

konz. Salpetersäure, 70-proz. Überchlorsäure. Die Azyliumsalze fallen sofort in krystallinischer Form. Das Perchlorat haben wir in besonders schönen Krystallen aus Dioxan-Lösung gefällt und analysiert.

Benzoyl-Py-m-xylyl-peri-pyrrolino-anthranol-azylium-perchlorat.

Man versetzt die rote Lösung von 0.1 g Benzoylkörper in 5 ccm Dioxan mit 1 oder 2 Tropfen 70-proz. Überchlorsäure. Die Lösung wird sofort blan und scheidet das Perchlorat in 3—4 Stdn. in schönen, dunkelblauen, z. T. wimper-artig gebogenen Nadeln aus. 0.0657 g Sbst.: 0.0183 g AgCl¹⁵⁾. — C₃₀H₂₂O₂N.HClO₄. Ber. Cl 6.89. Gef. Cl 6.71.

Der Gesellschaft von Förderern und Freunden der Techn. Hochschule Dresden danken wir für die Stiftung wertvoller instrumenteller Hilfsmittel, die unserer Arbeit zugute gekommen sind.

299. Alfred Eckert: Oxydationen im Licht.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landw. Fachabteil. d. Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 20. Juni 1927.)

In diesen „Berichten“¹⁾ wurde beschrieben, daß eine Lösung von anthrachinon-2-sulfonsaurem Natrium in verd. Salzsäure im Licht Chlor entwickelt und dabei nach und nach in 2-Chlor-anthrachinon übergeht. Ähnliche Beobachtungen konnten auch mit der Anthrachinon-1-sulfonsäure angestellt werden.

Geht man von durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigtem anthrachinon-1-sulfonsaurem Kalium aus und belichtet eine Lösung desselben in Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, so entwickelt eine solche Lösung ebenfalls sehr rasch Chlor, das durch den Geruch oder durch die Bläuung von Jodkalium-Stärke-Papier sehr leicht nachgewiesen werden kann. Die ursprünglich klare Lösung scheidet einen gelb gefärbten Niederschlag aus, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig als reines 1-Chlor-anthrachinon erwies. Schmp. 162⁰, der Misch-Schmp. ergab keine Depression.

Des weiteren wurde auch das Verhalten einiger Anthrachinon-disulfonsäuren und Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren untersucht. Es konnte konstatiert werden, daß alle Lösungen der untersuchten anthrachinon-sulfonsauren Salze in verd. Salzsäure im Licht Chlor entwickeln, und daß das entstehende Chlor auf die Sulfonsäuren in der Weise einwirkt, daß die Sulfongruppe abgespalten und durch Chlor ersetzt wird.

Belichtet man zum Beispiel eine Lösung von anthrachinon-1.8-disulfonsaurem Kalium, so wird die ursprünglich in der Hitze klare Lösung sehr bald trüb, und nach und nach scheidet sich ein dicker, gelber Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Eisessig bei 202⁰ schmilzt und mit dem auf andere Weise bereiteten 1.8-Dichlor-anthrachinon keine Depression des Schmp. ergibt.

Bei den anderen untersuchten Disulfonsäuren des Anthrachinons wird auf die angegebene Weise nur eine Sulfongruppe durch Chlor ersetzt. Es

¹⁵⁾ bestimmt nach K. A. Hofmann, B. 43, 1080 [1910].

¹⁾ B. 58, 318 [1925].

wurde daher in den wäßrigen Laugen vom 1.8-Dichlor-anthrachinon nach einer 1-Chlor-anthrachinon-8-sulfonsäure gesucht, doch konnte eine solche nicht gefunden werden.

Belichtet man eine Lösung von anthrachinon-1.5-disulfonsaurem Kalium, so ändert sich auch diese Substanz recht bald. An Stelle der feinen, kleinen Krystalle des anthrachinon-1.5-disulfonsauren Kaliums treten kompaktere Krystallnadeln der neuen Substanz, die nach und nach als ausschließliches Reaktionsprodukt vorhanden ist. Das neue Salz ist in heißem Wasser recht gut löslich, fällt aber in der Kälte fast vollständig wieder aus. Die Analyse lieferte auf 1-chlor-anthrachinon-5-sulfonsaures Kalium stimmende Werte.

0.2282 g Sbst.: 0.0533 g K_2SO_4 . — 0.1947 g Sbst.: 0.0763 g AgCl.

$C_{14}H_6O_5ClSK$. Ber. K 10.84, Cl 9.83. Gef. K 10.48, Cl 9.69.

Dieses 1-chlor-anthrachinon-5-sulfonsaure Kalium hat kürzlich auch Fierz-David²⁾ beschrieben und als Produkt der gemäßigten Einwirkung von Chlor auf anthrachinon-1.5-disulfonsaures Kalium erhalten. Es muß noch bemerkt werden, daß sich bei der Photo-Chlorierung so gut wie kein 1.5-Dichlor-anthrachinon gebildet hat.

Reines anthrachinon-2.6-disulfonsaures Natrium, das bekanntlich in Wasser sehr leicht löslich ist, scheidet bei der Belichtung in verd. Salzsäure schon nach kurzer Zeit eine in Wasser nur sehr schwer lösliche Substanz aus. Belichtet man so lange weiter, bis keine Vermehrung dieser ausgeschiedenen Substanz mehr stattfindet, so läßt sich die Substanz nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus viel Wasser leicht reinigen. Dabei bleibt eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen Stoffes zurück, der sich durch Schmp. und Misch-Schmp. als 2.6-Dichlor-anthrachinon zu erkennen gab. Die wasser-lösliche Substanz erwies sich als 2-chlor-anthrachinon-6-sulfonsaures Natrium. Dieses in Wasser schwer lösliche Salz ist ebenfalls von Fierz auf anderem Wege dargestellt und beschrieben worden³⁾.

0.1677 g Sbst.: 0.0707 g AgCl. — $C_{14}H_6O_5ClSNa$. Ber. Cl 10.29. Gef. Cl 10.43.

Etwas eigenartig verhält sich die Anthrachinon-2.7-disulfonsäure. Auch diese Substanz reagiert im Licht. Man erhält hier ausschließlich wasser-lösliche Stoffe, also Chlor-anthrachinon-sulfonsäuren. Es ließen sich aber zwei solche Chlor-anthrachinon-sulfonsäuren durch ihre verschiedene Löslichkeit aus dem Reaktionsprodukt isolieren. Die eine Substanz, die in Wasser sehr schwer löslich ist, entspricht der 2-Chlor-anthrachinon-7-sulfonsäure von Fierz⁴⁾. In geringerer Menge wurde aber auch ein in Wasser viel leichter lösliches Produkt erhalten, das bei der Analyse ebenfalls Zahlen lieferte, die auf eine Chlor-anthrachinon-sulfonsäure deuteten.

0.1600 g schwerer löslich. Na-Salz: 0.0646 g AgCl.

$C_{14}H_6O_5ClSNa$. Ber. Cl 10.29. Gef. Cl 10.00.

0.1517 g leichter löslich. Na-Salz: 0.0641 g AgCl. — Gef. Cl 10.4.

2.7-Dichlor-anthrachinon hatte sich bei der Belichtung nicht gebildet. Dieser Fall wird noch weiter studiert werden.

²⁾ Helv. chim. Acta **10**, 209 [1927].

³⁾ Helv. chim. Acta **10**, 225 [1927].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **10**, 226 [1927].

Von den Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren wurden untersucht die 1-Nitro-anthrachinon-5-sulfonsäure, die 1-Nitro-anthrachinon-8-sulfonsäure und die 1-Nitro-anthrachinon-6-sulfonsäure. Alle diese Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren reagieren viel schwerer als die beschriebenen Disulfonsäuren. Es ließen sich aber in allen Fällen die entsprechenden Nitro-chlor-anthrachinone, allerdings in sehr geringer Ausbeute, isolieren. Das 1-Nitro-5-chlor-anthrachinon schmilzt⁵⁾ bei 314°, das 1-Nitro-8-chlor-anthrachinon bei 263° und das bisher unbekannte, erst in jüngster Zeit von Fierz⁶⁾ dargestellte 1-Nitro-6-chlor-anthrachinon bei 274°.

0.2427 g 1-Nitro-6-chlor-anthrachinon: 0.1240 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4NCl$. Ber. Cl 12.33. Gef. Cl 12.27.

Im Anschluß daran wurde auch die Einwirkung von Anthrachinon-sulfonsäuren auf wäßrige Bromwasserstoffsäure im Licht untersucht. Es konnte auch hier konstatiert werden, daß recht bald Oxydation eintrat. Die Lösung färbte sich durch freies Brom gelb, eine Bildung von Brom-anthrachinonen trat aber weder bei Verwendung von 1-anthrachinon-sulfonsauren Salzen noch bei Anwendung von 2-anthrachinon-sulfonsauren Salzen ein.

300. Alfred Eckert und Josef Hampel: Neue Darstellungsweise für 1.1'-Dianthrachinonyl-Derivate.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landw. Fachabteil. d. Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 20. Juni 1927.)

Dianthrachinonyl-Derivate sind bisher auf verschiedene Weise zugänglich gemacht worden: So erhält man sie durch Erhitzen der Halogenverbindungen des Anthrachinons mit Kupferpulver¹⁾ oder durch Erhitzen der Diazoverbindungen des Anthrachinons mit Kupfer oder Kupferverbindungen²⁾, dann weiter durch Oxydation von Oxy-anthrachinonen³⁾ und endlich auf rein synthetischem Wege aus den entsprechenden Benzoyl-benzoesäuren⁴⁾. Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden zu dem Zweck unternommen, ein Tetraoxy-1.1'-dianthrachinonyl mit Alizarin-Stellung der Hydroxylgruppen zu gewinnen. Die Herstellung einer solchen Substanz wurde schon früher einmal von Seer⁵⁾ versucht, doch erhielt dieser Forscher nur einen Dimethyläther des gewünschten Produktes, den er nicht verseifen konnte.

Zunächst wurde zur Gewinnung des genannten Stoffes, der kurz als „Dializarin“ bezeichnet sei, versucht, vom 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl, dessen Herstellung uns Scholl gelehrt hat, auszugehen. Dieser Stoff läßt sich ziemlich leicht bromieren und so in ein Dibrom-Substitutionsprodukt überführen. Dieses Dibrom-Derivat ließ sich auch synthetisch aus

⁵⁾ B. 52, 556 [1919]. ⁶⁾ Helv. chim. Acta 10, 214 [1927].

¹⁾ Scholl und Holdermann, B. 44, 1088 [1911]. — Ullmann, B. 45, 687 [1912].

²⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 184495, 215006.

³⁾ Scholl, B. 52, 1829, 2254 [1919].

⁴⁾ Scholl, Neovius, B. 44, 1075 [1911].

⁵⁾ Ch. Seer, Monatsh. Chem. 43, 631 [1913].