

Ich möchte hier jedoch nur noch betonen, daß Hr. Skraup mit den zwar zitierten Arbeiten von v. Möllendorff¹⁾ ganz in der gleichen Weise verfährt, obwohl v. Möllendorff kurz nach mir und 2 Jahre vor Hrn. Skraup bewiesen hatte, daß physiko-chemische Gesetze der Vitalfärbung zugrunde liegen.

Mit wenigen Worten — wenn überhaupt — werden alle diese Arbeiten abgetan, so daß es den Anschein bei dem Leser der Arbeit des Hrn. Skraup gewinnen muß, als habe Skraup als erster das entdeckt, was von mir und kurz darauf von v. Möllendorff schon Jahre vor Skraup veröffentlicht worden ist.

Ein weiterer Irrtum von Hrn. Skraup ist es, zu glauben, daß Farbstoff-Quecksilber-Verbindungen noch nicht untersucht seien. Bei aufmerksamer Durchsicht der Literatur wird er eine ganze Reihe solcher Arbeiten finden. Da ich mich mit ähnlichen Versuchen, wie aus meiner Arbeit mit Briege²⁾ teilweise hervorgehe, vor Kriegsbeginn beschäftigte, halte ich es nicht für unmöglich, daß meine weiteren Veröffentlichungen mit denen von Hrn. Skraup kollidieren werden. Insbesondere scheint mir dies im Gebiet »Zur Theorie der Indikatoren« der Fall.

Kolberg, 28. Januar 1917, Reserve-Lazarett.

65. Fritz Ullmann: Bemerkungen zur Arbeit des Hrn. A. Schaarschmidt »Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone«.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 25. Januar 1917.)

In dem letzten Hefte der Berichte (50, 164 [1917]) erschien eine Mitteilung des Hrn. Schaarschmidt über obiges Thema. Eine mich betreffende, umfangreiche Fußnote zwingt mich zur folgenden Erwiderung. Vor dem Erscheinen der Arbeit³⁾ des Hrn. Schaarschmidt kamen für die Herstellung »cyclischer Ketone« (Anthracinon-acridone und Thioxanthone) folgende, allgemeiner Anwendung fähige Methoden⁴⁾ in Betracht.

¹⁾ Deutsche med. Wochenschr. 1914, 1839. Anat. Hefte (Merkel-Bonnet) 1915, 53.

²⁾ J. pr., Neue Folge 89, 97 [1914]. ³⁾ A. 405, 103 [1914].

⁴⁾ Im D. R.-P. 192436 beschrieb die Badische Anilin- und Soda-Fabrik die Herstellung von Di-anthrachinonyl-acridon durch Schmelzen von 2-Methyl-1,2'-dianthrimid mit Bleioxyd und Kali.

I. Die Gewinnung von Anthrachinon-acridonen¹⁾ aus Anthrachinon-anthraniolsäuren durch Abspaltung von Wasser mittels konzentrierter Schwefelsäure oder anderer Kondensationsmittel.

II. Die Gewinnung der gleichen und ähnlicher Anthrachinon-acridone²⁾ aus den isomeren 1-Arylamino-anthrachinon-2-carbonsäuren³⁾ mittels der unter I angegebenen Kondensationsmethoden.

Ferner muß noch Erwähnung finden, daß die Herstellung von Anthrachinon-carbonsäuren⁴⁾ aus den entsprechenden Amino-anthrachinonen, durch Überführung ihrer Diazoniumverbindungen in die Nitrile und deren Verseifung mit Schwefelsäure (Sandmeyersche Reaktion), gleichfalls bekannt war.

Hr. Schaaerschmidt behandelt nun, an Stelle der in I und II erwähnten Carbonsäuren, die entsprechenden Nitrile mit Schwefelsäure, wobei nicht nur Verseifung, sondern auch sofort Kondensation eintritt. Diese Kondensation war, nach dem bereits bekannten Reaktionsverlauf von I und II zu erwarten und eine anderweitige, etwa nach dem D. R.-P. 126444 (Acridinbildung) so gut wie ausgeschlossen.

Hr. Schaaerschmidt legt nun weiter besondere Wert darauf, daß seine Versuche zu dem Nachweis führten, daß man 1-Cyan-2-brom-anthrachinon außerordentlich rasch und quantitativ mit Amino-anthrachinonen umsetzen kann durch einfaches Erhitzen beider Komponenten in Nitrobenzol mit einem säurebindenden Mittel, aber ohne Katalysator, wie z. B. Kupferchlorür.

Diese Angaben sind, wie ich wiederholt festgestellt habe, nicht zutreffend. Bei Verwendung von kupferfreiem 1-Cyan-2-brom-anthrachinon⁵⁾ findet nämlich, unter genauer Innehaltung der von Schaaerschmidt⁶⁾ angegebenen Bedingungen, nur eine äußerst geringe Kondensation mit 1-Amino-anthrachinon statt. Das erhaltene Produkt sintert bei 240°, ist bei 275° vollständig geschmolzen und besteht der

¹⁾ F. Ullmann und M. Sone, P. Ochsner und G. Billig, B. 43, 537 [1910]; A. 380, 338; 381, 120 [1911].

²⁾ D. R.-P. 237234 und Zusätze der B. A. S. F.

³⁾ Die Herstellung dieser Säuren aus 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäuren und aromatischen Aminen beschreibt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in ihrem D. R.-P. 247411 und Zusätze; die Herstellung mittels Aminen der Anthrachinonreihe ist durch das D. R.-P. 268129 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Cie. geschützt.

⁴⁾ F. Ullmann und W. van der Schalk, B. 44, 129 [1911]; A. 388, 199 [1912].

⁵⁾ Es wurde das nach den Angaben von F. Ullmann und W. van der Schalk, A. 388, 206 [1912], gewonnene, aus Nitrobenzol umkristallisierte Rohprodukt benutzt.

⁶⁾ A. 405, 116 [1914].

Hauptsache nach aus unveränderten Ausgangsmaterialien. Seine Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist nicht blau, sondern braungelb. Fügt man aber zu dem gleichen Ansatz eine geringe Menge von Kupferacetat hinzu, so findet reichliche Abspaltung von Bromwasserstoff statt, und es scheidet sich 1-Cyan-2.1'-dianthrachinonylamin aus, welches sich blau in Schwefelsäure löst.

Die Kondensation erfolgt also nur bei Gegenwart eines Katalysators, genau wie im D. R.-P. 162824¹⁾ der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. Da das 1-Cyan-2-brom-anthrachinon von Schaarschmidt, vermutlich von der Darstellung her, noch Kupfer enthielt, so lassen sich ohne weiteres seine angegebenen Ausbeuten hierdurch erklären.

Die zur Ausführung derartiger katalytischer Reaktionen nötigen Kupfermengen sind gering. Um 1.6 g o-Chlor-benzoësäure in Anthranilsäure überzuführen, genügen, wie ich s. Z. festgestellt²⁾ habe, 0.000008 g Cu. Zur raschen Durchführung von ähnlichen Kondensationen in der Anthrachinonreihe dürften aber wohl größere Kupfermengen nötig sein.

Anthrachinon-thioxanthone³⁾. In meinem D. R.-P. 238983 habe ich zuerst die Herstellung von reinem Anthrachinon-2.1-thioxanthon angegeben und nachgewiesen, daß das im D. R.-P. 216480 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. beschriebene Produkt kein Anthrachinon-thioxanthon war. Des weiteren wurde von mir zuerst beobachtet, daß die Anthrachinon-thioxanthone Kupferfarbstoffe⁴⁾ sind.

Meine Bemerkung über die Arbeit des Hrn. Schaarschmidt, »daß er eine Anzahl von Anthrachinon-acridonen meist unter Benutzung der von mir angegebenen Methoden hergestellt und dabei vergeblich versucht hat, das 1-Chlor-anthrachinon-2-nitril⁵⁾ in reinem Zustande zu erhalten«, halte ich aufrecht; aus dem Vorstehenden ergibt sich zudem, daß die Arbeit unrichtige Angaben und unzutreffende Vorschriften enthält.

¹⁾ Darstellung des Dianthrachinonylimins durch Einwirkung von Halogen-anthrachinonen auf Amino-anthrachinone bei Gegenwart von Metallsalzen, z. B. Kupferchlorid.

²⁾ A. 355, 316 [1907].

³⁾ S. a. F. Ullmann und W. Knecht, B. 43, 539 [1910]; 44, 3125 [1911].

⁴⁾ Engl. P. 3048 [1909]; s. a. B. 43, 539 [1910].

⁵⁾ B. 49, 735 [1916]. An dieser Tatsache ändert auch Hr. Schaarschmidt nichts durch seine höchst sonderbare Gegenüberstellung des theoretischen und experimentellen Teiles seiner Arbeit.