

das Lösungsmittel, so hinterbleibt ein braunrother, zäher Rückstand. Stellt man ihn auf Eis, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man zuerst auf Thon streicht, den verbleibenden Rest mit siedendem, salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, filtrirt und mit Thierkohle kocht. Aus dem Filtrat scheiden sich gelbe Nadeln ab, die durch wiederholte Reinigung weiss werden und endlich, nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure, den für Resacetophenon angegebenen Schmelzpunkt von 142–143° zeigen. Eine wässrige Lösung der Präparates wird durch Zusatz von wenig Eisenchlorid weinroth.

Säuert man die ausgeätherte, concentrirte, kohlensaure Flüssigkeit mit verd. Schwefelsäure an und zieht sie dann zehn Mal mit Aether aus, verdampft den Extract, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und setzt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, so gebraucht man zur Neutralisation etwa 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge. Die neutrale Lösung wird zur Trockne gedampft und mit etwas arseniger Säure fein verrieben. Dieses Gemenge giebt beim Erhitzen stärksten Kakodylgewuch, wodurch die Anwesenheit von Essigsäure in den Spaltungsproducten unseres Aethylacetylaceton-Resorcin-Condensationsproductes nachgewiesen ist

701. R. Scholl und F. Kačer: Ueber das 2.3-Diamino-anthrachinon und einige Azine der Anthrachinonreihe.

(Aus dem chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen am 23. November 1904.)

In einer Mittheilung über die Nitramine der Anthrachinonreihe¹⁾ hat der Eine von uns u. a. das 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon und dessen Verseifungsproduct, das 3-Nitro-2-amino-anthrachinon, beschrieben. Wir haben die zweite Verbindung zum 2.3-Diamino-anthrachinon reducirt und dieses mit *o*-Diketonen zu Azinen condensirt, da es uns im Hinblick auf die Constitution des Indanthrens als *N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonazins²⁾ interessirte festzustellen, ob Azine mit 2.3-Stellung der Azinstickstoffe im Anthrachinoncomplex sich durch Reduction in indanthrenähnliche blaue Farbstoffe verwandeln lassen würden. Der Versuch hat in verneinendem Sinne entschieden und damit für die bisherige Annahme der 1.2-Stellung des Azinringes im Indanthren eine neue Stütze geliefert.

2.3-Diamino-anthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2[2.3]$.

10 g gepulvertes 3-Nitro-2-aminoanthrachinon werden mit einer 10 g

¹⁾ Diese Berichte 37, 4427 [1904].

²⁾ Scholl, diese Berichte 36, 3410 [1903].

wasserfreies Sulfid (Theorie 8.7 g) enthaltenden Lösung von krystallisiertem Natriumsulfid in 500 g Wasser 12 Stunden im siedenden Wasserbade turbinirt; dann wurde filtrirt und das in quantitativer Ausbeute auf dem Filter bleibende, ein braunrothes, krystallinisches Pulver bildende 2.3-Diamino-anthrachinon aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Es ist bei 320° noch nicht geschmolzen.

0.1200 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.79.

Sulfat, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2.H_2SO_4)_2[2.3]$. — 0.75 g 2.3-Diamidoanthrachinon löste man in 7.5 ccm englischer Schwefelsäure durch schwaches Erwärmen und fällte das in der Lösung enthaltene Sulfat durch Zusatz von 30 ccm Eisessig als graues Krystallpulver aus. Es wurde durch Auswaschen mit Eisessig und wasserfreiem Aether von anhaftender Schwefelsäure befreit und im Vacuum getrocknet.

0.2900 g Sbst.: 0.3045 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_{10}N_2S_2$. Ber. S 14.75. Gef. S 14.42.

Es liegt also ein sec. saures Sulfat vor. Durch Verweilen an feuchter Luft wird es oberflächlich gelb, in Berührung mit mässig verdünnter Schwefelsäure gelbbraun, beide Male offenbar unter Entstehung des einsäurigen Salzes. Durch viel Wasser wird daraus die freie Base in rothen Flocken abgeschieden. Durch concentrirte Salzsäure wird das Diamin in ein gelbes, vermuthlich primäres Chlorhydrat verwandelt.

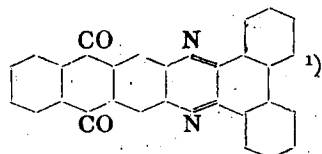
Diacetylderivat, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH.CO.CH_3)_2[2.3]$. — 1.5 g 2.3-Diaminoanthrachinon wurden, fein gepulvert, mit 150 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Nach 15 Minuten ist die Reaction beendet. Der schon aus der heissen Lösung z. Th. ausgefallene, gelbe Acetylkörper wurde nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt und zwei Mal aus 100 Theilen siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt.

0.0923 g Sbst.: 0.2250 g CO_2 , 0.0405 g H_2O . — 0.0990 g Sbst.: 7.8 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{18}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 67.08, H 4.35, N 8.69.

Gef. • 66.48, » 4.87, » 8.99.

9',10'-Phenanthro-
2.3-anthrachinonazin,



Werden siedende Lösungen von 1.1 g 2.3-Diamido-anthrachinon in 250 ccm Eisessig und 1 g Phenanthrenchinon in Eisessig zusammen-

¹⁾ Bezüglich der Lage der Azindoppelbindungen vergl. Kehrman, diese Berichte 31, 977 [1898]; 33, 395 [1900].

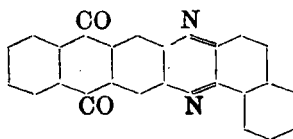
gebracht, so entsteht fast sofort ein gelber Krystallbrei des Phenanthroanthrachinonazins. Ausbeute 1.7 g. Das Product krystallisirt aus 100 Theilen siedendem Nitrobenzol in Form kleiner, gelber Krystalle. Lässt man die Lösung sehr langsam, im Verlaufe von 3 Tagen, im Oelbade erkalten, so erhält man derbe, centimeterlange, braungelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 320°.

0.1181 g Subst.: 6.5 ccm N (13°, 762 mm).

$C_{28}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.52.

Das Azin wird beim Pulverisiren stark elektrisch. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit carmoisinrother Farbe. Während das grüngelbe 1.2.2'.1'-Anthrachinonazin durch Erwärmen mit alkalischer Hydrosulfidlösung in das blaue Küpenproduct des Indanthrens verwandelt wird¹⁾, geht das gelbe Phenanthro-2.3-anthrachinonazin unter denselben Umständen in einen braunen, flockigen in der Reactionsflüssigkeit unlöslichen Niederschlag über, der einen in der Suspension gekochten Baumwollstreifen schwach gelb anfärbt. Vom 2.3-Diamidoanthrachinon scheinen sich demnach — im Gegensatz zum 1.2-Isomeren — keine blauen *N*-Dihydro-azinfarbstoffe abzuleiten.

1',2'-Naphto-2.3-anthrachinonazin,

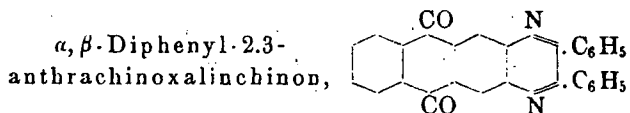


0.5 g 2.3-Diamidoanthrachinon und 0.4 g β -Naphtochinon werden mit 175 ccm Eisessig 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Product scheidet sich zum grösseren Theile (0.65 g) schon während des Kochens aus. Aus siedendem Nitrobenzol krystallisirt die Verbindung in kleinen, gelben Krystallwarzen, aus Cumol in paarweise centrisch aneinandergelegten Krystallbüscheln. Derbere Krystalle zeigen eine rothbraune Farbe. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 320°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit stark blaustichig-carminrother Farbe.

0.1210 g Subst.: 8.8 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{24}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 7.78. Gef. N 8.00.

¹⁾ Scholl, diese Berichte 36, 3416 [1903].



0.5 g 2,3-Diamidoanthrachinon und 0.5 g Benzil wurden mit 125 ccm Eisessig 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil (0.6 g) der neuen Verbindung alsbald in hellbraunen, kleinen Nadeln aus, bei längerem Stehen weitere 0.2 g in sehr feinen, hellgelben Krystallen. Beide Fractionen zeigen den Schmp. 271°.

0.1018 g Sbst.: 6.2 ccm N (13°, 764 mm).

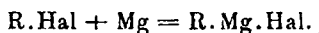
$C_{28}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 6.80. Gef. N 7.23.

702. W. Tschelinzeff: Die Theorie der Grignard'schen Reaction und eine neue Darstellungsmethode der magnesiumorganischen Verbindungen.

(Eingeg. am 21. November 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

I.

Die Grignard'sche Reaction, d. h. die Reaction zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium in ätherischer Lösung, die heutzutage zur Darstellung der verschiedensten Verbindungen der organischen Chemie angewendet wird, wird gewöhnlich durch folgende einfache Gleichung ausgedrückt:



Der Umstand jedoch, dass diese Reaction — die in den meisten Fällen in ätherischer Lösung sehr leicht verläuft — dagegen in vielen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie z. B. in Benzol, Benzin, Petroläther u. s. w., unter gewöhnlichen Bedingungen nicht stattfindet, weist darauf hin, dass der Aether bei dieser Reaction kein gewöhnliches Lösungsmittel, sondern eine sich an der Reaction activ betheiligende Substanz ist. Demnach ist die oben angeführte Formel bloss ein schematischer Ausdruck der Anfangs- und End-Producte, während der thatsächliche Verlauf der Grignard'schen Reaction voraussichtlich viel complicirter ist. Schon Grignard giebt in seiner Dissertation an¹⁾, und später noch ausführlicher Blaise²⁾, dass die genannte Reaction als Endproducte nicht die Verbindungen $R.Mg.Hal$,

¹⁾ Thèses »Sur les Combinaisons organomagnésiennes mixtes et leur applications à des synthèses« (L'Univ. de Lyon), 1901.

²⁾ Compt. rend. 132, 839.