

löslich in Eisessig, Amylalkohol und Benzol. Es beginnt bereits bei etwa 100°, in feinen, nahezu weissen Nadeln langsam zu sublimiren.

0.1228 g Sbst.: 0.1258 g Ag J (nach Zeisel).

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. OCH_3 13.03. Gef. OCH_3 13.51.

Der Körper ist, analog dem von Liebermann und Hagen¹⁾, resp. Jellinek²⁾ dargestellten Aethyläther, schwer verseifbar, weshalb bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel etwas stärkere Jodwasserstoffsäure und längeres Kochen nothwendig ist, da sich sonst in Folge der Dampflichkeit und Beständigkeit der Substanz ein Theil der Reaction entzieht und die Analysenresultate um 1—2 pCt. zu niedrig ausfallen.

Auch an dieser Stelle sei den Höchster Farbwerken für die freundliche Ueberlassung des β -Amidoanthrachinons bestens gedankt.

Zürich. Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnicums.

11. Robert E. Schmidt: Ueber Anthrachinon- α -sulfosäuren.

(Eingegangen am 18. December 1903.)

Die Publication von M. Iljinsky auf Seite 4194 des soeben erschienenen Heftes 16 [1903] dieser Berichte: »Darstellung isomerer Sulfosäuren mittels Katalyse«, veranlasst mich zu folgender Mittheilung, durch welche einerseits meine Priorität sowie diejenige der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld gewahrt werden, andererseits weitere Beiträge zur Kenntniss dieser interessanten Sulfosäuren geliefert werden sollen.

Vor langer Zeit, und zwar schon vor Bekanntwerden des Phtalsäurepatentes (D. R.-P. 91202) der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik³⁾ hatte ich in den hiesigen Farbenfabriken die sogenannte katalytische Wirkung kleiner Mengen Quecksilber in verschiedenen Fällen beobachtet und genauer studirt. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen habe ich nun auch gefunden, dass bei der Sulfirung des Anthrachinons der Zusatz geringer Mengen von Quecksilber oder Quecksilbersalzen bewirkt, dass der Eintritt der Sulfogruppen nicht wie

¹⁾ Diese Berichte 15, 1798 [1882]. ²⁾ Diese Berichte 21, 1168 [1888].

³⁾ bei welchem es sich, entgegen der Meinung von Iljinsky, auch um eine Wirkung kleinster Mengen handelt, da es nicht nothwendig ist, wie in der Patentschrift angegeben, so grosse Mengen Quecksilber anzuwenden; ganz erheblich kleinere Mengen genügen schon.

gewöhnlich in β -(meta-), sondern, bei richtiger Arbeitsweise, ausschliesslich oder fast ausschliesslich in α -(ortho-)Stellung stattfindet.

Wie Iljinsky, bereits angegeben, erhält man so bei gelinder Sulfirung Anthrachinon- α -monosulfosäure, bei stärkerer Sulfirung ein Gemisch von Anthrachinon-1.5- und -1.8-Disulfosäure.

Das auf die Darstellung der α -Monosulfosäure bezügliche Patent (P. A. F. 17100 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld), welches eine genaue Charakteristik dieser Säure enthält, wurde in Deutschland am 27. December 1902 eingereicht. Ausgelegt, also zur öffentlichen Kenntniss gebracht, wurde diese Patentanmeldung am 15. October 1903, mithin 6 Wochen früher als der Eingang der Mittheilung von Iljinsky an die »Berichte«. Die Priorität der ersten Veröffentlichung dieser interessanten Reaction kommt daher den Elberfelder Farbenfabriken zu. Das die Darstellung der 1.5- und 1.8-Disulfosäure betreffende Patent (P. A. F. 17124 der Farbenfabriken) wurde in Deutschland am 31. December 1902 eingereicht. Das entsprechende französische Patent ist am 16. November ds. Js. bekannt geworden.

Zur Ergänzung der bereits von Iljinsky skizzirten Darstellungsweise dieser Sulfosäuren möge hervorgehoben werden, dass das Quecksilber bezw. dessen Verbindungen zweckmässig in möglichst fein vertheilter Form zur Anwendung gelangen soll, offenbar weil die Löslichkeit dieser Substanzen in concentrirter Schwefelsäure äusserst gering ist, sodass beispielsweise bei Anwendung von grobkristallisirtem Mercurisulfat die Bildung von α -Sulfosäuren gegenüber derjenigen von β -Säuren sehr zurücktritt, wahrscheinlich weil nicht genügend Quecksilber in Lösung geht, eine Beobachtung, die auch Iljinsky gemacht hat (S. 4199), ohne eine Erklärung dafür zu geben. Die Säuren bezw. ihre Alkalisalze können ausserordentlich leicht und bequem isolirt und rein dargestellt werden, ohne dass es der immerhin lästigen Darstellung der Calciumsalze bedarf. Folgende genaue Vorschriften dürften daher den Fachgenossen willkommen sein.

Zur Darstellung der Anthrachinon- α -monosulfosäure werden 100 g Anthrachinon mit 1 g Mercurisulfat innig zerrieben und mit 120 g Oleum von 20 pCt. Schwefelsäureanhydridgehalt unter Rühren ca. 1 Stunde lang auf 150° erhitzt. Die Masse wird hierauf mit 1400 ccm Wasser vermischt, das Ganze durchgekocht und von dem unangegriffenen Anthrachinon abfiltrirt. Das klare Filtrat wird auf 80–90° erhitzt und langsam mit 60 ccm einer gesättigten Chlorkaliumlösung versetzt, wobei sich das anthrachinon- α -monosulfosaure Kalium in glänzenden, hellgelben Blättchen abscheidet. Dieselben werden noch warm (60–70°) abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und sind dann völlig rein. Ausbeute ca. 75 pCt. der Theorie (auf das sulfirte Anthrachinon berechnet).

Zur Darstellung der 1.5- und 1.8-Disulfosäure werden 100 g Anthrachinon mit 1 g gefälltem Quecksilberoxyd innig vermischt und in 200 g Oleum von 40–45 pCt. Schwefelsäureanhydridgehalt eingetragen. Man erhitzt nun auf ca. 130°, wobei in der Regel unter Selbsterwärmung eine starke Reaction eintritt. Zweckmässig sorgt man dafür, dass die Temperatur 150–160° nicht überschreitet und erhitzt so lange, bis eine in Wasser gegossene Probe sich darin vollkommen klar löst, und bis das freie Anhydrid ganz oder fast ganz verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die gebildete 1.5-Disulfosäure in wohlausgebildeten Krystallen quantitativ ab, während die 1.8-Säure gelöst bleibt. Nach dem Erkalten und nachdem man das Sulfirungsgemisch mit 100–200 g Schwefelsäure von 60° Bé vermischt hat, werden die Krystalle der 1.5 Disulfosäure über Asbest abgesaugt und mit etwas Schwefelsäure von 60° Bé gewaschen. Die von der 1.5-Säure abfiltrirte Schwefelsäurelösung wird mit der Hälfte Wasser vermischt, worauf sich dann beim Erkalten die 1.8 Säure in Nadeln abscheidet.

Die so erhaltenen 1.5- und 1.8-Disulfosäuren können aus Salzsäure umkrystallisirt werden, woraus beide in langen, hellgelben Nadeln krystallisiren. Zweckmässiger noch werden die wie oben angegebenen erhaltenen, freien Säuren durch Lösen in nicht zu wenig heissem Wasser und Versetzen dieser heissen Lösung mit Chlorkaliumlösung in ihre ziemlich schwer löslichen und sehr charakteristischen Kaliumsalze verwandelt. Man erhält so das neutrale Kaliumsalz der Anthrachinon-1.5-disulfosäure in Form von quadratischen Blättchen mit abgerundeten Ecken, welche sich oft rosettenförmig vereinigen. Das Kaliumsalz der 1.8-Säure hingegen bildet lange, feine Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

In ganz analoger Weise lassen sich die etwas leichter löslichen, ebenfalls schön krystallisirenden Natriumsalze der beiden Säuren darstellen. Da dieselben jedoch je nach der Art und Weise ihrer Abscheidung in verschiedenen Formen (mit verschiedenem Wassergehalt) krystallisiren, sind dieselben zur Charakteristik der beiden Säuren weniger geeignet als die Kaliumsalze, welche ausserdem noch einen sicheren mikroskopischen Nachweis gestatten.

Ehe ich zur chemischen Charakterisirung dieser α -Sulfosäuren näher eingehe, sei noch eine andere, von Hrn. Dr. K. Thun ausgearbeitete Bildungsweise derselben beschrieben. Erhitzt man nämlich α -Nitroanthrachinone mit wässrigen Lösungen von neutralen Alkalisulfiten, so findet ein recht glatter Austausch der Nitrogruppen durch die Sulfogruppe statt¹⁾. So erhält man aus α -Mononitroanthrachinon die Anthrachinon- α -monosulfosäure, aus 1.5- und 1.8-Dinitroanthrachinon die 1.5- und 1.8-Anthrachinondisulfosäure. Aus der Claus-

¹⁾ Die Reaction ist ebenfalls von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. unter Patentschutz gestellt.

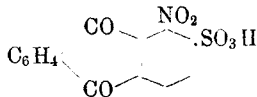
schen sogenannten α -Nitroanthrachinonsulfosäure¹⁾ entsteht Anthrachinon-1.6-disulfosäure, aus der Claus'schen sogenannten β -Nitroanthrachinonsulfosäure hingegen Anthrachinon-1.7-disulfosäure. α -Nitroalizarin liefert nach diesem Verfahren die sogenannte Alizarinpurpursulfosäure von v. Perger, welche so leicht zugänglich geworden ist.

Bei diesem Verfahren genügt es, die betreffenden, möglichst fein zertheilten Nitroanthrachinonderivate mit einer 10-procentigen Natriumsulfidlösung so lange zu kochen, bis der Nitrokörper ganz oder zum grössten Theil verschwunden ist. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich, eventuell nach Zusatz von Kochsalz, das Natriumsalz der gebildeten Sulfosäure ab. Um Spuren von durch Reduction entstandener, die Krystalle röthlich färbender Amidverbindungen zu entfernen, krystallisirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure und einiger Tropfen Natriumnitrit um.

Was nun das chemische Verhalten dieser α -Sulfosäuren anbelangt, so ist in denselben die Sulfogruppe ziemlich reactionsfähig. Die Umwandlung in die betreffenden Oxyanthrachinone durch Erhitzen mit Kalkmilch hat bereits Iljinsky erwähnt²⁾. Da Letzterer jedoch keine näheren Angaben darüber macht, sei hier mitgetheilt, dass die Reaction (nach Versuchen von Hrn. P. Tust) sehr leicht verläuft, wenn man die betreffende Sulfosäure mit 1—2 Theilen Kalk und 10—20 Theilen Wasser einige (4—8) Stunden auf 180—200° erhitzt. Die 1.5-Säure liefert Anthrarufin, die 1.8-Säure Chrysazin.

Wichtig für die Charakterisirung der Säuren ist auch ihr Verhalten gegen Ammoniak und gegen primäre Alkylamine. Beim Erhitzen mit diesen Basen in wässriger Lösung auf höhere Temperatur wird die Sulfogruppe durch den betreffenden Aminrest ersetzt, und man

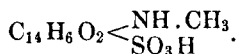
¹⁾ Diese Berichte **15**, 1514 [1882]. Nach Lifschütz (Dissertation, Berlin 1885, S. 41 ff.; siehe auch Beilstein, 3. Auflage, III, 417) soll die Claus'sche α -Nitroanthrachinonsulfosäure die Constitution



haben. Dies ist jedoch falsch, wie in den hiesigen Farbenfabriken und auch von den Höchster Farbwerken nachgewiesen worden ist. Die sogenannte α -Säure von Claus hat vielmehr die Constitution 1-Nitro-6-sulfo, die β -Säure ist 1-Nitro-7-sulfo. Demnach sind auch die in der deutschen Patentschrift Nr. 105634 gegebenen Constitutionsformeln zu berichtigen, bei welchen die Sulfogruppen sich in anderem Kern als die übrigen Substituenten befinden müssen.

²⁾ Für dieses zum Patent angemeldete Verfahren haben die Elberfelder Farbenfabriken ebenfalls die Priorität.

erhält die entsprechenden Amidoanthrachinone (α -Monamido-, 1.5- und 1.8-Diamido-Anthrachinon) bezw. die entsprechenden Alkylamidoanthrachinone. Namentlich letztere, durch ihre prächtigen Krystalle ausgezeichneten (im D. R.-P. 144634 der Elberfelder Farbfabriken bereits beschriebenen) Verbindungen sind zur chemischen Charakterisierung der Anthrachinon- α -sulfosäuren sehr geeignet. Erhitzt man beispielsweise 1.5-Anthrachinondisulfosäure oder ein Salz derselben mit 5-procentiger Monomethylaminlösung im Rohr einige Stunden auf 190° , so besteht nach dem Erkalten der Röhreninhalt aus einem Brei prachtvoller, metallisch glänzender Krystalle vom *symm.* 1.5-Dimethyldiamidoanthrachinon, welche nach Trennung von der Mutterlauge und Auswaschen mit heissem Wasser ganz rein sind. Als Zwischenproducte bilden sich hierbei durch halbe Substitution die schön krystallisirenden 1.5- bezw. 1.8-Methylamido-anthrachinonsulfosäuren,



Erhitzt man die Anthrachinon- α -sulfosäuren oder ihre Salze mit methylalkoholischem Kali, so werden die Sulfogruppen durch die Methoxylgruppe ersetzt unter Bildung der betreffenden Methoxyanthrachinone (Methyläther des Erythrooxyanthrachinons, Dimethyläther des Anthrarufins und Chrysazins), welche schon früher von anderer Seite auf anderem Wege erhalten und beschrieben worden sind (D. R.-P. 75054 und 77818). Beim Erhitzen der Anthrachinon- α -sulfosäuren mit einer Lösung von Phenolkalium in überschüssigem Phenol werden nach Beobachtungen von Hrn. Dr. P. Nüesch durch Substitution der Sulfogruppen die bis dahin noch unbekanntenen Phenyläther der Oxyanthrachinone erhalten, reactionsfähige Körper, von denen eine grössere Anzahl in einer demnächst zur Auslage gelangenden Patentanmeldung genau beschrieben sind.

Beim Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Anthrachinon- α -monosulfosäure (nach Versuchen von Hrn. P. Tust) zur Anthracen- α -monosulfosäure reducirt, welche beim Schmelzen mit Aetzkalkien das bisher nicht bekannte α -Anthrol liefert. Werden 30 g anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium mit 500—750 ccm Ammoniak (20-procentig) und 70 g Zinkstaub 10—12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die erst intensiv rothgelbe Lösung langsam entfärbt. Saugt man nun heiss ab, so krystallisirt aus dem Filtrat das Kaliumsalz der gebildeten Anthracen- α -monosulfosäure in fast farblosen Blättern aus.

Werden dieselben mit 5 Theilen Aetzkali bei 170 — 180° verschmolzen, die Schmelze dann möglichst schnell in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich das gebildete α -Anthrol in

schwach grau gefärbten Flocken ab. Zur Reindarstellung werden dieselben in kochendem Eisessig gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das α -Anthrol in schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättern, welche bei ca. 152° schmelzen, ab.

Behandelt man 1 Theil anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium mit 20 Theilen Oleum von 80 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Gehalt längere Zeit bei $30-35^{\circ}$, so findet eine glatte Oxydation zu einer neuen Purpurinsulfosäure (1.2.4-Trioxyanthrachinon-5- oder -8-Sulfosäure) statt.

Durch Nitriren der Anthrachinon- α -monosulfosäure entstehen in theoretischer Ausbeute zwei neue Nitroanthrachinonsulfosäuren mit den Substituenten in 1.5- und 1.8-Stellung, welche sich ausserordentlich leicht rein darstellen lassen¹⁾. Zur Darstellung derselben werden 100 g anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium in 750 g concentrirter Schwefelsäure (96-proc.) gelöst und unter Rühren 50 g Salpetersäure von $45\frac{1}{2}^{\circ}$ Bé. einlaufen gelassen. Man erwärmt das Ganze auf $80-90^{\circ}$, wobei sich die gebildete 1.5-Nitrosulfosäure in schönen Krystallen abscheidet, während die mitentstandene 1.8-Nitrosulfosäure in Lösung bleibt. Man lässt 6—8 Stunden bei dieser Temperatur rühren, kühlt dann ab und saugt die 1.5-Nitrosulfosäure über Asbest ab. Das Filtrat wird in 1200—1500 ccm Wasser gegossen, worauf beim Erkalten die 1.8-Nitrosulfosäure auskrystallisirt. Die freien Nitrosäuren können aus Wasser umkrystallisirt werden, oder man führt sie durch Lösen in heissem Wasser und Versetzen mit Chlorkaliumlösung in die ziemlich schwer löslichen, charakteristischen Kaliumsalze über. Das Kaliumsalz der 1.5-Nitroanthrachinonsulfosäure krystallisirt in scharf begrenzten Tafeln (Rhomben oder Rhomben mit abgeschnittenen Ecken), dasjenige der 1.8-Säure in Nadeln.

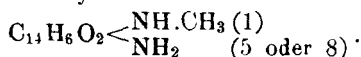
Durch Reduction der Nitrosulfosäuren erhält man mit Leichtigkeit die entsprechenden, schön krystallisirenden 1.5- und 1.8-Amidosulfosäuren. Zu deren Darstellung suspendirt man z. B. 5 g 1.5-nitroanthrachinonsulfosaures Kalium in 200 ccm heissem Wasser und giebt dazu eine ebenfalls heisse Lösung von 20 g krystallisirtem Schwefelnatrium in 200 ccm Wasser und 20 ccm 30-procentiger Natronlauge. Unter vorübergehender Grünfärbung (Bildung des Hydroxylaminderivates) wird die Flüssigkeit rasch rothbraun gefärbt, und schon in der Wärme scheidet sich das Natriumsalz der 1.5-Amidoanthrachinonsulfosäure in langen, flachen, rothbraunen Krystallen ab, welche nach dem Abkühlen abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen

¹⁾ Das Verfahren ist ebenfalls den Elberfelder Farbenfabriken durch die Patentanmeldung F 17153 vom 17. Januar 1903 geschützt.

werden. In genau der gleichen Weise wird das Natriumsalz der 1.8-Amidoanthrachinonsulfosäure dargestellt, welches sich ebenfalls aus der Reduktionsflüssigkeit prächtig krystallisiert abscheidet.

Beide Amidosulfosäuren lösen sich mit orangebrauner Farbe in Wasser, beim Zusatz von überschüssiger Salzsäure wird die Lösung farblos, und es scheiden sich farblose Krystalle ab, welche wohl ein intermolekulares Salz der Amidosulfosäuren darstellen dürften.

Diese Amidosulfosäuren sind mancher Umwandlung fähig. Sie lassen sich diazotieren und mit Phenolen und Aminen kuppeln. Beim Erhitzen mit Kalkmilch auf höhere Temperatur erhält man 1.5- und 1.8-Amidooxyanthrachinon. Beim Erhitzen mit Methylamin entstehen 1.5- und 1.8-Monomethyl-diamidoanthrachinon,



Erwärmt man die oben beschriebenen Nitroanthrachinonsulfosäuren mit einer verdünnten, wässrigen Methylaminlösung auf 50–70°, so wird die Nitrogruppe durch den Methylaminrest ersetzt, und man erhält die bereits erwähnten 1.5- und 1.8-Methylamidoanthrachinonsulfosäuren. Bei stärkerer Einwirkung (Erhitzen im Rohr auf 150–170°) wird auch die Sulfogruppe durch den Methylaminrest ersetzt, und man erhält *symm.* 1.5- bzw. 1.8-Dimethyldiamidoanthrachinon.

Lediglich als Beispiel, welche grosse Anzahl von derartigen Anthrachinonderivaten sich darstellen lässt, sei hier erwähnt, dass die obigen Nitrosulfosäuren durch Erwärmen mit Dimethylamin oder Piperidin in die entsprechenden Dimethylamido- oder Piperidoanthrachinonsulfosäuren verwandelt werden können. Ersetzt man dann in den so erhaltenen Sulfosäuren tertiärer Amine die Sulfogruppe durch die Reste primärer Alkylamine, wie z. B. Monomethylamin, so resultieren Anthrachinonderivate, welche sowohl secundäre als auch tertiäre Amidogruppen enthalten.

Alle diese Körper, deren Darstellung bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien keinerlei Schwierigkeit bietet, zeichnen sich durch eminentes Krystallisationsvermögen aus. Eine grosse Anzahl derartiger Verbindungen sind bereits in den deutschen Patenten 136777, 136778, 139581, 144634 der Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co. so genau beschrieben, dass es genügt, auf diese Patentschriften hinzuweisen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass durch Einwirkung von neutralen Alkalisulfiten auf die 1.5- und 1.8-Nitroanthrachinonsulfosäuren unter Ersatz der Nitrogruppen durch die Sulfogruppen die eingangs beschriebenen 1.5- bzw. 1.8-Anthrachinondisulfosäuren in glatter Weise erhalten werden.

Elberfeld, 16. Decbr. 1903. Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.