu sprechen, ist wegen der Unähnlichkeit zwischen diesen Siliciumverbindungen und den Äthern nicht angebracht, wie schon z. B. Kipping²⁾ betonte. Man befaßt sich bisher, indem man derartige Verbindungen als »Oxyde« oder »Anhydride« von Säuren, Diolen usw. bezeichnete.

Eine rationellere Nomenklatur bekommt man auch in diesem Falle durch Zurückgehen auf (bisher nicht bekannte) wasserstoffhaltige Stammformen, $H_3Si.O.SiH_3$, $H_2Si.O.SiH_2$ usw., als deren Substitutionsprodukte die oben angeführten Verbindungen angesehen und

¹⁾ B. 49, 108 [1916].

²⁾ Soc. 91, 726 [1907].