

148. O. Frobenius und M. Hepp: Über das 1.6-Dioxy-anthrachinon.

(Eingegangen am 4. März 1907.)

In einer im Mai 1903 eingereichten und vor einiger Zeit ausgelegten Patentanmeldung¹⁾ hat die Firma R. Wedekind & Co. ein angeblich neues Dioxyanthrachinon beschrieben, dem sie die 1.6-Stellung zuweist. Inzwischen ist das 1.6-Dioxy-anthrachinon durch das Patent 145188 der Höchster Farbwerke²⁾ bekannt geworden; beide Beschreibungen stimmen aber absolut nicht überein. Im nachfolgenden soll gezeigt werden, daß das Dioxyanthrachinon des Patents 145188 einheitlich ist, während die Reaktionen des Wedekindschen Derivats keinen Zweifel darüber lassen, daß hier ein Gemenge vorliegt.

Zur Darstellung des Höchster Dioxyanthrachinons dient bekanntlich das Nitrierungsprodukt vom anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium, das sein Entdecker Claus³⁾ als (α)-Nitroanthrachinonsulfosäure bezeichnet hat, und das infolge seiner Schwerlöslichkeit (1 Teil des Natriumsalzes bedarf zum Lösen 200 Teile kalten oder 32 Teile kochenden Wassers) besonders leicht im reinen Zustande zu erhalten ist.

Die (α)-Nitroanthrachinonsulfosäure wurde mittelst methylalkoholischer Natronlauge nach dem Verfahren des Patentes 145188 in methoxyanthrachinonsulfosaures Natrium übergeführt, dieses behufs Abspaltung der Methylgruppe mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure von 60° Bé. etwa 1¼ Stunden auf 120° erhitzt und das durch Kochsalzlösung abgeschiedene (α)-oxyanthrachinonsulfosaure Natrium mit Kalkmilch unter Druck nach dem Verfahren des Patents 106505⁴⁾ behandelt. Hierbei kann nur ein Ersatz der Sulfogruppe durch ein Hydroxyl stattfinden und ist jede Oxydation vollkommen ausgeschlossen.

Zur Ausführung der Kalk-Druckschmelze wurden 500 g (α)-oxyanthrachinonsulfosaures Natrium mit 600 g gelöschtem Kalk und 6 L. Wasser 12 Stunden auf 195° unter stetem Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Salzsäure gekocht, der abfiltrierte, getrocknete Niederschlag mit Benzol im Soxhlet extrahiert und die ausgeschiedenen Krystalle aus Eisessig umkrystallisiert.

¹⁾ Anm. W. 24756, eingereicht den 5. 5. 1903, ausgelegt den 30. 7. 1906; s. Buntrock, Ztschr. für Farbenindustrie 5, 326 [1906].

²⁾ Anm. F. 16762, eingereicht den 25. 9. 1902, ausgelegt den 4. 6. 1903; Patentschrift angegeben den 9. 10. 1903; s. Frdl. VII, 189.

³⁾ Diese Berichte 15, 1514 [1882].

⁴⁾ Frdl. V, 275.

Das 1.6-Dioxy-anthrachinon wurde auf diese Weise in orangegelben Nadeln vom Schmp. 271—272° erhalten. (Die frühere Angabe 260° ist zu korrigieren.)

0.2095 g Sbst.: 0.5372 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₁₄H₈O₄. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 69.93, » 3.43.

Der Körper ist in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol und Alkohol, ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich. In Soda, Ammoniak und verdünnten Alkalien löst er sich leicht mit gelbroter Farbe; Baryum- und Calciumsalz sind auch in der Hitze beinahe vollständig unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb und wird durch Erwärmen mit Borsäure etwas röter.

Die in üblicher Weise dargestellten Acetyl- und Benzoylderivate kristallisieren aus Eisessig in citronengelben Nadeln.

Diacetyl-1.6-dioxyanthrachinon, Schmp. 205—206°.

0.2195 g Sbst.: 0.5350 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₆. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.47, » 3.77.

Dibenzoyl-1.6-dioxyanthrachinon, Schmp. 209—211°.

0.2022 g Sbst.: 0.5535 g CO₂, 0.0665 g H₂O.

C₂₆H₁₆O₆. Ber. C 75.00, H 3.80.

Gef. » 74.66, » 3.65.

In der Oxydationsschmelze gab das 1.6-Dioxyanthrachinon nur Flavopurpurin und kein Oxyanthrarufin: es wurde also nur das in β-Stellung zum α-Hydroxyl befindliche H-Atom oxydiert.

8 g 1.6-Dioxyanthrachinon wurden mit 8 g Kalisalpeter und 1 L Natronlauge von 45° Bé. 12 Stunden auf 175° im Druckkessel unter stetem Rühren erhitzt; die mit etwa 1 L Wasser verdünnte Schmelze wurde dann mit Chlorcalciumlösung versetzt, der gefällte Calciumlack abfiltriert, gewaschen und durch verdünnte Salzsäure zerlegt, Ausbeute: 6.6 g Farbstoff, aus dem durch Umkristallisieren aus Eisessig 4 g reines Flavopurpurin gewonnen wurden. Identifiziert wurde es durch seine bekannten Eigenschaften, sowie durch den Schmp. 202—203° vom Triacetylderivat, der mit demjenigen von reinem Flavopurpurintriacetat übereinstimmte. (Der in der Literatur angegebene Schmp. 195—196° ist zu niedrig.)

Die Überführbarkeit vom 1.6-Dioxyanthrachinon in das 1.2.6-Trioxanthrachinon ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution.

Nicht vereinbar mit dem Ergebnis dieser Versuche sind frühere Angaben von Claus¹⁾ und von Lifschütz²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1519 [1882].

²⁾ Diese Berichte 17, 900 [1884].

Nach Claus gibt die (α)-Nitroanthrachinonsulfosäure beim Schmelzen mit Kali sofort Alizarin und beim fortgesetzten Schmelzen Purpurin oder einen ihm sehr ähnlichen Farbstoff.

Lifschütz hat dagegen die der (α)-Nitroanthrachinonsulfosäure entsprechende Amidoanthrachinonsulfosäure angeblich durch Versetzen der kochenden, essigsauren Lösung mit Kaliumnitrit in ein »Erythrooxy-anthrachinonsulfonsäure-anhydrid« umgewandelt und will daraus durch Schmelzen mit Alkali glatt Alizarin erhalten haben. Zur Bestätigung hat er auch eine Analyse von angeblich so dargestelltem Alizarin mitgeteilt.

Auf Grund dieser Angaben wurde noch bis vor einigen Jahren¹⁾ der (α)-Nitroanthrachinonsulfosäure die 1.2-Stellung zugesprochen und offenbar angenommen, daß die Nitrierung der Anthrachinon-2-sulfosäure anders als diejenige der Sulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe verläuft.

Es hat sich nun gezeigt, daß das angeblich stickstofffreie »Erythrooxy-anthrachinonsulfonsäure-anhydrid« nichts anderes ist als Diazoanthrachinonsulfosäure, so daß darauf verzichtet werden konnte, das Verhalten dieses Diazoderivats gegen schmelzendes Kali zu prüfen.

0.2607 g Sbst.: 18.9 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{14}H_8O_5N_2S$. Ber. N 8.91. Gef. N 8.44.

Andererseits ist es bekannt, daß die Alkalischmelzen der Nitroanthrachinone noch nie brauchbare Resultate gegeben haben, so daß auch eine eingehendere Nachprüfung der Clausschen Angaben entbehrlich schien.

Während zur Darstellung des 1.6-Dioxyanthrachinons nach dem Höchster Verfahren von einem einheitlichen Material, der Clausschen (α)-Nitroanthrachinonsulfosäure, ausgegangen wird, diente der Firma Wedekind & Co. zum selben Zweck nur ein Gemisch von Säuren, das sie durch Sulfieren von Anthrachinon-2-sulfosäure mit Oleum in Gegenwart von Mercurisulfat erhielt, und deren Trennung ihr nicht möglich war. Erst die daraus mit Hilfe der Kalk-Druckschmelze gewonnenen Oxyanthrachinone glaubte sie erfolgreich getrennt zu haben, und da der in Kalk lösliche Anteil mit keinem bekannten Dioxyanthrachinon übereinstimmte, wurde dieses Produkt als das bisher erfolglos gesuchte und allein noch fehlende, zehnte isomere Dioxyanthrachinon betrachtet, für welches nur die 1.6-Stellung übrig blieb. Der Körper wurde durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

¹⁾ Wacker, diese Berichte **35**, 2598 [1902]; D. R.-P. 105634, Frdl. V, 298.

Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produkts: unscharf bei ca. 405°.

Schmelzpunkt des Diacetats: 228°.

Schmelzpunkt des Dibenzoats: 232—233°.

Es kann bestätigt werden, daß man bei der Analyse des vorschriftsmäßig dargestellten Produkts stimmende Zahlen für ein Dioxyanthrachinon erhält, und daß dieses sehr hoch schmilzt.

0.300 g Sbst.: 0.7675 g CO₂, 0.0945 g H₂O.

C₁₄H₈O₄. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 69.77, » 3.50.

Am wichtigsten erschien es, das Verhalten des Körpers in der Oxydationsschmelze zu prüfen; hierbei wurde kein einheitlicher Farbstoff, sondern ein Gemenge erhalten, das als Hauptbestandteil Anthrapurpurin enthielt. Somit besteht das vermeintliche 1.6-Dioxyanthrachinon der Firma Wedekind & Co. im wesentlichen aus Isoanthraflavinsäure.

Höchst a. Main.

149. Emil Fischer und Karl Raske: Gegenseitige Umwandlung der optisch-aktiven Brombernsteinsäure und Asparaginsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. März 1907.)

Bei der Asparaginsäure bzw. dem Asparagin ist nicht allein der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl bei dem Übergang in Apfelsäure von Piria entdeckt worden, sondern auch zum erstenmal die Umwandlung einer aktiven Aminosäure in die entsprechende Halogenverbindung durch Halogennitrosyl beobachtet worden, denn Tilden und Marshall¹⁾ haben so die aktive Chlorbernsteinsäure und Walden²⁾ fast gleichzeitig die entsprechende linksdrehende Brombernsteinsäure dargestellt.

Die umgekehrte Verwandlung der Halogenbernsteinsäure in Asparaginsäure fehlt aber noch. Walden und Lutz³⁾ haben zwar die Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak auf *l*-Brombernstein-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **67**, 494 [1895].

²⁾ Diese Berichte **28**, 2766 [1895].

³⁾ Diese Berichte **30**, 2795 [1897].