

Krystallaggregate, saugt sie ab, wäscht mit Wasser und krystallisiert aus heißem Wasser um. Man trocknet im Vakuum-Exsiccator. Die Verbindung schmilzt bei 138–139° (unscharf).

3.872 mg Sbst.: 0.4116 ccm N (19°, 741 mm). — 3.984 mg Sbst.: 0.4263 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{12}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 11.87. Gef. N 12.12, 12.20.

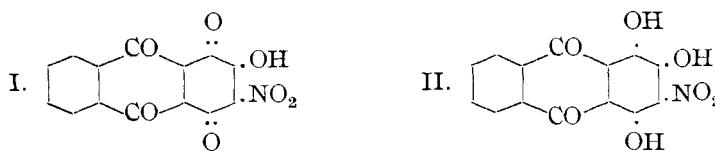
0.2951 g Sbst. ($m/20$) werden zu 25 ccm in 12.5 ccm 1-n. Salzsäure und destilliertem Wasser aufgelöst. $c = 1.1804$; $l = 2$; $t = 20^\circ$; $\alpha_D = -1.02^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -43.2^\circ$. — 0.2951 g Sbst. ($m/20$) werden in 3-n. Salzsäure zu 25 ccm aufgelöst. $c = 1.1804$; $l = 2$; $t = 20^\circ$; $\alpha_D = -1.15^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -48.2^\circ$.

Riga, 20. April 1929.

300. Robert E. Schmidt, Berthold Stein und Curt Bamberger: Über Di- und Trichinone der Anthracen-Reihe (Bemerkung zur Arbeit von G. Heller und Mitarbeitern, B. 62, 928 [1929]).

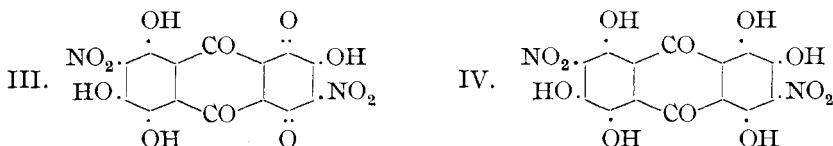
(Eingegangen am 5. Juni 1929.)

Die Veröffentlichung von Gustav Heller, Erhard Mertz und Alfred Siller¹⁾ erfordert eine grundsätzliche Richtigstellung. Das sog. Pseudo-nitropurpurin von Brasch²⁾ ist nicht, wie die Verfasser angeben, eine „Chinon-nitronsäure“, sondern gehört zu der Klasse der von dem einen von uns zuerst im Dtsch. Reichs-Pat. 66153 vom 21. Februar 1891 charakterisierten „Anthradichinone“, welche später von Dimroth³⁾ näher untersucht worden sind. Das Verhalten des Pseudo-nitropurpurins entspricht der Formel I. Durch schwache Reduktionsmittel, welche die Nitrogruppe



nicht angreifen, wie schweflige Säure oder Hydrochinon, geht es unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen glatt in Nitropurpurin (II) über; umgekehrt wird letzteres durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder Braumstein, ebenso glatt in das sog. „Pseudo-nitropurpurin“ zurückverwandelt.

Genau so ist die 1.2.5.6 - Tetraoxy - anthrachinon-4.3, 8.7-di-[chinon-nitronsäure] von G. Heller das Chinon des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons, also das Anthradichinon der Formel III, welches



¹⁾ B. 62, 928 [1929].

²⁾ B. 24, 1615 [1891].

³⁾ A. 411, 345 [1916]; B. 54, 3050 [1921].

durch gelinde Reduktionsmittel unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in das 3.7-Dinitro-1.2.4.5.6.8-hexaoxy-anthrachinon (IV) übergeht. Durch Oxydation wird letzteres wieder in das Anthradichinon (III) zurückverwandelt, wobei ein Atom Sauerstoff verbraucht wird. Die für die Reduktion bzw. Oxydation benötigten Mengen Wasserstoff bzw. Sauerstoff haben wir quantitativ ermittelt und dabei gut stimmende Werte erhalten. Die bloße Elementar-Analyse ist nicht entscheidend, um festzustellen, ob ein Chinon oder Hydrochinon vorliegt, worauf schon Dimroth⁴⁾ hingewiesen hat.

Was G. Heller und seine Mitarbeiter als Umlagerung bzw. Isomerisierung ansehen, ist tatsächlich eine Reduktion bzw. Oxydation. Wenn die Verfasser das Dinitro-hexaoxy-anthrachinon durch Salpetersäure in Eisessig zur Di-[chinon-nitronsäure] „isomerisieren“, so ist der Vorgang in Wirklichkeit der, daß das Dinitro-hexaoxy-anthrachinon durch die Salpetersäure zum Anthradichinon oxydiert wird. Auch die Umwandlung in alkalischer Lösung ist eine Oxydation zum Anthradichinon, welche durch den Sauerstoff der Luft bewirkt wird. Daß gewisse Polyoxy-anthrachinone in ätzalkalischer Lösung durch Luft außerordentlich leicht zu den entsprechenden Anthradichinonen oxydiert werden, die sich als schwer lösliche Alkalosalze abscheiden, ist bereits im Dtsch. Reichs-Pat. 66153 beschrieben. Auch Dimroth und Hilcken⁵⁾ haben später diese Methode zur Herstellung von Anthradichinonen benutzt. Genau so verhalten sich die Nitro-Derivate dieser Polyoxy-anthrachinone.

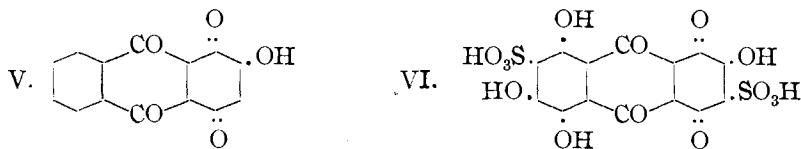
Die Umlagerung der vermeintlichen „Chinon-nitronsäure“ in das Nitro-oxy-anthrachinon durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder durch Erhitzen mit Alkohol ist nichts anderes als die Reduktion des Nitro-anthrachinons zu dem entsprechenden Nitro-oxy-anthrachinon. Auch die Umlagerung der „Nitronsäure“ in das Nitro-oxy-anthrachinon durch Wasser oder verd. Schwefelsäure ist tatsächlich eine Reduktion des Nitro-anthrachinons zum entsprechenden Nitro-oxy-anthrachinon, wobei die Reduktion auf Kosten eines Teils der Substanz, welche dabei weitgehend aufoxydiert wird, erfolgt. Schon O. Dimroth⁴⁾ hat gezeigt, daß das Chinizarinchinon, wohl das unbeständigste der bisher isolierten Anthradichinone, durch Wasser oder verd. Säuren außerordentlich schnell in Chinizarin verwandelt wird, und daß dabei Phthalsäure entsteht. Man hat es also mit einer „Autoreduktion“ zu tun. Genau so verhalten sich alle bisher untersuchten Anthradichinone. Beim Übergang des sog. Pseudo-nitropurpurins in Nitro-purpurin durch Einwirkung von Wasser oder verd. Säuren findet ebenfalls eine derartige Selbstreduktion unter Bildung von Phthalsäure statt. Selbstverständlich ist mit dieser „Autoreduktion“, wobei ein Teil des Anthracinon-Moleküls abgebaut wird, ein Substanzverlust verbunden, so daß man hierbei erheblich weniger Ausbeute an Oxy-anthrachinonen bzw. Nitro-oxy-anthrachinonen erhält, als bei der Reduktion mit einem Reduktionsmittel. Besonders stark ist dieser Verlust bei der Selbstreduktion des Chinons des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons.

Daß letzteres eine für ein Anthradichinon bemerkenswerte Beständigkeit besitzt und sogar aus Eisessig umkristallisiert werden kann, ist nicht überraschend und entspricht der in der Anthracinon-Reihe beobachteten Gesetzmäßigkeit, daß Anthradichinone, welche sich von höher hydroxylierten

⁴⁾ A. 411, 347 [1916].

⁵⁾ B. 54, 3060 [1921].

Oxy-anthrachinonen ableiten, um so beständiger sind, je mehr Hydroxylgruppen vorhanden sind⁶⁾. Ferner wird die Beständigkeit der Anthradichinone erhöht durch negative Gruppen⁷⁾. Das Chinon des 3-Nitro-purpurins (Pseudo-nitropurpurin) (I) ist beständiger als das Chinon des Purpurins (V).



Beim Chinon des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons addiert sich nun die Wirkung mehrerer Hydroxylgruppen und zweier Nitrogruppen, so daß die relativ große Beständigkeit dieses Anthradichinons nicht überraschend ist. Sie hat ihr Analogon im Chinon der Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure (VI), das man als Dikaliumsalz, durch Oxydation von Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure in wäßriger Lösung mit Salpetersäure bei Gegenwart von Kaliumsulfat, in schönen Krystallen erhalten kann, die im trocknen Zustand jahrelang unverändert haltbar sind.

Auch die Wasser-Löslichkeit des Chinons des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons (der vermeintlichen „Dichinon-nitronsäure“ von G. Heller) ist nicht unerwartet. Im Patent 66153 ist bereits angegeben, daß die Anthradichinone in reinem kaltem Wasser merklich löslich sind, im Gegensatz zu den entsprechenden Polyoxy-anthrachinonen. Auch Chinizarinchinon ist nach Dimroth in Wasser erheblich löslich. Ferner erhöhen Nitrogruppen in β -Stellung die Wasser-Löslichkeit von Oxy-anthrachinonen. 3-Nitropurpurin ist in Wasser merklich löslicher als Purpurin selbst. Beim Chinon des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons summieren sich diese löslich machenden Faktoren, so daß sich die leichte Löslichkeit in Wasser zwanglos erklärt, ohne daß man deshalb zu einer ganz anderen Konstitutionsformel zu greifen braucht.

Das von G. Heller und seinen Mitarbeitern beschriebene Phenyl-hydrazin-Salz der vermeintlichen Chinon-nitronsäure ist in Wirklichkeit das Phenyl-hydrazin-Salz des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons, indem das Phenyl-hydrazin, dessen stark reduzierende Eigenschaften bekannt sind⁸⁾, das Chinon des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons (die „Chinon-nitronsäure“) sofort zum Dinitro-hexaoxy-anthrachinon reduziert.

Nach den obigen Feststellungen könnte es sich erübrigen, auf die gelinde Reduktion der vermeintlichen Chinon-nitronsäure mit Schwefelnatrium einzugehen, wobei G. Heller und Mitarbeiter eine Verbindung erhalten haben, die sie als ein Di-[chinon-oxim] oder als eine Dinitroso-verbindung ansprechen. Beim Nacharbeiten der Vorschrift der Verfasser haben wir gefunden, daß zunächst — wie zu erwarten war — das Anthradichinon zum Dinitro-hexaoxy-anthrachinon reduziert wird. Als wir dann nach 1 Stde. nach Vorschrift aufarbeiteten, erhielten wir aus Pyridin das schön krystallisierte Pyridin-Salz des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons

⁶⁾ Dimroth u. Hilcken, B. 54, 3054 [1921].

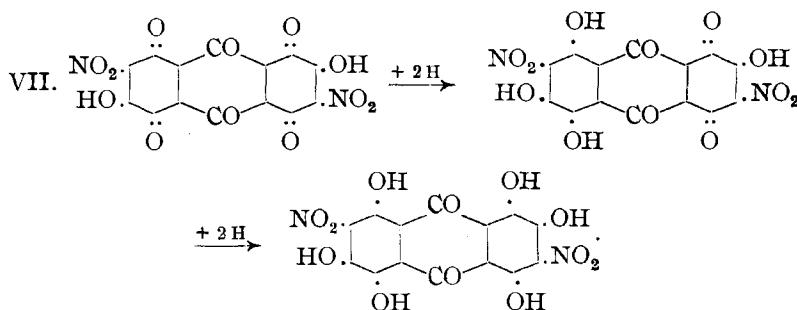
⁷⁾ Dimroth u. Mitarbeiter, B. 53, 486 [1920].

⁸⁾ Rob. E. Schmidt u. Gattermann, B. 29, 2941 [1896].

ohne jede Beimengung. Das rohe Reaktionsprodukt besteht also im wesentlichen aus diesem Körper. Für die angegebenen Analysenzahlen haben wir keine Erklärung.

Die Autoren beschreiben dann noch eine „dritte gelbe Form“, die sie als ein weiteres Isomeres ansehen. Über die Konstitution machen sie keine bestimmten Angaben. Sie bemerken beiläufig, „daß die Gelbfärbung an das Entstehen eines Anthrachinontrichinons erinnert“, wofür eine Erklärung nicht leicht zu geben sei, und ziehen „Oxoniumsalz- oder Komplex-Bildung zwischen Nitronsäuregruppe und den Hydroxylen“ in Betracht.

In der Tat handelt es sich hierbei um das Anthrachinon (VII), das „Dichinon des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons“. Durch Behandeln mit schwachen Reduktionsmitteln wird es über das Dichinon (Chinon des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons) hinweg in das Dinitro-hexaoxy-anthrachinon verwandelt, wobei 4 Wasserstoffatome aufgenommen werden, was ebenfalls titrimetrisch festgestellt wurde:



Als Trichinon ist die Verbindung naturgemäß recht unbeständig und neigt sehr zur Selbstreduktion. Die violette Lösung, welche beim Zusammenbringen mit Wasser entsteht, enthält zweifelsohne das durch Selbstreduktion entstandene Dichinon. Die Eigenschaften entsprechen durchaus denen der längst bekannten Trichinone⁹⁾. Das Trichinon aus Dinitro-hexaoxy-anthrachinon explodiert durch rasches Erhitzen oder durch Schlag heftig, so daß beim Handhaben des Körpers immerhin Vorsicht geboten ist.

Wie schon erwähnt, ist die von G. Heller und seinen Mitarbeitern beschriebene „Umlagerung“ des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons in die „Chinon-nitronsäure“ durch Salpetersäure in Wirklichkeit eine Oxydation durch die Salpetersäure zum Anthrachinon. Diese Oxydation kann auch in konzentrierter Schwefelsäure durch Mangansuperoxyd bewerkstelligt werden. Das Ende der Oxydation bzw. das Verschwinden der letzten Spuren des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons kann mit großer Schärfe spektroskopisch festgestellt werden, und aus der Menge des verbrauchten Braunsteins ergibt sich mit genügender Genauigkeit, daß in der Tat ein Atom Sauerstoff nötig ist.

Zum Schluß möchten wir noch darauf hinweisen, daß, wie G. Heller und seine Mitarbeiter ganz richtig bemerken, in dem Dtsch. Reichs-Pat. 70782 die von ihnen als „Chinon-nitronsäure“ angesprochene Verbindung bereits beschrieben ist. In diesem Patent ist aber auch schon mitgeteilt, daß der Körper und die dort beschriebenen analogen Verbindungen zur

⁹⁾ siehe Fußnote 6.

Klasse der Anthradichinone gehören. Hätten die Autoren dieser positiven Angabe die nötige Beachtung geschenkt und, falls sie ihnen zweifelhaft erschien, experimentell nachgeprüft, wäre ihnen wahrscheinlich das Mißgeschick erspart geblieben, Reduktions- und Oxydationsprozesse als Um-lagerungen zu deuten und chemisch ganz verschiedene Körper als Isomere zu bezeichnen.

An dieser Stelle möchten wir auch gegen das von den Verfassern für die Hydroxylierung von Anthrachinon-Derivaten mittels stark rauchender Schwefelsäure (sog. Bohn-Schmidtsche Reaktion) geprägte Schlagwort „oxydierende Sulfurierung“ Verwahrung einlegen. Von einer Sulfurierung kann nicht im mindesten die Rede sein. Über den inneren Mechanismus dieser wissenschaftlich und technisch gleich bedeutsamen Reaktion werden wir demnächst auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen Näheres mitteilen.

Beschreibung der Versuche.

Bestimmung des Oxydationswertes des Di- und Trichinons aus Dinitro-hexaoxy-anthrachinon (in Gemeinschaft mit Dr. Danziger).

Die Bestimmung erfolgte nach der Methode von Sörensen und Lindström-Lang¹⁰⁾.

A. Eine Lösung von Hydrochinon in 2-proz. Schwefelsäure wird mit überschüssiger $n/10$ -Jod-Lösung versetzt und mit Bicarbonat schwach alkalisch gemacht. Dabei wird das Hydrochinon zu Chinon oxydiert. Das überschüssige Jod wird nach einiger Zeit mit $n/10$ -Thiosulfat-Lösung zurücktitriert.

B. Eine abgewogene Menge des Di- oder Trichinons wird mit einem Überschuß eingestellter Hydrochinon-Lösung (s. A.) in einem Meßkolben übergossen und geschüttelt, bis die Reduktion zum Dinitro-hexaoxy-anthrachinon vollendet ist. Man füllt mit der Hydrochinon-Lösung bis zur Marke auf, filtriert vom abgeschiedenen Dinitro-hexaoxy-anthrachinon ab und bestimmt in einem aliquoten Teil nach A die noch vorhandene Menge Hydrochinon. Die verbrauchte Menge Hydrochinon entspricht dem Oxydationswert des Anthradi- bzw. -trichinons.

So wurden beim Anthradichinon (III) in einem Falle 96%, im anderen Falle 96.5% des theoretischen Oxydationswertes gefunden.

Beim Anthratrichinon (VIII) wurde ein Oxydationswert von 89% des theoretischen ermittelt, was bei der Labilität des Trichinons hinreichend genau ist.

Quantitative Oxydation des Dinitro-hexaoxy-anthrachinons zum Anthradichinon mit Braunstein.

Die benutzte Methode beruht darauf, daß gewisse Polyoxy-anthrachinone in konz. Schwefelsäure ein sehr scharfes Absorptionsspektrum¹¹⁾ geben, die dazu gehörigen Anthradichinone aber nicht¹²⁾. Man kann so, auf 3—5% genau, die Braunstein-Menge bestimmen, die zur Überführung in das Anthradichinon nötig ist.

3.04 g ($1/100$ Mol.) 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon werden in 75 g Schwefelsäure von 96% H_2SO_4 gelöst und bei 20° unter gutem Rühren mit

¹⁰⁾ Kolthoff, Maßanalyse (Berlin 1928), Bd. 2, S. 433.

¹¹⁾ Es lassen sich noch 0.002 mg Hexaoxy-anthrachinon, in 1 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, bequem spektroskopisch nachweisen.

¹²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 66153.

einer Anschlämmung von synthetischem Mangansuperoxyd (84.1% MnO_2) in konz. Schwefelsäure in Anteilen versetzt. Die erst violette, stark rot fluoreszierende Lösung wird dabei blauer, Fluorescenz und Spektrum werden schwächer, bis schließlich die Farbe grünblau wird und Fluorescenz und Spektrum ganz verschwunden sind. Es wurden so zur Überführung in das Dichinon 1.25 g Braunstein verbraucht.

Der gleiche Versuch wurde mit 3.94 g ($1/100$ Mol.) Dinitro-hexaoxy-anthrachinon gemacht. Da dieses in konz. Schwefelsäure kein besonders scharfes Spektrum zeigt, wurde Borsäure zugesetzt und zur Bildung des sog. Borsäure-esters leicht erwärmt. Dieser gibt ein Spektrum, das denjenigen des Hexaoxy-anthrachinons an Schärfe und Empfindlichkeit nicht nachsteht. Um dieses Spektrum durch Bildung des entsprechenden Anthradichinons zum Verschwinden zu bringen, wurde genau die gleiche Menge Braunstein gebraucht wie beim Hexaoxy-anthrachinon. Gießt man nach so beendeter Oxydation eine Probe in Wasser, so erhält man eine violette Lösung mit allen Eigenschaften des Dichinons.

Selbstreduktion des Dinitro-hexaoxy-anthradichinons.

Je 5 g Dinitro-hexaoxy-anthradichinon wurden a) in 125 ccm wäßriger schwefliger Säure (10-proz.), b) in 125 ccm eiskaltem Wasser suspendiert. Beide Versuche wurden nebeneinander im Kolben am Rückflußkühler 45 Min. zum Sieden erhitzt. Die Ansätze verhalten sich verschieden. Während bei a) unter vorübergehender orangefarbener Lösung rasch ein feinkristalliner, roter Niederschlag entsteht, wird bei b) die zuerst violette Lösung langsam gelbbraun, und es scheiden sich allmählich gut ausgebildete, gelbbraune Krystalle ab.

Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die beiden Abscheidungen sind völlig identisch und bestehen aus Dinitro-hexaoxy-anthrachinon. Bei a) wurden 4.90 g erhalten, bei b) jedoch nur 2.52 g.

Anhang: Darstellung des „gelben Trichinons“ aus Dinitro-hexaoxy-anthrachinon.

5 g Dichinon wurden in 50 ccm Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.5 eingetragen und unter zeitweiligem Umrühren bei 25° so lange stehen gelassen, bis der Niederschlag nicht mehr gelber wurde und unter dem Mikroskop nur aus einheitlichen, gelben Krystallen des Trichinons bestand. Dann wurde über einer Glasnutsche abgesaugt, mit starker Salpetersäure abgedeckt, mit Eisessig gewaschen und sofort im Vakuum-Exsiccator über Kali getrocknet. In völlig trocknem Zustande ist das Trichinon dann ziemlich haltbar.

Elberfeld, Wissenschaftl. Alizarin-Laboratorium der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges.