

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Über einige Derivate des Dinaphtanthracendichinons**

**Bruns, Trude**

**1928**

(10024) Fl. 13 (1928/29)

3. Dez. 1928

ÜBER EINIGE DERIVATE DES DINAPHTANTHRACENDICHINONS

DISSERTATION

von

TRUDE BRUNS



Ausgeführt im Chem. Institut  
der Leopold-Franzens-Universität  
zu Innsbruck

in der Zeit vom 1. Oktober 1927 - 1. August 1928  
unter Anleitung von Herrn Professor E. PHILIPPI



Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor E.PHILIPPI  
sowie dem Assistenten des Instituts Herrn Dr. F.HERNLER möchte ich  
auch an dieser Stelle für die mir bei meiner Arbeit freundlichst ge-  
währte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Die Farbstoffindustrie hat in den letzten Jahrzehnten einen gewaltigen Aufschwung genommen. Überall sind Forscher an der Arbeit, um neue Gebiete zur Farbstoffgewinnung zu erschliessen. Fast unerschöpflich an Fruchtbarkeit ist das Anthrachinongebiet, das in seinen mannigfaltigen Derivaten immer wieder neue prächtige Farbstoffe liefert. Nun lag der Gedanke nicht fern, ob nicht vielleicht auch die höher kondensierte, analog gebaute Verbindung - das Dinaphtanthracendichinon - mit seinen zwei Chromophoren, den beiden Chinongruppen, in seinen Abkömmlingen für Farbstoffdarstellungen auszuwerten wäre. Ob diese Vermutung sich bestätigt, kann aber erst erwiesen werden, wenn es gelungen ist, einen grösseren Einblick in den Aufbau und in das Verhalten dieser hochmolekularen Körper zu gewinnen.

E. Philippi, Henri de Diesbach, William Hobson and Mildred Mills, Max Hartenstein - um nur einige der wichtigsten Namen zu nennen - ist es durch langwierige Untersuchungen in vieler Beziehung bereits gelungen, tiefer in die Eigenarten der Dinaphtanthracenreihe einzudringen.<sup>1)</sup> Dass die Erfolge zwar noch nicht immer im Verhältnis zu der aufgewendeten Mühe standen, war vielleicht zunächst einmal dem Umstand zuzuschreiben, dass es bis vor kurzem ausserordentliche Schwierigkeiten bereitete, das Ausgangsmaterial - ich denke hierbei in erster Linie an

1) Literaturangaben über die bisher erschienenen bedeutendsten Arbeiten aus der Dinaphtanthracenreihe s. Anh.

die Pyromellithsäure <sup>1)</sup> - in befriedigender Ausbeute zu gewinnen, und die Versuche daher in vielen Fällen aus Substanzmangel abgebrochen werden mussten. Dieser Übelstand wurde dadurch beseitigt, dass die Rottleberer Tetralinwerke dem Institut genügende Mengen von dem nach Schroeters Patent <sup>2)</sup> hergestellten Octohydroanthracen zur Verfügung stellten. Dank diesem Entgegenkommen war ein bequemer, gangbarer Weg zur Darstellung dieser Tetracarbonsäure gefunden. Mit geringen Abänderungen im Verfahren wurde nun die Gewinnung nach der Vorschrift von J.v.Braun ausgeführt.

Wenn man diesen Erfolg auch keinesfalls unterschätzen darf, so wäre es doch verfehlt anzunehmen, man hätte nun gewonnenes Spiel, und es bedürfe jetzt nur noch einer kleinen Mühe, um alle gewünschten Aufschlüsse über das bisher schwer zugängliche Gebiet zu erhalten. Neue Hindernisse treten in den Weg und hemmen den Fortschritt. Viele Verbindungen aus der Dinaphtanthracenreihe sind amorph oder nur mikrokristallin und bereiten daher oft schwer überbrückbare technische Schwierigkeiten.

1) vergl. die verschiedenen Darstellungsarten der Pyromellithsäure:  
Erdmann: A.80, 281 (1851) J.pr.52, 432  
Baeyer: A.Suppl.7, 36 (1870)  
Jacobsen: B.17, 2517 (1884)  
Verneuil: C.r.132, 1342 (1901)  
Schroeter: M.f.Ch.29, 749 (1908)  
Feist: B.44, 135 (1911)  
Freund, Fleischer und Gofferjé: A.414, 37  
Mills: Journal of the chemical Society of London 101, II 2192 (1912)  
Meyer und Steiner: M.f.Ch.35, 392 (1914)  
Philippi: A.428, 286 (1922)  
Henri de Diesbach: Helvetia chemica acta VI, 548 (1923)  
J.v.Braun: B.57, 681 (1924)

2) DRP 333 158 Frdl.Bd.13, 379

rigkeiten bei der Filtration. Manche besitzen keinen Schmelzpunkt, lassen sich deshalb häufig schlecht identifizieren; ihre Löslichkeitsverhältnisse liegen vielfach so ungünstig, dass sie sich nicht umkristallisieren lassen, und die Reindarstellung dadurch zuweilen unerreichbar wird.

Die von mir dargestellte Dinaphtanthracendichinondisulfosäure sowohl als auch das daraus gewonnene Tetraoxydihydrodinaphtanthracendichinon, die in nachstehender Arbeit beschrieben werden sollen, liefern Beispiele für diese unerfreulichen, die Erforschung des Gebiets erschwerenden Eigenschaften dieser hochmolekularen Körper.

#### KURZE ÜBERSICHT ÜBER DIE DARSTELLUNGSWEISE

#### DER DINAPHTANTHRACENDICHINONDISULFOSÄURE UND DES TETRAOXYKÖRPERS.

Nach gründlicher Durchsicht der entsprechenden Anthrachinonliteratur <sup>1)</sup> wurde der Versuch, zwei Sulfogruppen in das Dinaphtanthracendichinon einzuführen, in Anlehnung an die Vorschrift von R.E. Schmidt unternommen. So glatt an sich die Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure (45-50% SO<sub>3</sub>) vor sich ging, so schwierig gestaltete sich die Reinigung des Rohprodukts. Das sonst übliche Verfahren, über das disulfosaure Ca-, Pb-, Ba- oder Ag-salz eine analysenreine Säure zu erzielen,

1) vergl. Darstellungsweisen der Anthrachinonsulfosäuren:

B.3, 359

Perkin: B.9, 681

Iljinski: B.36, 4194-97

R.E.Schmidt: B.37, 66-68

Düschmann: B.37, 332

B.37, 646

Caro, Graebe und Liebermann: A.160, 130-37

Frdl.I 302 DRP 149 801, 157 123, 202 398, 214 156

scheiterte an den Löslichkeitsverhältnissen dieser Körper; denn da sie fast ebenso schwer wasserlöslich waren wie das jeweils als Nebenprodukt auftretende  $\text{CaSO}_4$ , bzw.  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  gab es keinen Weg, eine vollständige Trennung der disulfosauren Salze von den anorganischen Beimengungen herbeizuführen, weil die sonst gebräuchliche Methode der fraktionierten Kristallisation nicht in Frage kommen konnte. Die Bemühungen, über das schwer lösliche K- oder Na-salz zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen, waren deshalb erfolglos, da beide Verbindungen sich in einer Form ausschieden, die unfiltrierbar war.

Nach vielen vergeblichen Versuchen glückte es mir schliesslich, durch zweimaliges Umfällen mit Essigsäureanhydrid ein schwefelsäurefreies Produkt zu gewinnen. Durch Versetzen mit  $\text{AgNO}_3$  entstand in grösster Reinheit das dinaphtanthracendichinondisulfosaure Silber-salz; es konnte nun durch die Analyse einwandfrei festgestellt werden, dass bei der Sulfurierung unter den angegebenen Versuchsbedingungen als Hauptprodukt sich eine Dinaphtanthracendichinondisulfosäure gebildet hatte.

Bei dem Austausch der Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen verhielt sich die höher kondensierte Säure in manchen Punkten anders als die analogen Anthrachinonderivate. Während bei diesen mit Erdalkalischmelzen unter Druck glänzende Resultate gezeitigt werden, versagte diese Methode bei der hochmolekularen Verbindung vollkommen. Hingegen führte die Kalischmelze, die bei den Anthrachinonsulfosäuren - in konzentrierter Form angewendet - sehr leicht Zersetzungen hervorruft, bei den Dinaphtanthracendichinondisulfosäuren ohne Zerfallser-

scheinungen zu dem gewünschten Ergebnis. Interessant war die Beobachtung, dass die Analyse des Endprodukts auf die Bildung eines Tetraoxykörpers hindeutete, woraus ersichtlich ist, dass bei der Reaktion nicht nur die beiden  $\text{SO}_3\text{H}$ -gruppen durch OH-gruppen ersetzt wurden, sondern durch Oxydation vermittels des Luftsauerstoffs noch zwei weitere Oxygruppen in das Molekül eintraten. Vergleicht man hiermit die korrespondierenden Vorgänge bei den Anthrachinonsulfosäuren, so ist auch hier ein Unterschied bemerkbar; zwar wirkt auch in diesem Falle der Luftsauerstoff oxydierend ein, jedoch immer nur in dem Masse, dass wir eine Hydroxylgruppe mehr als Sulfogruppen vorhanden waren in den Oxyverbindungen nachweisen können; ich erinnere beispielsweise nur an die Entstehung des Flavopurpurins aus der Anthrachinon-2-6-disulfosäure oder des Anthrapurpurins aus der Anthrachinon-2-7-disulfosäure, beides bekanntlich nur Trioxyverbindungen.<sup>1)</sup>

Zur näheren Orientierung über alle Einzelheiten verweise ich auf den experimentellen Teil, der Aufschluss gibt sowohl über Materialdarstellung als auch insbesondere über die Versuchsbedingungen zur Gewinnung der genannten Körper, und der alle ausführlichen Angaben der angewendeten Reinigungsmethoden enthält.

1) vergl. die bezügliche Anthrachinonliteratur:

Houben-Weyl III.561ff.	DRP 172 642 (Elb.)
B.36,2941 (1903)	" 170 108 ( " )
B.36,4197 (1903)	" 170 329 (Wed.)
B.37,66 (1904)	" 178 631 (Elb.)
DRP 103 686 (Elb.)	" 186 526 (Bad.)
" 103 988 ( " )	" 194 955 (Wed.)
" 106 505 (Höchst)	" 195 874 ( " )
" 111 919 ( " )	" 197 607 (Elb.)
" 145 188 ( " )	" 197 649 ( " )
" 156 762 (Elb.)	" 205 097



**EXPERIMENTELLER TEIL**

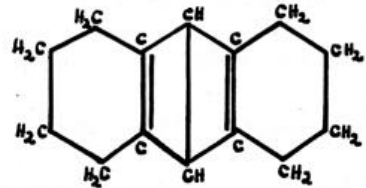
GEWINNUNG DES AUSGANGSMATERIALS - DES DINAPHTANTHRACENDICHINONS

ÜBERBLICK ÜBER DIE MATERIALDARSTELLUNG.

REAKTIONSSCHEMA AN HAND VON STRUKTURBILDERN.

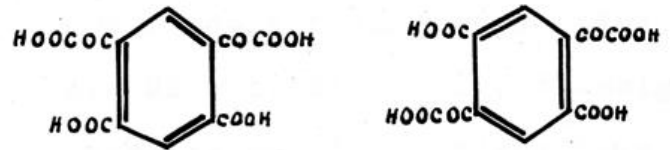
AUSGANGSMATERIAL: OCTOHYDROANTHRACEN ENDPRODUKT: DINAPHTANTHRACENDICHINON

Octohydroanthracen:



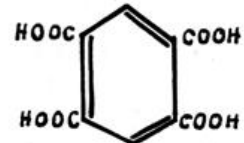
I. Oxydation in alk.Lösung:

Bildung der beiden isomeren  
Diphtalonsäuren.



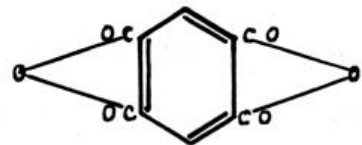
II. Oxydation in saurer Lösung:

Entstehung von Pyromellithsäure.



III. Kochen mit Essigsäureanhydrid:

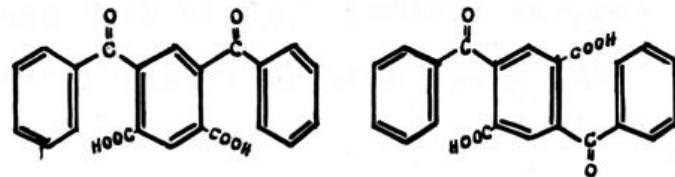
Bildung von Pyromellithsäureanhydrid.



IV. Kondensation des Pyromellithsäure-  
anhydrids mit Benzol und  $AlCl_3$  nach  
Friedel-Crafts.

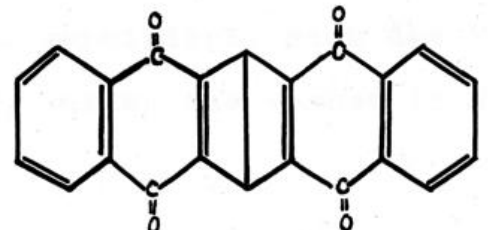


Bildung der beiden isomeren  
Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren.



V. Kondensation der beiden Isomeren

durch konz.  $H_2SO_4$  zu  
linearem Diphtaloylbenzol  
=Dinaphtanthracendichinon.



DARSTELLUNG DER PYROMELLITHSÄURE AUS OCTOHYDROANTHRACEN.<sup>1)</sup>

(Reaktionsgleichung s.S.6 I-II u.S.10)

20g feingepulvertes Octohydroanthracen - kurz Octhracen genannt - wurden in einem 2Liter Rundkolben in ca.800ccm Wasser suspendiert. Die Lösung wurde durch einige Tropfen Sodalösung alkalisch gemacht. Von der berechneten Menge Kaliumpermanganat wurde ein Teil - ungefähr 80g - sofort hinzugefügt. Dieses Reaktionsgemisch wurde auf einem siedenden Wasserbad so lange unter kräftigem Turbinieren erhitzt, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hatte. Ich trug portionsweise so viel von dem fein zerriebenen  $\text{KMnO}_4$  in die Lösung ein, bis die violette Farbe auch nach mehrstündigem Rühren nicht mehr verschwand. Die Beendigung der Oxydation konnte ausserdem an dem erkalteten Reaktionsgemisch daran erkannt werden, dass kein unverbrauchtes Octhracen mehr auf der Oberfläche schwamm. Die Umsetzung nahm ca.16-20 Stunden in Anspruch.

Der ausgeschiedene Braunstein wurde heiss abfiltriert. War das Filtrat getrübt, so goss ich die Flüssigkeit mehrmals durch dasselbe Filter, bis sie vollkommen klar hindurchlief. Nach gründlichem Auswaschen mit siedendem Wasser wurde das  $\text{MnO}_2$  - um möglichst alle Verluste zu vermeiden - mehrere Minuten mit Wasser ausgekocht. Die Filtrate wurden vereinigt; falls die Lösung noch violett gefärbt war, reduzierte ich das überschüssige  $\text{KMnO}_4$  durch einige Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

In einer grossen Porzellanschale wurde das Volumen der Flüssigkeit durch Einengen auf dem Wasserbad etwas vermindert. Nach dem Versetzen mit der berechneten Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden die vorher in der

1) J.v.Braun: B.57,681 (1924)

alkalischen Lösung entstandenen Diphtalonsäuren nun in saurer Lösung auf dem Wasserbad mit  $\text{KMnO}_4$  zu Pyromellithsäure oxydiert. Es ist ratsam, beim Hinzufügen des fein gepulverten Kaliumpermanganats äusserst vorsichtig zu verfahren, weil die Oxydation in der Hitze sehr stürmisch verläuft und leicht Verluste durch Verspritzen der Flüssigkeit entstehen können.

War die angewandte Schwefelsäuremenge zu gering, so schied sich gegen Ende der Oxydation wieder Braunstein ab, der dann abfiltriert, ausgewaschen und ausgekocht wurde. Nahm ich hingegen zuviel Schwefelsäure, sodass die Lösung nach beendeter Reaktion noch unverbrauchte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthielt, so musste der störende Einfluss der schwer flüchtigen Säure durch Neutralisation mit Soda oder Kalilauge beseitigt werden. Da aber ein Überschuss an anorganischen Salzen das Extrahieren der Pyromellithsäure sehr erschwert, die Ausbeute also verschlechtert, empfiehlt es sich, etwas weniger als die berechnete Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu verwenden.

Zeigte die Farbe der Flüssigkeit das Vorhandensein von unverbrauchtem  $\text{KMnO}_4$  an, so führte ich die Reduktion durch eine Spur  $\text{H}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  herbei.

Um aus dem gebildeten pyromellithsauren Kalium die freie Säure zu gewinnen, wurde die Lösung mit einem Überschuss konz.  $\text{HCl}$  versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

Durch erschöpfende Extraktion im Soxleth mit Aceton wurde die aufs feinste pulverisierte, trockne Substanz von den Verunreinigungen wie  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  befreit. Das Aceton wurde abdestilliert, und die zurückbleibende, etwas rötlich gefärbte Pyromellithsäure aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ich erhielt so ein schneeweisses ganz reines Produkt.

Die Ausbeuten der ersten Chargen waren schlecht; erst nachdem ich anstatt auf freier Flamme die Lösungen schon von Beginn an auf dem Wasserbad einengte, wurden sie befriedigend. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmassregel gewann ich durchschnittlich bei der ersten Kristallisation 15-16g Pyromellithsäure aus 20g Octhracen. Die Mutterlaugen von mehreren Chargen wurden vereinigt und durch Eindampfen etwas konzentriert. In den meisten Fällen schied sich die Pyromellithsäure hieraus nicht kristallin ab, sondern es bildete sich eine dicke, weisse Masse, die im Aussehen sauer gewordener Milch ähnlich war. Um sie kristallin zu erhalten, wurde sie durch Erwärmen auf dem Wasserbad wieder gelöst und mit ganz wenig verdünnter  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$  (30%ig) versetzt. Impfte ich jetzt die Lösung mit einigen Pyromellithsäurekristallen, so fielen beim Erkalten gut geformte Tafeln aus. Durchschnittsausbeute: 3-4g pro Charge, sodass sich die Gesamtausbeute auf 18-20g erhöhte, das sind auf Octhracen als Ausgangsmaterial berechnet 90-100%, in Bezug auf die theoretische Ausbeute 66-74%.

Auch nach dem Abdestillieren des Acetons kam es einmal vor, dass die Substanz nicht kristallin sondern als klebriger Brei ausfiel, der sich nicht aus heissem Wasser umkristallisieren liess. Nach dem Hinzufügen von Aceton schied sich zwar ein kleiner Teil in Form von Kristallen ab, der abfiltriert wurde. Der zurückbleibende Brei wurde zunächst mit Soda alkalisch gemacht, sodann mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach kurzer Zeit zeigten sich Pyromellithsäurekristalle in reichlicher Menge.

Verarbeitet wurden im ganzen 220g Octhracen in 11 Chargen zu je 20g. Die Gesamtausbeute an Pyromellithsäure betrug ca. 150g.

( vergl. hierzu die oben im Text ausgeführten Angaben. )

Die Pyromellithsäure kristallisiert mit 2 Molekülen Wasser; um das Kristallwasser zu entfernen, wurde die fein gepulverte Substanz mehrere Stunden im Vakuum auf 80° erhitzt.

Der Schmelzpunkt der Pyromellithsäure wurde nicht - wie von Braun angegeben - bei 265° gefunden, sondern betrug bei mehrmaliger Bestimmung stets 283°, ein Zeichen dafür, dass die Pyromellithsäure in ihr Anhydrid übergegangen war.

Berechnung der zur Oxydation notwendigen Menge  $\text{KMnO}_4$ .

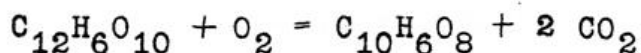
a) in alkalischer Lösung:

Die Oxydation des Octthracens zu Diphtalonsäure vollzieht sich nach folgender Gleichung:  $\text{C}_{14}\text{H}_{18} + 10 \text{O}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{10} + 2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

2  $\text{KMnO}_4$  geben in alkalischer Lösung 3 Atome Sauerstoff ab, also sind für 20g Octthracen  $\frac{2.158,03.20.20}{3.186} = 226,6\text{g KMnO}_4$  erforderlich.

b) in saurer Lösung:

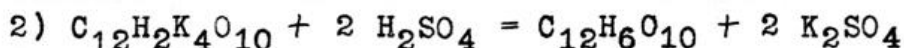
Diphtalonsäure wird zu Pyromellithsäure oxydiert:



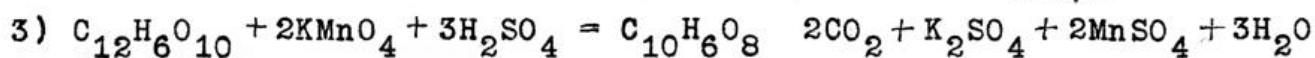
2  $\text{KMnO}_4$  geben in saurer Lösung 5 Atome Sauerstoff ab. Aus 20g Octthracen erhält man theoretisch 33,3g Diphtalonsäure (bzw. 49,7g des Kaliumsalzes), um diese zu Pyromellithsäure zu oxydieren, gebraucht man daher  $\frac{2.158,03.2.33,3}{5.310} = 13,6\text{g KMnO}_4$

Berechnung der Schwefelsäuremenge. (Überschlagsrechnung)

1) Neutralisation des bei der alkalischen Oxydation entstandenen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



für 49,7g diphtalonsaures Kalium gebraucht man  $\frac{196,2.49,7}{462,4} = 21,1\text{g H}_2\text{SO}_4$



für 33,3g Diphtalonsäure gebraucht man  $\frac{294.33,3}{310} = 31,6\text{g H}_2\text{SO}_4$

### ANHYDRISIEREN DER PYROMELLITHSÄURE.<sup>1)</sup>

10g kristallwasserfreie Pyromellithsäure wurden in einem kleinen Rundkolben mit 30g frisch überdestilliertem Essigsäureanhydrid versetzt; die Lösung wurde am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr zum Sieden erhitzt. Nach einer Viertelstunde war die Anhydrierung fast vollständig erfolgt. Beim vorsichtigen Dekantieren der siedend heissen Flüssigkeit schieden sich die hellgelben, fast farblosen Pyromellithsäureanhydridkristalle zum grossen Teil sofort ab. Die Lösung wurde, bevor sie sich abgekühlt hatte, im Vakuumexsikkator konzentriert. Nach dem Erkalten wurden die prachtvoll ausgebildeten Kristalle über ein Glasfilter abfiltriert, mehrmals mit Essigsäureanhydrid nachgewaschen und gut trocken gesaugt. Die Mutterlauge kann unter Zusatz von etwas frischem Essigsäureanhydrid zur zweiten Charge verwendet werden. Ich fand es indessen ratsamer, bei jedem Versuch ganz neues Essigsäureanhydrid zu nehmen, die Mutterlaugen zu vereinigen und die nach dem Einengen der Lösung ausgefallenen Kristalle gesondert zu sammeln. Sie sind tiefer gelb gefärbt und nicht ganz so rein, jedoch konnte durch ihre Gewinnung die Gesamtausbeute erheblich verbessert werden.

Das Anhydrid wurde zunächst im Exsikkator über CaO, sodann im Vakuum bei 100° getrocknet.

Der Schmelzpunkt des Pyromellithsäureanhydrids lag bei 285°.

Nach zwölfmaliger Wiederholung des Prozesses hatte ich aus 131g wasserfreier Pyromellithsäure 98g Pyromellithsäureanhydrid gewonnen, d. s. 89,2% d. Th.

1) M. f. Ch. 43, 617 (1922)  
s. S. 6 III



DARSTELLUNG DER BEIDEN ISOMEREN DIBENZOYLBENZOLDICARBONSÄUREN  
DURCH KONDENSATION DES PYROMELLITHSÄUREANHYDRIDS  
MIT BENZOL MITTELS  $\text{AlCl}_3$  NACH FRIEDEL-CRAFTS.<sup>1)</sup>

10g Pyromellithsäureanhydrid wurden in 180g Benzol - das zuvor über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und frisch überdestilliert war - suspendiert und mit 10g  $\text{AlCl}_3$  versetzt. In einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben wurde die Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt. Die zunächst gelbe Farbe der Flüssigkeit ging bald in braunrot über. Nach Verlauf von jedesmal einer Stunde wurde der Kork für einen Augenblick gelüftet, und ich schüttete möglichst schnell 5g  $\text{AlCl}_3$  in die siedende Lösung. Im ganzen soll die Menge des hinzugesetzten gepulverten, wasserfreien  $\text{AlCl}_3$  25g betragen. Nach 4stündigem Erhitzen war die Kondensation beendet. Zu dem erkalteten Reaktionsgemisch wurde zur Zersetzung des  $\text{AlCl}_3$  so lange Eis und verdünnte Salzsäure hinzugefügt, bis keine Erwärmung mehr auftrat. Das Rohprodukt, das zum Teil weiss zum Teil braun gefärbt war, wurde abfiltriert, wiederholt mit Salzsäure nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Zur Reinigung löste ich das Kondensationsprodukt in konzentrierter Sodalösung auf, filtrierte die siedend heisse Flüssigkeit von den ungelösten Verunreinigungen ab und wusch gründlich mit Sodalösung nach. Das Filtrat wurde vorsichtig möglichst tropfenweise mit verdünnter HCl versetzt; nach Überschreitung des Neutralpunkts fielen die beiden isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren als schneeweisser, etwas zäher Niederschlag aus. Sie wurden gut mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen,

1) Philippi: M.f.Ch. 32,632  
s.S. 6 IV

fest abgesaugt und zuletzt im Vakuum bei 80° vollends getrocknet. Der in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unlösliche Rückstand wurde, um die Ausbeute möglichst vorteilhaft zu gestalten, nochmals mit Sodalösung gekocht. Der sich aus dem Filtrat beim Ansäuern mit HCl ausscheidende Niederschlag wurde mit der Hauptmenge vereinigt.

Die Kondensation wurde 9mal in Chargen von ca. 10g ausgeführt. Ausbeute: Aus 98g Pyromellithsäureanhydrid gewann ich 168g Dibenzoylbenzoldicarbonensäuren, d. s. 68,4% d. Th.

KONDENSATION DER BEIDEN ISOMEREN DIBENZOYLBENZOLDICARBONSÄUREN  
ZUM DINAPHTANTHRACENDICHINON.<sup>1)</sup>

5g der isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonensäuren wurden in einem mit  $\text{CaCl}_2$ -rohr versehenen, gut getrockneten, kleinen Rundkolben in ca. 40g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Durch Eintauchen in ein siedendes Wasserbad wurde das Reaktionsgemisch auf eine annähernd konstante Temperatur gebracht (sie schwankte zwischen 90-97°). Die anfangs gelbe Flüssigkeit nahm bald eine von dunkelbraunrot nach dunkelgrün variierende Farbe an. Nach 5stündigem Erhitzen goss ich die Lösung, in der das Dinaphtanthracendichinon teilweise bereits in äusserst feinen, seidenglänzenden, hellgelbgrünen Nadelchen herumschwamm, in eine Porzellanschale und liess sie 12-15 Stunden mit Filtrierpapier bedeckt an feuchter Luft in der Kälte stehen. Die Ausbeute konnte dadurch wesent-

1) M.f.Ch. 32,634 (1911)  
s.S.6 v

lich gesteigert werden. Es entstand über Nacht ein dicker Kristallbrei. Die asbestartigen Nadeln wurden am folgenden Morgen über ein Glasfilter (Korngrösse 3) abgesaugt. ( Produkt I )

Das dunkelbraunrot gefärbte Schwefelsäurefiltrat wurde zwecks erneuter Kristallabscheidung wieder einige Tage kühl gestellt. Aus dieser Mutterlauge fielen nochmals reichliche Kristallmengen aus, allerdings von gelbbrauner Farbe. ( Produkt II )

Beide Produkte wurden nach dem Abfiltrieren zunächst mehrmals mit Eisessig, sodann mit Wasser gründlich nachgewaschen möglichst auf Säurefreiheit.

Die Eisessigfiltrate wurden vereinigt, und durch ihre Aufarbeitung die Ausbeute vermehrt. ( Produkt III )

Die Filtrate des zweiten Produkts wurden von mehreren Chargen gesammelt und in das 10fache Volumen Wasser gegossen; ich liess den dunkelbraunen Niederschlag absitzen und wusch ihn nach dem Abfiltrieren gut aus. ( Produkt IV )

Jedes Produkt wurde zuletzt im Vakuum bei 80° getrocknet.

Die Kondensation wurde 23mal in 5-10g Chargen ausgeführt.

Ausbeute:<sup>1)</sup> Produkt I: 48,6g reines Dinaphtanthracendichinon. Fp.403°

Produkt II: 32,6g Fp.260°

Produkt III und IV: 20,9g

Da der zu niedrig gefundene Schmelzpunkt der drei letzten Produkte die Annahme wahrscheinlich machte, dass eine Verunreinigung durch unkondensierte oder halbkondensierte Substanz vorlag, wurde die Reaktion unter den bereits angegebenen Versuchsbedingungen wiederholt. Der Ertrag an reinem Dinaphtanthracendichinon ( Fp.403° ) konnte auf diese

1) vergl. die von R.Seka und O.Schmidt im M.f.Ch.47,628 angegebenen Ausbeuten.

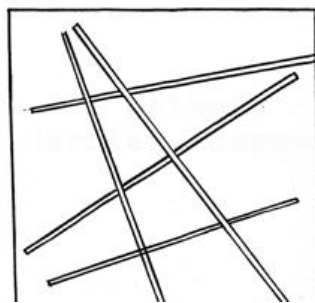
Weise auf 57,4g d.s.55,2% d.Th.erhöht werden.

Alle Produkte, deren Schmelzpunkt von dem des reinen Dichinons abwich, wurden aus frisch überdestilliertem, siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Ich rechnete für 10g Substanz ca.50ccm Nitrobenzol und erhitzte das Gemisch in einem kleinen mit Steigrohr versehenen Rundkolben, bis die Lösung lebhaft zu sieden begann; ich hielt die Temperatur ca.5Minuten konstant und filtrierte dann die heisse Flüssigkeit durch einen fest in den Trichterhals gesteckten Wattebausch. Aus dem dunkelbraunrot gefärbten Nitrobenzol schied sich bei längerem Stehen ein braungelber Körper aus. Um ein helleres, reineres Produkt zu erzielen, wurde die Lösung 10 Minuten mit vorher ausgeglühter Tierkohle gekocht und möglichst heiss durch einen Wattebausch gegossen. Der hellgelbe, pulverige Niederschlag, der im Filtrat ausfiel, zeigte unter dem Mikroskop farblose Kristalle, die in Form von kleinen Platten und Tafeln auftraten, also nicht die für das Dichinon typischen gelben, lanzettartigen Nadeln aufwiesen. Bemerkenswert war auch, dass die Kristalle beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natriumcarbonatlösung bis auf einen ganz minimalen Rest verschwanden, sich beim Erkalten der Lösung aber wieder in zahlreicher Menge abschieden. Da ausserdem ihr Schmelzpunkt nach dem Trocknen nicht über 400° sondern bei 270° lag, war mit Bestimmtheit anzunehmen, dass dieser Körper kein Dinaphtanthracendichinon sein konnte. Es musste sich bei dieser Verbindung entweder um die halbkondensierte Substanz, also um die Benzoylanthrachinoncarbonsäure oder um eine Dinaphtanthracendichinonmonosulfosäure handeln. Um durch die Analyse feststellen zu können, welches von den beiden Produkten hier in Frage kam, war die Reindarstellung der Salze oder der freien Säure Bedingung.

Zu diesem Zweck wurden 0,5g der betreffenden Substanz in einem geringen Überschuss reiner, vorher filtrierter Kaliumcarbonatlösung zum Sieden erhitzt; der geringe, gelbe, unlösliche Rückstand, der von Spuren gebildetem Dichinon herrührte, wurde abfiltriert. Nach einigen Minuten schied sich das Kaliumsalz in dicken, weissen Flocken im Filtrat aus. Unter dem Mikroskop betrachtet war der Niederschlag zwar kristallin, doch nicht von einheitlicher Form ( Nadeln und Drusen ). Die Kristalle wurden deshalb nochmals auf dem Wasserbad gelöst, und die Lösung über Nacht in der Kälte stehen gelassen, aber es war trotzdem kein besseres Resultat zu verzeichnen. Auch das ganz langsame Auskristallisieren auf einem allmählich erkaltenden Wasserbad führte zu keinem günstigeren Ergebnis. Der flockige Niederschlag wurde nun über einer Knopfnutsche mit gehärtetem Filter abgesaugt, jedoch verstopfte das sehr fein verteilte Kaliumsalz die Poren derart, dass die Filtration vollkommen ins Stocken geriet, und der Versuch, die Substanz in analysierbarer Form zu gewinnen nach zwei Tagen aufgegeben werden musste, da alle Bemühungen erfolglos waren.

Die Darstellung des Natriumsalzes gelang indessen wider Erwarten ausgezeichnet und führte zu dem gewünschten Ziel:

0,8g Substanz wurden so lange mit einer reinen, verdünnten, vorher filtrierten Sodalösung versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalische Reaktion zeigte. Die siedend heisse Lösung wurde vom Dichinon befreit. Aus dem Filtrat kristallisierten über Nacht in der Kälte prachtvolle, lange, ganz schmale, seidenartige, hellgelbe Stäbchen aus, die unter dem Mikroskop vollkommen einheitliche Struktur aufwiesen:



Die Kristalle liessen sich bequem über einer Knopfnutsche mit gehärtetem Filter absaugen. Sie wurden fest abgepresst und zur Entfernung des Natriumcarbonats mit wenig kaltem Wasser ungeachtet des Substanzverlustes nachgewaschen. Das in Lösung gegangene Natriumsalz schied sich im Filtrat wieder aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad verschwand der Niederschlag wieder; durch Hinzufügen von verdünnter HCl konnte nach Überschreitung des Neutralpunkts die freie Säure gewonnen werden. Diese wurde abfiltriert, mit viel verdünnter HCl nachgewaschen und sodann im Vakuum bei 80-100° getrocknet.

Das Natriumsalz hingegen wurde zunächst 4 Tage an der Luft liegen gelassen, da es auf Kristallwassergehalt geprüft werden sollte. Zu diesem Zweck wog ich eine Probe genau ab und erhitzte diese 0,3135g im Vakuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz. Die Wägungen wurden wegen der starken Hygroskopizität des entwässerten Natriumsalzes im geschlossenen Wägegläschen ausgeführt. Der Gewichtsverlust betrug 42mg, das entspricht einem Kristallwassergehalt von 13,36%, berechnet wurden für 3 Moleküle H<sub>2</sub>O 12,60%.

Die Mikroanalyse des Natriumsalzes ergab:<sup>1)</sup>

I.	5,523mg:	11,767mg CO <sub>2</sub>	1,981mg H <sub>2</sub> O	0,702mg Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		gef.: 58,06% C	4,01% H	5,52% Na
	ber. für C <sub>22</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> Na.3H <sub>2</sub> O :	61,09% C	3,97% H	5,32% Na

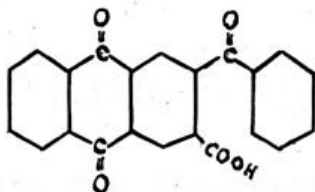
II. Natriumbestimmung:	6,604mg:	0,882mg H <sub>2</sub> O	0,933mg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	gef.:	13,36% H <sub>2</sub> O	5,28% Na
	ber. für C <sub>22</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> Na.3H <sub>2</sub> O :	12,60% H <sub>2</sub> O	5,32% Na

1) Diese sowie alle folgenden Mikroanalysen wurden nach der Methode von Pregl von dem Assistenten des Instituts Herrn Dr. F. Hernler ausgeführt.

Die Mikroanalyse der vakuumgetrockneten freien Säure ergab:

2,398mg:	6,510mg CO <sub>2</sub>	0,738mg H <sub>2</sub> O
gef.:	74,04% C	3,44% H
ber.für C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> :	74,16% C	3,37% H

Die sehr gut mit der Theorie übereinstimmenden Analysenwerte der freien Säure lieferten den Beweis, dass der fragliche Körper nur eine Benzoylanthrachinoncarbonsäure sein konnte, und zwar musste sie auf Grund ihrer Bildungsweise folgende Struktur besitzen: 1)



Eine Monosulfosäure, die 63,16% C und 2,39% H besitzen muss, konnte also keinesfalls in Betracht kommen.

Die Benzoylanthrachinoncarbonsäure schmolz bei 280° (unkorrigiert)

Der Schmelzpunkt des Natriumsalzes lag bei 313-315° ( " )

1) vergl. E. Philippi: M.f.Ch. 34, 710 (1913)  
R. Seka und O. Schmidt: M.f.Ch. 47, 630-31 (1926)  
M.f.Ch. 43, 624 (1922)

I. TEIL

VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG

EINER DINAPHTANTHRACENDICHINONDISULFOSÄURE

UND IHRER WICHTIGSTEN SALZE



## SULFURIERUNG DES DINAPHTANTHRACENDICHINONS.<sup>1)</sup>

Zur Orientierung über das Verhalten des Dinaphtanthracendichinons gegen rauchende Schwefelsäure wurde ein Vorversuch im Reagenzglas ausgeführt:

1½g reines Dinaphtanthracendichinon ( Fp.403° ) wurden mit 3g Oleum ( 45-50% SO<sub>3</sub> ) und einer Spur Quecksilber versetzt; diese Mischung erhitzte ich 1½ Stunden und sorgte dafür, dass die Temperatur des Paraffinbads 150° nicht überstieg. Die anfangs gelbe Farbe der Lösung ging bald in tiefdunkelrot über. Nach einiger Zeit erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer festen, braunroten Masse. Der untere Teil des Reagenzglases wurde abgesprengt, der Inhalt in eine Porzellanschale entleert und mit konz.HCl gut verrührt. Beim Hindurchgiessen durch einen Glasgoochtiiegel schieden sich im Filtrat zwar wenig aber sehr gut ausgebildete Kristalle ab; jedoch geriet die Filtration sehr bald ins Stocken. Trotz stundenlangem Absaugen blieb der Tiegelinhalt breiartig; er wurde deshalb in heissem Wasser gelöst und mit dem Filtrat vereinigt. Nachdem das Flüssigkeitsvolumen durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad vermindert worden war, kristallisierten beim Erkalten feine, hellgelbe, sternförmige Gebilde aus; da sie aber nur in geringer Anzahl vorhanden waren, wurde die Lösung auf dem Wasserbad weiter konzentriert. Die Kristalle verschwanden, dafür fiel nach einiger Zeit in guter Ausbeute ein amorph aussehender Niederschlag aus. Hierzu möchte ich bemerken, dass es mir auch später trotz der vielen angestellten Versuche

1) E.Philippi und R.Seka: M.f.Ch.45,266 (1924)  
vergl.die Versuche über Anthrachinonsulfosäurebildung in Gegenwart von Hg: R.E.Schmidt-B.37,66(1904) und Iljinski-B.36,4194 (1903)

niemals wieder geglückt ist, gut ausgebildete Sulfosäurekristalle zu isolieren, in welchen Konzentrationsverhältnissen ich auch arbeiten mochte, im günstigsten Falle war die Substanz mikrokristallin, sodass die Vermutung nahe liegt, es könnte sich bei den eben erwähnten geringen Kristallmengen um Nebenprodukte von anderer Struktur gehandelt haben.

Der amorphe Niederschlag wurde nun mehrere Stunden abgesaugt, und ich erhielt so ein von der Hauptmenge  $H_2SO_4$  und  $HCl$  befreites Produkt. Der der Substanz noch anhaftende Salzsäurerest wurde zuerst im Exsikkator über  $CaO$ , sodann durch Erhitzen im Vakuum auf  $110^\circ$  vollends vertrieben. Die schwer flüchtige Schwefelsäure war wenigstens soweit entfernt, dass die getrocknete, gelbbraune Masse sich einigermaßen im Achatmörser pulverisieren liess. Ihre leichte Wasserlöslichkeit war ein Beweis dafür, dass die Sulfurierung des Dichinons glatt von statten gegangen war.

Die nächstliegende Aufgabe bestand jetzt darin, ein vollkommen schwefelsäurefreies, für die Analyse verwertbares Produkt herzustellen. Im allgemeinen gelingt diese Reinigung bei Sulfosäuren bekanntlich über den Umweg der Salzdarstellung. Bedingung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist, dass diese Körper betreffs ihrer Löslichkeit wesentlich andere Werte aufweisen als die entsprechenden, als Nebenprodukte auftretenden schwefelsauren Salze; es müssen also z.B. die sulfosauren  $K$ - und  $Na$ -salze schwerlöslich, die  $Pb$ -,  $Ba$ -,  $Ca$ - und  $Ag$ -verbindungen hingegen leichtlöslich sein.

Wie stand es nun mit den Löslichkeitsverhältnissen der hier in Frage kommenden dinaphtanthracendichinondisulfosauren Salze, und zu welchen Ergebnissen führte der auf diese Weise versuchte Reinigungsprozess?

### DARSTELLUNG DES KALIUMSALZES.

Da ein Reagenzglasversuch zeigte, dass sowohl das Kalium- als auch das Natriumsalz die geforderte Eigenschaft besass - es fiel nämlich beim Versetzen mit dem entsprechenden Carbonat ein weisser, flockiger, mikrokristalliner Niederschlag aus -, wurden  $\frac{3}{4}$ g der vakuumgetrockneten Sulfosäure in wenig Wasser heiss gelöst. Die gelborange gefärbte Flüssigkeit wurde, um sie von der geringen Trübung zu befreien, durch ein Faltenfilter gegossen. Das klare Filtrat erhitzte ich zum Sieden und fügte tropfenweise heisse, reine, vorher filtrierte Kaliumcarbonatlösung bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion hinzu. Der zuerst in seidig glänzenden, winzigen Nadelchen sich abscheidende Niederschlag wurde allmählich flockig; die Lösung wechselte beständig ihre Farbe von gelborange zu rotgrün bis graubraun. Die Flocken zeigten unter dem Mikroskop betrachtet zwar kristallinen Aufbau, jedoch war ihre Kristallform weder einheitlich noch gut ausgeprägt. Sie wurden daher durch Erwärmen nochmals gelöst und zum Wiederauskristallisieren über Nacht in die Kälte gestellt. Auf einer Knopfnutsche mit gehärtetem Filter versuchte ich am folgenden Morgen den ausgefallenen Niederschlag abzusaugen, doch scheiterten die Bemühungen an der äusserst feinen Substanzverteilung, die eine sofortige Verstopfung der Filterporen hervorrief. Auch durch erneutes, ganz langsames Auskristallisieren lassen auf einem erkaltenden Wasserbad konnte dieser Übelstand nicht beseitigt werden. Ein letzter Versuch, durch Einengen der Lösung bis zur Kristallhautbildung eine filtrierbare Form zu gewinnen, misslang ebenfalls; denn die seidigen in der Flüssigkeit schwebenden Nadeln waren

so fein, dass sie auch bei mehrmaligem Hindurchgiessen durch dasselbe gehärtete Filter immer wieder fast quantitativ mit der Flüssigkeit hindurchliefen. Schliesslich musste das Bestreben, das Kaliumsalz auf diese Weise in analysierbarer Form zu erhalten, als zwecklos aufgegeben werden.

#### ÜBERFÜHRUNG DES KALIUMSALZES IN DAS BLEISALZ.

Die seidig glänzenden Kristalle des Kaliumsalzes verschwanden, nachdem ich die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert hatte, in der Siedehitze vollkommen. Beim vorsichtigen Versetzen mit Bleiacetat fiel ein grobflockiger Niederschlag aus, der aller Voraussicht nach aus einem Gemisch von dinaphtanthracendichinondisulfosaurem Blei und Bleisulfat bestand. Die erkaltete Lösung wurde dekantiert, der am Boden befindliche Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen, scharf abgesaugt und getrocknet. Das gelblich aussehende Produkt wurde in verdünnter Salzsäure suspendiert; ich leitete nun eine Stunde einen regelmässigen Schwefelwasserstoffstrom durch die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit; ich liess die Lösung im  $H_2S$ -strom erkalten. Ihre tiefblauviolette Färbung rührte wahrscheinlich von spurenweise reduzierten Chinongruppen her, denn einige Tropfen 30%iges  $H_2O_2$  bewirkten augenblicklich ein Umschlagen der Farbe in gelb. Der erwartete schwarze Bleisulfidniederschlag war jedoch nicht aufgetreten; die Schwerlöslichkeit des disulfosauren Bleisalzes war schuld daran, dass die gewünschte Zerlegung in Bleisulfid und freie Sulfosäure missglückt war.

Aus der auf dem Wasserbad zur Entfernung des Schwefelwasser-

stoffs erhitzten Lösung fiel die Substanz unverändert wieder aus. Beim tropfenweise Hinzufügen von verdünnter  $H_2SO_4$  verschwand der voluminöse Niederschlag zum grössten Teil, an seine Stelle trat ein feinkörniger von  $PbSO_4$ ; ich kochte die Lösung einige Zeit und liess das Bleisulfat absitzen. Nach wiederholtem Filtrieren durch dasselbe Faltenfilter erhielt ich ein vollständig klares Filtrat. Die orangefarbene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der gelbgefärbte Rückstand blieb aber feucht, es war also trotz aller Vorsicht ein wenn auch nur minimaler Überschuss an Schwefelsäure vorhanden gewesen, sodass auch dieser Versuch nicht zu dem erstrebten Ziel einer schwefelsäurefreien Sulfosäure geführt hatte.

#### GEWINNUNG DES BARIUMSALZES.

0,1-0,2g der vakuumgetrockneten, salzsäurefreien Sulfosäure wurden in viel Wasser (ca. 250ccm) gelöst und mit aufgeschlemmtem, reinem, heissem Bariumcarbonat (das ich vorsichtshalber vorher noch mit Wasser digeriert und dann filtriert hatte, um etwaige noch vorhandene lösliche Verunreinigungen zu entfernen) in der Siedehitze versetzt. Nach dem Absitzen des Niederschlags wurde die erkaltete Lösung filtriert. Das Filtrat, das ohne jegliche Trübung sein musste, wurde auf dem Wasserbad eingeeengt, bis sich eine Kristallhaut bildete. Am folgenden Morgen wurde das sulfosaure Barium über einer Knopfnutsche mit gehärtetem Filter abgesaugt und gründlich mit Wasser nachgewaschen. Aus der Mutterlauge schieden sich bei weiterem Eindampfen nochmals grüngelbe Kristalle ab. Nach dem Trocknen im Vakuum bei  $100^\circ$ , wurde der Bariumgehalt mikroana-

lytisch bestimmt: 3,637mg: 1,220mg BaSO<sub>4</sub>  
gef.: 19,74% Ba ber.für C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Ba: 21,7% Ba

Es ist nicht ausgeschlossen, dass geringe Mengen von dinaphtanthracendichinonmonosulfosaurem Barium (14,1% Ba) sich als Nebenprodukt gebildet hatten und dem disulfosauren Salz beigemischt waren, dadurch würde der für dieses zu niedrig gefundene Bariumwert seine Erklärung finden.

#### WIEDERHOLUNG DER SULFURIERUNG MIT GRÖßEREN SUBSTANZMENGEN.

Nachdem der Vorversuch gelehrt hatte, dass die Sulfurierung unter den angegebenen Bedingungen sich ohne Schwierigkeit vollzogen hatte, wurden 10g Dinaphtanthracendichinon in einem kleinen Jenaer Erlenmeyer-Kolben (50ccm) mit 20g rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (45-50% SO<sub>3</sub>-gehalt)<sup>1)</sup> versetzt. Die Reaktion begann schon ohne Erhitzen unter starker Wärmeentwicklung; der Kolbeninhalt färbte sich sehr bald tiefbraunrot. Ein winziges Quecksilberkügelchen wurde hinzugefügt und das Gemisch langsam im Paraffinbad auf 130° erhitzt. Ich trug Sorge dafür, dass die Temperatur 1-1½ Stunden konstant blieb. Nach Verlauf dieser Zeit war fast alles SO<sub>3</sub> entwichen. Die erstarrte, braunrote Masse wurde in einen innen glasierten Porzellanmörser entleert; ich zerdrückte die festen, harten Stücke so lange mit wenig konz. HCl, bis eine gleichmässige, ockerfarbige Paste entstanden war, was erst nach mehrstündigem Bemühen gelang. Der

1) Da Oleum mit so hohem Anhydridgehalt kristalline Form besitzt, muss es vor dem Gebrauch durch vorsichtiges Erwärmen auf einem Sandbad verflüssigt werden.

letzte Rest der Sulfosäure, der sich nicht mehr mit dem Glasstab aus dem Kölbchen entfernen liess, wurde in wenig Wasser gelöst und die weinrote Flüssigkeit mit der Hauptmenge vereinigt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad etwas konzentriert, jedoch durfte ich das Gemisch nicht zu weit einengen, weil die sehr steife Paste sich merkwürdigerweise nicht trocken saugen liess. Ich wartete mit dem Abfiltrieren, bis sich eine beträchtliche Niederschlagsmenge ausgeschieden hatte; ich erzielte zwar auf diese Art nicht die Höchstaussbeute, hatte aber den nicht zu unterschätzenden Vorteil, die so gewonnene Sulfosäure wenigstens annähernd schwefelsäurefrei zu erhalten. Das aus der Mutterlauge nach Vertreiben der Salzsäure ausfallende Produkt war so durch konz. Schwefelsäure verunreinigt, dass es für die meisten Zwecke keine Verwendung finden konnte. Für alle folgenden Versuche jedenfalls kam nur die vakuumgetrocknete, pulverisierbare Sulfosäure in Betracht.

#### VERSUCH DURCH FRAKTIONIERTE KRISTALLISATION

#### EIN ANALYSENREINES BARIUMSALZ ZU GEWINNEN.

4-5g vakuumgetrocknete Sulfosäure wurden in vier Liter Wasser gelöst und in der Siedehitze mit reinem, aufgeschlemmtem, vorher mit Wasser digeriertem und filtriertem Bariumcarbonat versetzt. Die zuerst gelb gefärbte Lösung wurde vorübergehend grünlich, nach kurzer Zeit aber rot. Den teils weiss teils grünlich gefärbten Niederschlag liess ich so lange auf dem Wasserbad stehen, bis er sich vollkommen abgesetzt hatte, und das Bariumsulfat in eine filtrierbare Form übergegangen war. Nach dem Absaugen durch ein gehärtetes Filter wurde die klare, weinrote

Flüssigkeit auf dem Wasserbad eingeengt, bis sich eine Kristallhaut bildete. Der hellgrau gefärbte, kristalline Niederschlag wurde heiss abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen und zunächst an der Luft getrocknet. Die fein zerriebenen Kristalle wurden vor dem Analysieren mehrere Stunden im Vakuum auf 80° erhitzt. Ausbeute: 0,3g

Mikroanalyse: 9,845mg: 2,828mg BaSO<sub>4</sub> gef.: 16,9% Ba  
ber.für C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Ba: 21,7% Ba ber.für C<sub>22</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub><sup>Ba</sup>: 14,1% Ba

Vergleicht man den gefundenen Bariumgehalt mit den berechneten Bariumwerten, so ist die Annahme begründet, dass die analysierte Substanz sich aus einem Gemisch von mono- und disulfosaurem Salz zusammensetzte.

Die Mutterlauge wurde weiter auf dem Wasserbad konzentriert, bis das Flüssigkeitsvolumen nur noch ca.  $\frac{3}{4}$ l betrug. Nach dem Erkalten saugte ich die violett gefärbten Kristalle ab, trocknete sie nach dem Auswaschen mit Wasser zuerst an der Luft, sodann im Vakuum bei 80°.

Ausbeute: 1,2g

Mikroanalyse: 8,747mg: 4,240mg BaSO<sub>4</sub> gef.: 28,5% Ba

Das vorliegende Produkt bestand aller Wahrscheinlichkeit nach aus disulfosaurem Barium, welches durch geringe Mengen BaSO<sub>4</sub> (58,8% Ba) verunreinigt war. Es wurden einige Löslichkeitsproben ausgeführt, um eventuell durch Umkristallisieren einen reineren Körper zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg.

Der Rest der Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 0,5g und enthielt - wie die Analyse vermuten lässt - ( gefunden wurde ein Bariumgehalt von 51,3% ) wenig disul-



fosaures Barium, vorwiegend hingegen  $\text{BaCO}_3$  (69,6% Ba) und vielleicht auch noch etwas  $\text{BaSO}_4$  (58,8% Ba).

Wie aus dem Versuch hervorgeht, war es bei Anwendung der geringen Substanzmengen unmöglich, eine scharfe Trennung der einzelnen Bestandteile durch fraktionierte Kristallisation herbeizuführen, mit grösserem Materialaufwand aber zu arbeiten, war in Anbetracht der Schwerlöslichkeit des disulfosauren Bariumsalzes von vornherein schon aus technischen Gründen ausgeschlossen.

#### VERSUCH EINE REINE SULFOSAURE ZU GEWINNEN DURCH ZERSETZUNG DES SULFOSAUREN BARIUMS MIT KONZ.HCL.

2-3g Sulfosäure (Rohprodukt) wurden in 100ccm Wasser heiss gelöst. Beim langsamen Versetzen mit reinem, aufgeschlemmtem, heissem Bariumcarbonat fiel das sulfosaure Bariumsalz als violettgrauer Niederschlag aus. Ein grosser Überschuss von konz. Salzsäure - vorsichtig hinzugefügt - sollte die Zerlegung des sulfosauren Bariums in Bariumchlorid und freie Sulfosäure hervorrufen. Tatsächlich kristallisierten nach dem Verdampfen der Flüssigkeit sehr schöne, gelbgefärbte Tafeln und Nadeln aus, die nach völliger Vertreibung der Salzsäure eine mattrosa Färbung annahmen. Das Kristallgemisch wurde staubfein gepulvert und in einem Erlenmeyer-Kolben mit 50ccm absoluten Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler erhitzt; ich hoffte, dadurch eine Trennung der organischen von der anorganischen Substanz zu erreichen. Die heisse Lösung wurde durch ein gehärtetes Filter abgesaugt. Eine Probe des Filtrats wies nach dem Verdunsten des Alkohols nur einen ganz winzigen Kristall-

rückstand auf; deshalb vereinigte ich Niederschlag und Filtrat und leitete 5 Minuten lang einen trocknen, kräftigen, aus NaCl und  $H_2SO_4$  entwickelten Chlorwasserstoffstrom durch die zum Sieden erhitzte Lösung; ich kochte den Alkohol noch 10 Minuten am Rückflusskühler und filtrierte das Ungelöste heiss ab. Das Resultat war unverändert. Dem Aussehen der Kristalle nach zu urteilen, musste die Zerlegung stattgefunden haben, denn durfte ich in Anbetracht der gut ausgebildeten Tafeln auf das Vorhandensein von Bariumchlorid schliessen, so mussten als notwendige Forderung die Nadeln von der Bildung freier Sulfosäure herrühren. Die Annahme, dass die Zersetzung des sulfosauren Bariums wirklich eingetreten war, wurde noch durch nachstehenden kleinen Versuch bestätigt: Das Kristallgemisch wurde mit ganz wenig Wasser versetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt, der unlösliche Rückstand ( $BaSO_4$ ) abfiltriert und das klare Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Die Kristalle, die sich in reichlicher Menge abgeschieden hatten, besaßen wieder die oben erwähnte Form. Berücksichtige ich nun die Schwerlöslichkeit des sulfosauren Bariums, so bleibt mir keine andere Erklärung übrig, als dass in der Tat Bariumchlorid und freie Sulfosäure entstanden waren.

Trotz aller Bemühungen gelang es aber nicht, die Sulfosäure zu isolieren. Ein geeignetes Reagenz zur Entfernung des verunreinigenden Bariumchlorids konnte nicht gefunden werden, da merkwürdigerweise das einzige in diesem Falle brauchbare Extraktionsmittel - der absolute Alkohol - seine lösende Wirkung in bezug auf die Sulfosäure nicht ausreichend ausübte.

Als letzten Ausweg versuchte ich, die freie Sulfosäure durch Zersetzen des Bariumchlorids mit verdünnter Schwefelsäure zu gewinnen. Die Kristalle wurden in 100ccm Wasser klar gelöst; die genau abgemessene

Hälfte der Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt. Aus einer Bürette liess ich nun so lange ca.  $\frac{1}{5}n$   $H_2SO_4$  tropfenweise hinzufliessen, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Um sicher erkennen zu können, ob sich die Lösung bei erneutem Schwefelsäurezusatz noch trübte, erwärmte ich sie zwischendurch auf einem Wasserbad, damit sich das ausgeschiedene  $BaSO_4$  vollends absetzte. Gegen Schluss der Reaktion war der ausfallende Niederschlag so minimal, dass ich nur in einer filtrierten Probe feststellen konnte, ob alles Barium ausgefällt war. Nach Zusatz von 90ccm Schwefelsäure blieb das Filtrat klar. Zur erhitzten zweiten Hälfte der Lösung liess ich zunächst 85ccm Schwefelsäure langsam hinzulaufen, bevor ich aber die letzten ccm  $H_2SO_4$  hinzufügte, prüfte ich vorsichtshalber noch einige Male, ob auch noch ein Niederschlag entstand. Nach beendeter Ausfällung des Bariumsulfats wurden beide Teile vereinigt, über Nacht stehen gelassen, am folgenden Tag auf dem Wasserbad erwärmt und heiss filtriert. Nach dem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels blieb aber nur ein ganz geringer, gelber, kristalliner Rückstand. Dies ist nur so zu erklären, dass das Gleichgewicht zwischen Bariumchlorid und freier Sulfosäure in der Lösung durch den Schwefelsäurezusatz eine Verschiebung erlitten hatte, es musste sich sulfosaures Barium gebildet haben, das später nach Abscheidung des  $BaSO_4$  ausfiel, makroskopisch betrachtet, waren beide Niederschläge durch nichts zu unterscheiden, sodass das Misslingen der beabsichtigten Trennung nicht früher bemerkt wurde.

#### DARSTELLUNG DES CALCIUMSALZES.

Eine Probe des Rohprodukts wurde in 50ccm Wasser heiss gelöst und mit aufgeschlemmtem, vorher mit Wasser digeriertem und dann

filtriertem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion versetzt. Ich liess die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbad stehen, saugte dann das ausgeschiedene Calciumsulfat ab und dampfte das kirschrote Filtrat bis zur Trockne ein. Der kristalline, rotviolette Rückstand wog ca. 1g und setzte sich höchstwahrscheinlich in der Hauptsache aus dinaphtanthracendichinondisulfosaurem Calcium und Calciumsulfat zusammen. In Anbetracht der Löslichkeitsverhältnisse des Calciumsulfats musste die Verunreinigung durch die anorganische Substanz ca. 10% betragen. Wenn also auch das sulfosaure Calcium bei weitem löslicher war als das entsprechende Bariumsalz, so konnte dieser Weg zur Reindarstellung ebenso wenig in Frage kommen, da man berücksichtigen muss, dass vom  $\text{CaSO}_4$  sich 878mg bei 18 in einem Liter Wasser lösen, vom  $\text{BaSO}_4$  hingegen nur 2,3mg.

Da auch die Reindarstellung des sulfosauren Silbers wegen seiner Schwerlöslichkeit keine Aussicht auf Erfolg haben konnte, musste eine andere Methode zur Gewinnung einer schwefelsäurefreien Sulfosäure ausprobiert werden.

Versuche an dem Rohprodukt zeigten, dass die Sulfosäure in den üblichen Lösungsmitteln wie z.B. Äther, Petroläther, Benzol, Essigsäureanhydrid, konz. Salzsäure fast unlöslich, in Alkohol und Wasser jedoch so leicht löslich war, dass ein Umkristallisieren nicht das gewünschte Resultat herbeiführen konnte.

Wohl aber bestand die Möglichkeit, wie ein Reagenzglasversuch lehrte, durch Umfällen mit konz. HCl oder Essigsäureanhydrid zum Ziel zu gelangen.

### III. SULFURIERUNG DES DINAPHTANTHRACENDICHINONS.

#### BEHANDELN DES REAKTIONSPRODUKTS MIT ESSIGSÄUREANHYDRID ANSTATT MIT KONZ. SALZSÄURE ZWECKS REINIGUNG.

10g Dinaphtanthracendichinon wurden nach der auf S.24 beschriebenen Vorschrift sulfuriert. Anstatt aber wie dort angegeben, die erstarrte Masse mit konz. HCl zu behandeln, zerdrückte ich das Reaktionsprodukt in einem innen glasierten Porzellanmörser ganz fein mit Essigsäureanhydrid.<sup>1)</sup> Sehr mühsam gestaltete sich - ähnlich wie bei dem Salzsäuregemisch der ersten und zweiten Sulfurierung - die Filtration dieser Mischung.<sup>2)</sup> Trotz des verhältnismässig geringen Flüssigkeitsvolumens waren 8 Tage ununterbrochene Filtration notwendig, ehe es gelang, die Paste einigermaßen trocken zu saugen; und davon hing ja der Erfolg dieser Reinigungsmethode in erster Linie ab, denn je weniger Feuchtigkeit die Substanz umschloss, desto grösser war die Aussicht, eine fast schwefelsäurefreie Sulfosäure zu gewinnen. Besonders zu beachten war, dass der Brei die richtige Konsistenz besass; war er nämlich z.B. zu dickflüssig, so lief er merkwürdigerweise beinahe quantitativ durchs Filter. Zuweilen geriet die Filtration gänzlich ins Stocken; in vielen Fällen konnte ich sie wenigstens vorübergehend dadurch be-

1) Da ich immer nur sehr kleine Mengen auf einmal verarbeiten konnte, und es infolgedessen ziemlich lange Zeit beanspruchte, bevor ich das ganze Produkt zu einer gleichmässig gelben Paste verrührt hatte, schützte ich die Augen gegen die Essigsäureanhydriddämpfe durch eine Brille.

2) An dieser Stelle sei erwähnt, dass zu diesen wie auch zu allen folgenden Versuchen stets die Glasfilter (Korngrösse 3 oder 4) des Jenaer Glaswerks Schott u. Gen. verwendet wurden; sie haben mir bei den meist schwierigen Filtrationen sowohl dieser als auch der später dargestellten Substanzen hervorragende Dienste geleistet, ohne dieses technische Hilfsmittel wäre die Fortsetzung der Arbeit kaum möglich gewesen.

schleunigen, dass ich das Gemisch mit einem Glasstab gut umrührte und dafür sorgte, dass der am Filterboden festklebende Niederschlag gelockert wurde. Zum Schluss wusch ich die kräftig abgesaugte Substanz 2-3mal mit Essigsäureanhydrid nach, liess die Saugpumpe noch einige Stunden laufen und trocknete das Produkt zuerst im Exsikkator über CaO, sodann im Vakuum bei 100-110°, bis der Geruch nach Essigsäureanhydrid vollständig verschwunden war. Die Substanz war gut pulverisierbar, jedoch stark hygroskopisch, sodass bei längerem Zerreiben stets ein geringer Teil am Mörser haften blieb. Ihre Farbe war gelb, mit einem Stich ins Bräunliche.

Die theoretische Ausbeute beträgt 14,7g, gewonnen wurden 11g vakuumgetrocknetes Rohprodukt, d. s. 74,8% d. Th.

GEWINNUNG EINER SCHWEFELSÄUREFREIEN DINAPHTANTHRACENDICHINONDISULFO-  
SÄURE DURCH ZWEIMALIGES UMFÄLLEN DES ROHPRODUKTS  
MIT ESSIGSÄUREANHYDRID.

1g vakuumgetrocknete Sulfosäure wurde mit ca. 50ccm filtriertem Eisessig versetzt. Zur siedend heissen Lösung fügte ich tropfenweise Wasser hinzu, bis sich die Substanz - von einer ganz feinen Trübung abgesehen - eben vollständig aufgelöst hatte. Die gelbe Flüssigkeit wurde durch ein Glasfilter (Korngrösse 4) filtriert. Zu dem ganz klaren, zum Sieden erhitzten Filtrat liess ich sehr vorsichtig Essigsäureanhydrid hinzutropfen. Unter lebhaftem Aufschäumen setzte sich das Essigsäureanhydrid mit dem Wasser zu Essigsäure um. Die Reaktion war so stürmisch, dass kleine Substanzverluste durch geringes Verspritzen der

Lösung unvermeidlich waren. Ich fügte so lange von dem Reagenz hinzu, bis kein Niederschlag mehr ausfiel, wozu ca. 50ccm erforderlich waren. Erst am folgenden Morgen wurde der mikrokristalline, fast weisse Körper über ein Glasfilter (Korngrösse 3) abgesaugt. Erfreulicherweise lief die Flüssigkeit rasch und klar durch, erst beim Nachwaschen mit Essigsäureanhydrid trat dadurch wieder eine Verzögerung auf, dass sich die Sulfosäure plötzlich fest zusammenballte und die Poren verklebte; trotzdem wurde mehrmals nachgewaschen, so zeitraubend es auch war. Die gründlich trocken gesaugte Substanz wurde zunächst im Exsikkator über CaO aufbewahrt, sodann aufs feinste pulverisiert und im Vakuum 3 Stunden auf 110° erhitzt; der Geruch nach Essigsäureanhydrid musste vollständig verschwunden sein. Mitunter fand eine leichte Verkohlung statt, sodass es ratsam war, das Trocknen sorgfältig zu überwachen und bei beginnender Dunkelfärbung die Temperatur sofort herabzusetzen. Ausbeute: 0,7g

Eine Probe der vakuumgetrockneten Sulfosäure wurde im Schwingerschen Schmelzpunktapparat, der mit einem Gemisch äquimolekularer Mengen  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  gefüllt ist, erhitzt. Bis 420° trat keine deutlich wahrnehmbare Veränderung auf, bei steigender Temperatur färbte sich der Körper dunkel, ein Zeichen der eintretenden Zersetzung; einen Schmelzpunkt besass die Substanz nicht, sie wurde bis 500° erhitzt.

Der Körper wurde mikroverbrannt:

7,107mg:	13,091mg $\text{CO}_2$	1,93mg $\text{H}_2\text{O}$
gef.:	50,24% C	3,05% H
ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2$ :	53,01% C	2,01% H

Da das Analysenresultat durchaus nicht befriedigend war, der zu

hohe Wasserstoff- und der zu niedrig gefundene Kohlenstoffwert aber vermuten liessen, dass die Substanz noch schwefelsäurehaltig war, wurde die Sulfosäure zum zweiten Mal in der vorher beschriebenen Weise umgefällt. Nur wurde diesmal das Essigsäureanhydrid, um die Reaktion zu mässigen, zur kalten Lösung langsam hinzugesetzt. Das Ergebnis war, dass die Sulfosäure sich zunächst überhaupt nicht wieder ausschied. Nach mehrstündigem Stehen jedoch hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, der so feinkörnig war, dass er nur über ein Glasfilter 4 abfiltriert werden konnte. Die Flüssigkeit lief anfangs mässig schnell durch, das Nachwaschen nahm indessen einen ganzen Tag in Anspruch. Das fest abgesaugte Produkt wurde im Vakuum bei 100-110° getrocknet. War die Hauptmenge des Essigsäureanhydrids vertrieben, unterbrach ich das Erhitzen, um die Substanz staubfein zu pulverisieren, damit auch die letzten Reste des Reagenzes quantitativ aus dem grünlich-hellgrauen Pulver entfernt werden konnten. Der Rückstand wog 0,5g, ausgegangen war ich von 0,7g.

Die Substanz wurde mikroanalysiert:

5,430mg:	10,245mg CO <sub>2</sub>	1,495mg H <sub>2</sub> O
gef.:	51,46% C	3,08% H
ber. für C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub> :	53,01% C	2,01% H

#### TITRATION DER SULFOSÄURE MIT KALILAUGE.

Um entscheiden zu können, ob die abweichenden Analysenwerte auf die stark hygroskopische Eigenschaft der Sulfosäure zurückzuführen waren - schon beim Abwägen veränderte die Substanz ihr Gewicht merklich - oder ob trotz des zweimaligen Umfällens dem Produkt noch Schwefelsäu-



respuren anhafteten, wurde eine Probe der vakuumgetrockneten Sulfosäure mit Kalilauge titriert. Die KOH-Lösung wurde genau nach der Vorschrift von Treadwell<sup>1)</sup> gegen garantiert analysenreine Oxalsäure eingestellt.

Die Normalität der Oxalsäurelösung betrug: 0,01030

” ” ” Kalilauge ” : 0,00909

0,1653g der zuletzt analysierten Sulfosäure wurden in 100ccm Wasser gelöst; ich fügte einige Tropfen Phenolphthalein als Indikator hinzu und titrierte mit der KOH-Lösung auf schwache Rosafärbung. Nach Verbrauch von 70,40ccm war dieser Punkt erreicht. Wäre die titrierte Substanz eine analysenreine Dinaphtanthracendichinondisulfosäure gewesen, so hätte ich 73,03ccm verbrauchen müssen, denn 70,40ccm entsprechen nur 0,1593g der analysenreinen Verbindung, eingewogen wurden aber 0,1653g. Hiernach war die gewonnene Sulfosäure also nur 96,4%ig.

Der Kohlenstoffgehalt einer 96,4%igen Sulfosäure beträgt nun aber 51,08%, vorausgesetzt, dass die fehlenden Prozente nicht durch organische sondern durch anorganische Substanz ergänzt werden; ich denke hierbei z.B. an vorhandenen Feuchtigkeitsgehalt. Gefunden wurde durch die Mikroanalyse 51,46% C, sodass ich auf zwei ganz verschiedenen Wegen zu einigermaßen gut übereinstimmenden Resultaten gelangt war. Die Annahme, dass der Grund der Analysenunstimmigkeit in der starken Hygroskopizität der Sulfosäure zu suchen war, gewann hierdurch bedeutend an Wahrscheinlichkeit.

Wertvoll waren die Ergebnisse der Titration aber vor allem deshalb, weil durch sie der Beweis erbracht wurde, dass die Sulfosäure unbedingt schwefelsäurefrei sein musste, denn andernfalls hätte ein Mehr-

1) s. Treadwell: Quantitative Analyse S. 478

verbrauch an KOH-lösung stattfinden müssen, wodurch bei der Berechnung eine über 100%ige Sulfosäure als Resultat herausgekommen wäre.

#### CHARAKTERISIERUNG DER SULFOSÄURE DURCH DAS KALIUMSALZ.

Das durch die Titration mit Kalilauge gebildete sulfosaure Kalium wurde durch Konzentration der Lösung auf dem Wasserbad abgeschieden. Da es beim Erkalten teilweise gelatinös ausfiel, wurde es durch Hinzufügen von Wasser wieder gelöst. Die hellgrünen, mikrokristallinen Flocken, die diesmal nach dem Einengen in der Flüssigkeit schwammen, wurden über ein Glasfilter (3) mit gehärtetem Filter abgesaugt. Zuerst lief die Flüssigkeit ziemlich rasch aber trübe hindurch, später sehr langsam aber klar. Ich wusch mit wenig Wasser nach, saugte fest ab und trocknete die Substanz im Vakuum bei 80°.

Der Kaliumgehalt wurde mikroanalytisch bestimmt:

10,208mg:	2,932mg $K_2SO_4$
gef.:	12,89% K
ber. für $C_{22}H_8O_{10}S_2K_2$ :	13,62% K

Der etwas zu niedrig gefundene Kaliumwert lieferte eine weitere Bestätigung dafür, dass die Verbindung nach dem zweimaligen Umfällen mit Essigsäureanhydrid wenigstens jedenfalls schwefelsäurefrei war.

Eine Probe des Kaliumsalzes wurde im Schwingerschen Schmelzpunktapparat bis 500° erhitzt; sie schmolz nicht, färbte sich aber von 400° aufwärts erst dunkel, dann schwarz.

#### IV. SULFURIERUNG DES DINAPHTANTHRACENDICHINONS.

Es wurden diesmal 19g Dinaphtanthracendichinon sulfuriert. Die auf S.24 bzw.S.31 beschriebenen Versuchsbedingungen wurden genau eingehalten. Die Ausbeute an vakuumgetrocknetem, gut pulverisierbarem, also fast schwefelsäurefreiem Rohprodukt konnte auf 22,3g d.s. 79,7% d.Th. gesteigert werden.

Die nach der Sulfurierung verwendeten Reagenzien - Essigsäureanhydrid und Eisessig - wurden kurz vor dem Gebrauch frisch überdestilliert, um etwaige Verunreinigungen, die das Analysenresultat ungünstig beeinflussen konnten, zu entfernen. Das Rohprodukt wurde in Chargen von ca.5g wie im vorigen Versuch zunächst mit Eisessig und einigen Tropfen Wasser versetzt. Die dunkelrote Flüssigkeit filtrierte in diesem Falle aber so langsam, dass ich das Glasfilter (4) verschiedentlich reinigen musste, weil die Filtration wiederholt vollkommen zum Stillstand kam. Erst nach mehreren Tagen konnte ich die Sulfosäure mit Essigsäureanhydrid ausfällen. Trotzdem ich die Lösung nur mässig erwärmt hatte, begann sie beim Hinzufügen des Reagenzes lebhaft zu sieden. Der hellgelbe Niederschlag liess sich ausgezeichnet filtrieren, auch beim Nachwaschen traten diesmal keine Störungen auf. Nach dem Trocknen im Vakuum wog die Substanz 19,1g.

4,7g wurden zum zweitenmal mit Essigsäureanhydrid umgefällt, ich erhielt daraus 3,9g hellgelb gefärbtes Pulver.

Eine Probe hiervon wurde mikroverbrannt:

5,675mg:      10,804mg CO<sub>2</sub>      1,496mg H<sub>2</sub>O

gef.:      51,92% C      2,95% H

ber.für C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> :      53,00% C      2,01% H

### LÖSLICHKEITSVERHÄLTNISSE DER ZWEIMAL UMGEFÄLLTEN SULFOSÄURE.

Die Sulfosäure war unlöslich sowohl in der Kälte als auch in der Hitze in: Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol;

sie war ganz wenig löslich in: kaltem Amylalkohol;

etwas löslicher in: kaltem Äthylalkohol, kaltem und heissem Aceton;

leicht löslich bis auf einen geringen Rückstand in: kaltem Wasser, kaltem Methyl- und heissem Amylalkohol;

sehr leicht löslich in der Hitze bis auf eine ganz feine Trübung in: Wasser, Methyl- und Äthylalkohol.

Nochmals wurde in Vorversuchen ausprobiert, ob die Sulfosäure nicht doch durch Umkristallisation aus einem der genannten Lösungsmittel gereinigt werden konnte; jedoch blieben die Bemühungen nach wie vor erfolglos.

### REINIGUNGSVERSUCH DURCH AUSFÄLLEN DER SULFOSÄURE MIT ÄTHER.

0,5g der zweimal mit Essigsäureanhydrid umgefällten Sulfosäure wurden in 40ccm absolutem Alkohol kalt gelöst. Die Farbe der Flüssigkeit variierte von rotviolett zu grün je nach dem Lichteinfall. Die Trübung wurde durch ein Glasfilter (4) abfiltriert und das klare Filtrat so lange vorsichtig mit Äther versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel, wozu ca. 200ccm von dem Reagenz erforderlich waren. Die voluminösen, weissen Flocken, die sich bald zu Boden setzten, wurden nach dem Dekantieren der darüberstehenden Lösung über ein Glasfilter (4) abge-

saugt und 5mal mit Äther nachgewaschen. Das Filtrat war violett gefärbt, die Substanz gelbbraun. Nach längerem Erhitzen im Vakuum wurde die Sulfosäure mikroverbrannt:

3,395mg - 0,028mg Asche<sup>1)</sup> = 3,367mg:    6,348mg CO<sub>2</sub>    1,186mg H<sub>2</sub>O  
gef.:    51,42% C    3,94% H  
ber. für C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> :    53,00% C    2,01% H

Der Zweck des Umfällens war vollkommen verfehlt, denn die Werte hatten sich anstatt verbessert, verschlechtert.

ENDGÜLTIGE CHARAKTERISIERUNG DER SUBSTANZ ALS  
DINAPHTANTHRACENDICHINONDISULFOSÄURE  
DURCH DARSTELLUNG DES ANALYSENREINEN SILBERSALZES.

1g der zweimal mit frisch überdestilliertem Essigsäureanhydrid umgefällten Sulfosäure wurde in ca. 125ccm Wasser gelöst. Die klare, gelbe Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt, von Staubteilchen gereinigt und tropfenweise mit reiner Silbernitratlösung versetzt. Im Dunkeln liess sich der weisse, flockige Niederschlag absetzen; nach dem Erkalten wurde er über ein Glasfilter unter möglichstem Lichtabschluss abgesaugt. (Der Trichter wurde vorsichtshalber während der Filtration fest in schwarzes Papier eingehüllt.) Die Flüssigkeit lief verhältnismässig rasch durch, das Silbersalz wurde gründlich mit Wasser nachgewaschen und mehrere Stunden im Vakuum bei 80-100° getrocknet.

1) Da die verwendete Sulfosäure aschefrei war, Alkohol und Äther vor dem Gebrauch frisch überdestilliert wurden, muss der Aschegehalt durch winzige Staubteilchen oder dergl. hervorgerufen sein, obgleich der Niederschlag während des Filtrierens nach Möglichkeit zugedeckt war.

Ausbeute: 1,2g d.s.85,7% d.Th.

hellgelbes, mikrokristallines Salz, das sich bei längerem Bestrahlen mit Tageslicht dunkel färbte, indessen bei weitem nicht so lichtempfindlich war wie Chlorsilber.

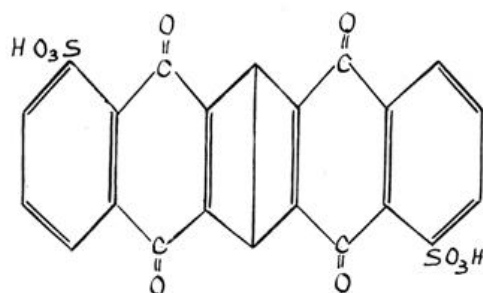
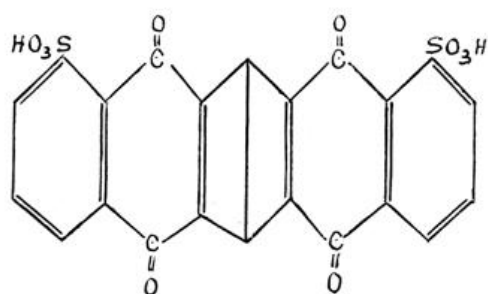
Eine Probe der Substanz wurde im Schmelzpunktapparat bis 500° erhitzt; sie zeigte weder einen Schmelzpunkt, noch trat sonst irgend eine merkliche Veränderung ein, selbst die bei den übrigen Körpern beobachtete Dunkelfärbung blieb aus.

Das Silbersalz wurde mikroanalysiert:

5,682mg:	7,760mg CO <sub>2</sub>	0,648mg H <sub>2</sub> O	1,742mg Ag
gef.:	37,25% C	1,28% H	30,65% Ag
ber.für C <sub>22</sub> H <sub>8</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> :	37,08% C	1,13% H	30,31% Ag

Die Analyse stimmte innerhalb der Fehlergrenzen, sodass endlich eine genaue, einwandfreie Charakterisierung der Substanz als dinaphtanthracendichinondisulfosaures Silber gelungen war; als notwendige Folgerung ergab sich daraus, dass bei der Sulfurierung unter den angegebenen Bedingungen als Hauptprodukt zweifelsohne eine Dinaphtanthracendichinondisulfosäure entstanden war. Eine sichere Konstitutionsformel hierfür aufzustellen, wird allerdings erst möglich sein, wenn es gelungen ist, den Körper einheitlich zu spalten und in bekannte Naphtochinonderivate überzuführen oder in solche Dinaphtanthracendichinonverbindungen, deren Aufbau bereits bewiesen ist. Dürfte man Analogieschlüsse auf die unter den gleichen Verhältnissen entstehenden Anthrachinondisulfosäuren ziehen, so könnte man annehmen, dass das Quecksilber auch in diesem Fall seine eigentümliche Wirkung ausgeübt, nämlich die Sulfogruppen in die  $\alpha$  Stellung dirigiert hat, sodass eins der beiden

folgenden Formelbilder mit grösster Wahrscheinlichkeit die Struktur des Körpers wiedergeben würde:



LETZTER VERSUCH ZUR GEWINNUNG DER ANALYSENREINEN SULFOSÄURE  
DURCH SPALTUNG DES SILBERSALZES MIT KONZ.HCL.

0,4g des analysenreinen Silbersalzes wurden in 200ccm Wasser gelöst. Der geringe Rückstand blieb unberücksichtigt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit konz.HCl versetzt.<sup>1)</sup> Der weisse Niederschlag von AgCl, der sich am Tageslicht bald schwärzte und sich dadurch deutlich von der Spur des beigemengten gelben, disulfosauren Silbersalzes unterschied, zeigte das Eintreten der gewünschten Reaktion an. Nachdem ich die erkaltete Flüssigkeit zum zweitenmal durch dasselbe Glasfilter (4) gegossen hatte, war das Filtrat klar. Ich prüfte durch Zusatz einiger Tropfen HCl, ob noch ein Niederschlag ausfiel; da keine Trübung mehr auftrat, wurde die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde noch so lange erhitzt, bis der Geruch

1) Das Gelingen des Versuchs war vor allem davon abhängig, ob es mir glückte, gerade die richtige Menge konz.HCl zu treffen; denn nahm ich zu wenig, blieb disulfosaures Silber unzersetzt und verunreinigte die Sulfosäure, fügte ich hingegen einen Überschuss hinzu, so war Gefahr vorhanden, dass ein Teil des ausgeschiedenen Silberchlorids wieder in Lösung ging, und die Analysenresultate dadurch ungünstig beeinflusst wurden.

nach Salzsäure vollständig verschwunden war; er löste sich nach Zusatz von wenig kochendem Wasser nicht ganz klar auf, ein sicheres Zeichen dafür, dass die Sulfosäure noch durch geringe Mengen Silbersalze verunreinigt war. Diese wurden abfiltriert und das Filtrat wieder zur Trockne eingedampft. Nach dem Erhitzen im Vakuum auf 80°, wurde die Substanz mikroverbrannt:

4,335mg:	7,899mg CO <sub>2</sub>	1,306mg H <sub>2</sub> O
gef.:	49,69% C	3,37% H
ber. für C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub> :	53,00% C	2,01% H

Obwohl die Spaltung des disulfosauren Silbersalzes zweifelsohne stattgefunden hatte, konnte sie doch - wie aus den Analysenwerten ersichtlich - keine für diesen Zweck brauchbare Methode liefern, da sie anscheinend nicht quantitativ verlief.

VERSUCH DURCH KOCHEN MIT WÄSSERIGEM NATRIUMSULFIT  
DIE NITROGRUPPEN EINES DINITRODINAPHTANTHRACENDICHINONS  
DURCH SULFOGRUPPEN AUSZUTAUSCHEN.

In Anlehnung an die Versuchsbedingungen des bei den entsprechenden Anthrachinonderivaten glatt verlaufenden Vorgangs,<sup>1)</sup> wurden 1½g Dinitrodinaphtanthracendichinon in einem Erlenmeyer-Kolben in 170ccm einer 10%igen Natriumsulfitlösung suspendiert; die am Rückflusskühler zum Sieden erhitzte Lösung färbte sich bald tiefblau. Nach 5stündigem Kochen wurde die tintenfarbige Flüssigkeit durch ein Faltenfilter filtriert. Ein Teil des angewandten Dinitroprodukts blieb unzersetzt auf

1) s.R.E.Schmidt: B.37,66 (1904) Versuch von Thun



dem Filter zurück.

Eine Probe des blauschwarzen Filtrats wurde mit einigen Tropfen 30%igem  $H_2O_2$  versetzt und gekocht. Die Farbe der Lösung wurde zunächst blutrot und bei weiterem Zusatz von  $H_2O_2$  orange.

Zu einer zweiten Probe des Filtrats fügte ich einige Tropfen einer gesättigten NaCl-Lösung; es fiel ein blauer, flockiger Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop fein kristallin war, allem Anschein nach das Natriumsalz der Disulfosäure, sodass zum Teil wenigstens der Austausch der Nitrogruppen gegen Sulfogruppen stattgefunden haben musste. Ich versetzte nun das gesamte Filtrat mit gesättigter Kochsalzlösung und liess die blauen Flocken sich über Nacht absetzen. Mühevoll gestaltete sich die Filtration der Flüssigkeit. Nach dem Auswaschen wurde das Natriumsalz in verdünnter Salzsäure gelöst. Die jetzt orange gefärbte Lösung wurde einige Minuten mit frisch ausgeglühter Tierkohle gekocht und heiss filtriert. Das fast wasserhelle Filtrat neutralisierte ich mit  $Na_2CO_3$ -Lösung und saugte den hellgelben Niederschlag über ein kleines Glasfilter (4) ab; die Substanz wurde im Vakuum bei  $80^\circ$  getrocknet. Die Mikrobestimmung des Natriumgehalts ergab ganz unbrauchbare Werte.

Der Versuch wurde wiederholt. Dieses Mal wurde analysenreines NaCl zum Aussalzen verwendet. Die Ausbeute war jedoch so schlecht, dass auf eine weitere Analyse verzichtet wurde, weil wenig Aussicht vorhanden war, diese minimalen Mengen analysenrein zu erhalten; praktische Bedeutung für Sulfosäuredarstellung kann dieser Weg der geringen Umsetzung wegen keinesfalls haben. Möglich, dass die ungünstigen Ergebnisse schon auf die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen sind, da bei den analogen Anthrachinonversuchen stets  $\alpha$ -Nitroverbindungen Verwendung finden, es aber unbekannt ist, in welcher Stellung sich die  $NO_2$ -gruppen bei dem angewandten Dinitroprodukt befunden haben.

## II. TEIL

ÜBERFÜHRUNG DER DINAPHTANTHRACENDICHINONDISULFOSÄURE IN EIN  
TETRAOXYDIHYDRODINAPHTANTHRACENDICHINON

Nachstehende Versuche bezweckten, Aufschluss zu gewinnen über das Verhalten der Dinaphtanthracendichinondisulfosäure bei der Erdalkali- resp. Alkalischemelze, es sollte festgestellt werden, ob der unter diesen Umständen bei den meisten aromatischen Sulfosäureverbindungen stattfindende Austausch der Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen auch in diesem Falle eintrat.

#### ERDALKALISCHMELZE. <sup>1)</sup>

5g CaO wurden pulverisiert, mit wenig Wasser verrührt und im Nickeltiegel im Muffelofen so lange frisch gebrannt, bis eine Probe auf Salzsäurezusatz keine CO<sub>2</sub>-entwicklung mehr zeigte.

2g Sulfosäure (vakuumgetrocknetes Rohprodukt) wurden in 8ccm Wasser heiss gelöst; hierzu fügte ich 4g von dem frisch gebrannten, mit wenig Wasser gelöschten Kalk, 0,6g KNO<sub>3</sub> und 4ccm einer 20%igen CaCl<sub>2</sub>-lösung. Dieses Reaktionsgemisch wurde kräftig durchgeschüttelt und in zwei Bombenröhren gefüllt, die nach dem Zuschmelzen 10 Stunden im Bombenofen auf 180-200° erhitzt wurden. Da im Innern der Röhren nach dem Erkalten sehr wenig Druck herrschte, liessen sie sich nicht durch Erwärmen der Kapillare in einer Gasflamme öffnen, sondern die Spitze musste mit einer Zange abgekniffen werden. Die Substanz wurde mit Wasser herausgespült; der an den Wandungen sehr festhaftende Niederschlag konnte durch längeres, starkes Reiben mit einem Glasstab entfernt wer-

1) vergl. Anthrachinonliteratur: B.37,69 (1904) Versuche von P.Tust  
DRP 195 874 Frdl. IX 683

den. Die tiefblaue Farbe der alkalischen Lösung schlug beim Ansäuern mit konz.HCl in weinrot um, jedoch blieb die Flüssigkeit zunächst klar. Erst nachdem in der Siedehitze ein grosser Überschuss an konz.Salzsäure hinzugefügt worden war (fast ein Drittel des Flüssigkeitsvolumens), fielen gelbe Flocken in reichlicher Menge aus. Ich liess sie über Nacht sich vollständig absetzen und dekantierte am folgenden Morgen die darüberstehende Lösung. Die äusserst feinverteilte Substanz konnte nur unter grossen Schwierigkeiten über ein Glasfilter (4) abgesaugt werden; sie wurde zweimal mit verdünnter HCl nachgewaschen.

Zwecks Reinigung versetzte ich den Niederschlag mit heisser konz. Sodalösung; die entstehende blauschwarze Farbe machte es mir aber unmöglich zu erkennen, wieviel ungelöst zurückblieb. Auf der Oberfläche schwamm eine weisse Kristallhaut, die weder beim Hinzufügen von Wasser noch bei weiterem Zusatz von Natriumcarbonat verschwand, sodass die Vermutung, es könnte sich hier um disulfosaures Natrium handeln, berechtigt war. Nach tagelangem Filtrieren hatte ich die Kristalle abgesaugt. Eine Probe des dunkelblauen Filtrats wurde tropfenweise mit konz.HCl versetzt. Es schieden sich rotbraune Flocken ab, die beim Erhitzen verschwanden, in der Kälte wieder auftraten, bei erneutem Salzsäurezusatz sich aber auflösten, also Eigenschaften zeigten, die unveränderter Sulfosäure nicht hätten zukommen können. Merkwürdigerweise glückte es mir jedoch nicht, in dem gesamten Filtrat denselben Niederschlag zu erzeugen, obgleich bei vorsichtigem Hinzufügen der Salzsäure der Farbumschlag in dunkelrot mir die Überschreitung des Neutralpunkts deutlich anzeigte.

Ich wandte nun dem kristallinen Niederschlag mein weiteres Interesse zu. Da ein Versuch mich belehrte, dass er auch beim Kochen mit

Natronlauge unverändert blieb, wurde er nach dem Trockensaugen mit viel Wasser (ca. 600ccm) versetzt und die Lösung zum Sieden erhitzt. Die seidig glänzenden, im Wasser schwebenden Nadelchen hatten sowohl in bezug auf ihre Schwerlöslichkeit als auch betreffs ihrer Farbe und Kristallform so grosse Ähnlichkeit mit dem von mir dargestellten disulfosauren Natriumsalz, dass die Annahme, es läge hier derselbe Körper vor, unbedingt bestärkt werden musste. Festzustellen war jetzt nur noch, ob sich nicht auch daneben andere leichtlösliche Verbindungen gebildet hatten, die auf eine wenigstens teilweise erfolgte Umsetzung der verwendeten Sulfosäure hätten schliessen lassen können; aus diesem Grunde war ein Filtrieren trotz des grossen Zeitverlustes unumgänglich. Ich wechselte verschiedentlich zwischen Faltenfilter und Glasfilter (4), beide mussten wiederholt erneuert bzw. gereinigt werden, bis es gelang, Flüssigkeit und Kristalle voneinander zu trennen.

Das Filtrat zeigte die Eigentümlichkeit, dass es im auffallenden Licht ganz dunkel, fast schwarz erschien, im durchfallenden Licht beinahe wasserhell mit einem mattvioletten Schimmer. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl fielen aus der nun gelbgefärbten Flüssigkeit orangefarbene Flocken aus, die sehr leicht beweglich waren und sich auch bei längerem Stehenlassen nicht vollständig zu Boden setzten. Die Hauptmenge der Lösung wurde vorsichtig abgehebert. Trotz des geringen Flüssigkeitsvolumens erforderte die Filtration wieder grosse Geduld, da sich die Poren des Glasfilters sofort verstopften, sodass mehrere Tage vergingen, bis der Niederschlag trocken gesaugt war. Die Ausbeute war sehr schlecht. Da ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren oder Extrahieren nicht gefunden werden konnte, wurde die Substanz zwecks weiterer Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure

wieder ausgefällt. Der abgesaugte Niederschlag wurde gründlich mit verdünnter HCl nachgewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet.

Der Körper wurde mikroverbrannt:

4,640mg - 0,050mg Asche = 4,590mg:	8,712mg CO <sub>2</sub>	1,387mg H <sub>2</sub> O
gef.:	51,77% C	3,38% H

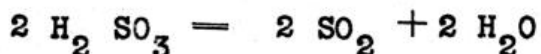
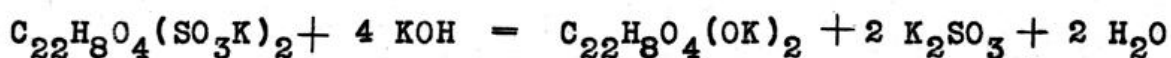
Vergleicht man diese Analysenwerte mit den auf S.37 angegebenen Zahlen, so kann kaum ein Zweifel bestehen, dass die zuletzt gewonnene Verbindung unveränderte Sulfosäure darstellte; es ist ohne weiteres einleuchtend, dass eine Oxysulfosäure mit 60,83% C keineswegs in Betracht kommen konnte, ebenfalls schied ein Dioxykörper mit 71,35% C selbstverständlich von vornherein aus. Unter den gewählten Versuchsbedingungen war also das Ergebnis der Erdalkalischmelze negativ; ausgeschlossen ist es indessen nicht, dass man mit den Hilfsmitteln der Technik bei grösserem Materialaufwand im Rührwerkautoklaven auch hier wie bei den Anthrachinondisulfosäuren eine Umsetzung erzwingen könnte.

#### I. KALISCHMELZE.

8-9g Ätzkali wurden in einem Silbertiegel mit einigen Tropfen Wasser versetzt und auf einem Sandbad langsam erhitzt. Zum Umrühren der Schmelze benutzte ich ein Thermometer, dessen unteres Ende in einer Kupferhülse steckte, deren Boden mit Paraffin angefüllt war. Ich wartete, bis die Temperatur 180° erreicht hatte; sodann fügte ich nach und nach in kleinen Portionen 2g Sulfosäure (vakuumgetrocknetes Rohprodukt) hinzu. Sobald die ersten Körnchen die Alkalischmelze berührten, trat eine tiefblauviolette Färbung auf, die bei weiterem Substanzzusatz im-

mer dunkler und dunkler wurde. Die Wärmezufuhr regulierte ich derart, dass die Temperatur einerseits nicht unter 180° sank, andererseits 200° jedoch auch nicht überschritt.

Um zu prüfen, ob der gewünschte Austausch der Sulfogruppen gegen Oxygruppen bereits eingetreten war, verrührte ich - kurze Zeit nach dem Hinzufügen der ersten Substanzmengen - eine Probe des Reaktionsgemisches auf einem Uhrglas mit wenig Wasser und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an. Der auftretende deutliche Geruch nach SO<sub>2</sub> war ein sicherer Beweis für den positiven Reaktionsverlauf: 1)



Also nur, wenn sich Sulfogruppen aus dem Molekül abgespalten hatten, konnte - wie aus dem Reaktionsschema ersichtlich - SO<sub>2</sub> entweichen.

Das sonst oft angewendete Verfahren, durch Entfärbung einer Jodlösung SO<sub>3</sub> nachzuweisen, war in diesem Falle ungeeignet, weil die wassergelöste, mit HCl angesäuerte Schmelze auch gelb gefärbt war, sodass die Reduktion zu HJ sich leicht der Beobachtung entziehen konnte.

Eine weitere Bestätigung für die stattgefundene Umsetzung war sowohl die Wasserlöslichkeit der Schmelze - denn unverändertes disulfosaures Kalium hätte ja schwerlöslich sein müssen - als auch das Ausfallen rotbrauner Flocken nach dem Ansäuern der Lösung mit konz. HCl, die weder beim Verdünnen mit Wasser noch beim Erhitzen verschwanden, also keinesfalls noch aus Sulfo- oder Sulfosäure bestehen konnten.

1) vergl. S. 52

Da die Versuchsbedingungen also zweckentsprechend zu sein schienen, wurde die Schmelzoperation unter Einhaltung der gewählten Temperatur zu Ende geführt. Das Gemisch wurde während der ganzen Zeit fleissig umgerührt. Nach Verlauf von zwei Stunden waren auch die letzten Anteile der Sulfoäure der Reaktion unterworfen.

Ich liess den Tiegel etwas auskühlen und spülte den Inhalt mit ca. 200ccm heissem Wasser in ein grosses Jenaer Becherglas. Die tiefblau gefärbte Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und der geringe unlösliche Rückstand mittels eines Glasfilters (4) abfiltriert; dass die stark alkalische Lösung sich nur sehr langsam absaugen liess, war vor auszusehen. Aus dem heissen Filtrat wurde der Oxykörper durch vorsichtiges Ansäuern mit konz. HCl ausgefällt. Auch hier konnte beim Überschreiten des Neutralpunkts wieder der Farbumschlag in gelborange beobachtet werden. Unverkennbar war der intensive, stechende Geruch des entweichenden Schwefeldioxyds. Der voluminöse Niederschlag war bei diesen Konzentrationsverhältnissen dunkelbraun gefärbt, während er, aus verdünnteren Lösungen abgeschieden, dem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  fast zum Verwechseln ähnlich sah. Ich liess ihn sich über Nacht absetzen und saugte ihn am folgenden Morgen über ein Glasfilter (3) ab. Beim Nachwaschen mit Wasser färbte sich das Filtrat dunkelbraun, ein Zeichen, dass die Substanz etwas wasserlöslich war; der in Lösung gegangene Teil schied sich beim Zusatz von konz. HCl wieder aus, er wurde mit der Hauptmenge wieder vereinigt; nach dieser Erfahrung verwendete ich als Waschmittel verdünnte Salzsäure.

Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das dunkelbraune, stark glänzende, sehr harte Produkt im Achatmörser aufs feinste pulverisiert.

Die Ausbeute betrug 0,6g d.s. 40% d.Th.



Ein Versuch, die Ausbeute zu verbessern durch 3maliges Ausschüt-  
teln des hellgelben Salzsäurefiltrats mit Äther führte zu keinem loh-  
nenden Ergebnis, denn nach dem Abdestillieren der Flüssigkeit blieb nur  
ein unbedeutender, klebriger, rotbrauner Rückstand.

Der Oxykörper zeigte bis 500° erhitzt keinen Schmelzpunkt.

In Wasser, Äther, Alkohol, Nitrobenzol löste er sich teilweise auf  
mit rotbrauner Farbe;

in Alkalien ging er - wie bereits erwähnt - vollkommen in Lösung  
unter Salzbildung mit tiefblauer Farbe;

auch in wässrigem Natriumcarbonat war er bemerkenswerterweise  
im Gegensatz zu den meisten aromatischen Oxyverbindungen zum grössten  
Teil löslich mit violetter Farbe.

#### TRENNUNG DES ROHPRODUKTS VON DEN ÄTHERLÖSLICHEN BESTANDTEILEN.

0,5g des vakuumgetrockneten Rohprodukts wurden 5mal mit je 20ccm  
frisch überdestilliertem Äther am Rückflusskühler auf dem Wasserbad  
jedesmal  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt. Nachdem die ungelöste Substanz sich abge-  
setzt hatte, wurde die dunkelbraunrot gefärbte Lösung vorsichtig dekan-  
tiert und filtriert. Die Hauptmenge des Äthers destillierte ich ab, den  
Rest liess ich in der Kristallisierschale verdunsten. Der Rückstand wog  
ca. 0,1g. Das ätherlösliche, dunkelbraune Produkt wurde im Vakuum ge-  
trocknet und mikroanalysiert:

5,257mg:	12,616mg CO <sub>2</sub>	1,491mg H <sub>2</sub> O
gef.:	65,46% C	3,17% H
ber. für C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> :	65,35% C	2,97% H
(ber. für C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> :	65,66% C	2,48% H)

Welcher Rückschluss lässt sich nun an Hand dieser Analysenwerte auf die chemischen Reaktionsvorgänge bei der Kalischmelze ziehen?

Den Analysenresultaten nach zu urteilen, musste die vorliegende Substanz die Zusammensetzung eines Tetraoxydihydrodinaphtanthracen-dichinons besitzen; daraus folgt:

Analog dem Verlauf der Anthrachinondisulfosäureschmelze war also auch hier nicht nur ein Austausch der beiden Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen eingetreten, sondern es hatte ausserdem eine weitere Oxydation vermittels des Luftsauerstoffs stattgefunden. Wie schon eingangs erwähnt, besteht aber ein gradueller Unterschied in der Oxydationsstufe zwischen den höher kondensierten Produkten und den entsprechenden Anthrachinonderivaten; letztere gehen bei Anwendung der für sie erforderlichen Versuchsbedingungen in eine Trioxyverbindung über, während die zuerst genannten zwei weitere Sauerstoffatome in das Molekül aufgenommen, sich also in einen Tetraoxykörper verwandelt hatten.

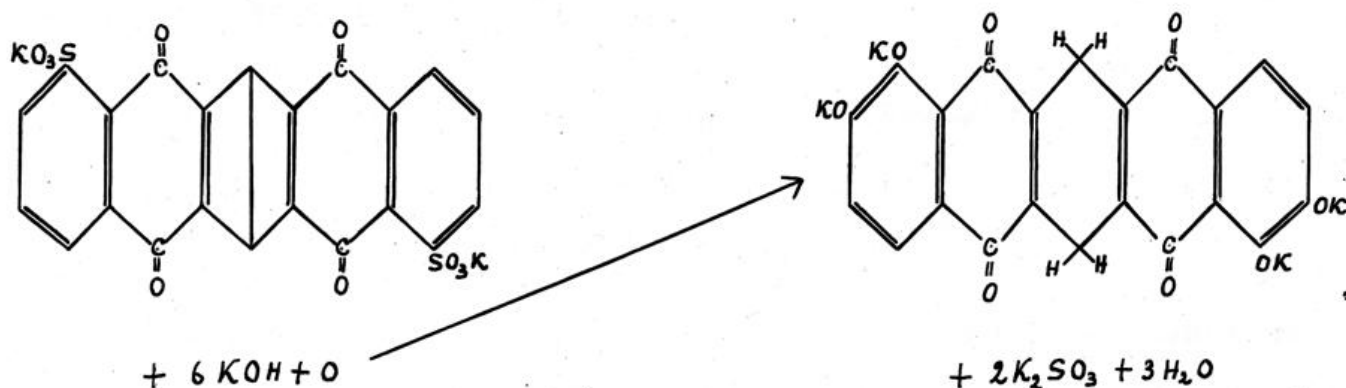
Was nun die Wahrscheinlichkeit der Addition der beiden Wasserstoffatome betrifft, so spricht dafür, dass auch bei anderen Dinaphtanthracenabkömmlingen derartige Hydrierungen bereits öfter beobachtet worden sind, und zwar ist man geneigt, die beiden mittelständigen Kohlenstoffatome für die geeigneten Angriffspunkte in dieser Beziehung zu halten.<sup>1)</sup> Da nun im Reaktionsverlauf der Schmelze vermutlich vorübergehend naszierender Wasserstoff aufgetreten war,<sup>2)</sup> so ist es immerhin denkbar, dass er seine reduzierende Wirkung nach dieser Richtung hin ausgeübt hatte.

Betreffs der Aufstellung der Konstitutionsformel in bezug auf die Anlagerung der Hydroxylgruppen gilt dasselbe, was bei der Strukturfrage

1) vergl. z. B. Seka und O. Schmidt: M. f. Ch. 47, 630 (1926)

2) s. A. 160, 133

der Dinaphtanthracendichinondisulfosäure bereits erörtert worden ist. Das folgende Formelbild kann daher keinen Anspruch auf unbedingte Gültigkeit erheben, es ist nur eins aus der Reihe der möglichen Stellungsisomeren herausgegriffen und soll lediglich zur Veranschaulichung des angenommenen Reaktionsprozesses dienen:



### REINIGUNG DES MIT ÄTHER EXTRAHIERTEN ROHPRODUKTS.

Vorversuche hatten gezeigt, dass auch in diesem Falle kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, aus dem die Substanz sich in kristalliner Form abgeschieden hätte; als Reinigungsmethode kam wieder nur das Umfällen in Betracht. Zu diesem Zweck wurde die 5mal mit Äther extrahierte Substanz mit wässrigem Natriumcarbonat versetzt und die Lösung zum Sieden erhitzt. Der Körper löste sich bis auf einen minimalen Rückstand mit tiefblauvioletter Farbe auf. Die alkalische Flüssigkeit filtrierte wieder äusserst langsam. Der auf dem Filter zurückbleibende blaue Niederschlag löste sich in Wasser mit grünblauer Farbe, auf Zusatz von Sodalösung fiel er nicht wieder aus, wohl aber nach dem Ansäuern mit konz. HCl mit rotbrauner Farbe. Da es sich nur um geringe Mengen handel-

te, wurde er nicht weiter untersucht. Das Filtrat wurde bis zur deutlich sauren Reaktion mit konz. HCl versetzt. Die braunen Flocken wurden nach dem Absitzen über ein Glasfilter abgesaugt und gründlich mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen zwecks quantitativer Entfernung des noch anhaftenden anorganischen Lösungsmittels. Nach mehrstündigem Erhitzen im Vakuum, wurde der Körper mikroverbrannt:

3,935mg:	9,375mg CO <sub>2</sub>	0,953mg H <sub>2</sub> O
gef.:	64,78% C	2,71% H
ber. für C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> :	65,35% C	2,97% H

Allem Anschein nach handelte es sich auch bei dieser Substanz um einen Tetraoxykörper wie bei der ätherlöslichen Verbindung, ob allerdings die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse vielleicht durch eine andere Gruppierung der Substituenten bedingt waren, muss dahingestellt bleiben.

## II. KALISCHMELZE.

6,7g einmal mit Essigsäureanhydrid umgefällte Dinaphtanthracendichinondisulfosäure wurden mit 30g Ätzkali und 4ccm Wasser unter Beobachtung der auf S.47 angegebenen Bedingungen geschmolzen. Nachdem die letzten Substanzanteile hinzugefügt waren, hielt ich diesmal die Temperatur noch  $\frac{1}{2}$  Stunde konstant. Aus dem erkalteten Reaktionsgemisch wurde der Oxykörper auf die bei Versuch I genau beschriebene Art gewonnen.

Das vakuumgetrocknete Rohprodukt wog 3,3g d.s.60,4% d.Th.; die Ausbeute war also erheblich besser als das erste Mal.

## REINIGUNG DES ROHPRODUKTS DURCH UMFÄLLEN.

Das vakuumgetrocknete Rohprodukt wurde dieses Mal in einem kleinen Überschuss Kalilauge gelöst. Der geringe, grauweiße, organische Rückstand wurde mittels eines Glasfilters (4) abfiltriert, das blauviolette Filtrat auf ca. 800ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und die Oxyverbindung durch konz. HCl wieder ausgefällt. Der jetzt gelbrot gefärbte Niederschlag war so fein verteilt, dass er grosse Schwierigkeiten beim Filtrieren bereitete, weil er die Poren des Glasfilters 4 sofort verstopfte, sich durch ein Glasfilter 3 jedoch selbst bei mehrmaligem Hindurchgiessen nicht von der Flüssigkeit trennen liess. Trotzdem die Hauptmenge der Lösung dekantiert wurde, und ich das Filter 4 wiederholt reinigte, waren 5 Tage erforderlich, bis die Substanz trockengesaugt war, da immer nur einige Tropfen in der Stunde hindurchliefen. Ich wusch zunächst zweimal mit verdünnter Salzsäure nach. Da es indessen aussichtslos erschien, auf diese Weise bei den schlechten Filtrationsverhältnissen ein aschefreies Produkt zu erzielen, spülte ich den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure heraus, fügte noch so viel von dem Reagenz hinzu, dass das Flüssigkeitsvolumen ca. 400ccm betrug und erhitzte die Lösung zum Sieden. Die fest zusammengeballten Teile zerdrückte ich mit einem Glasstab ganz fein, wartete, bis sich die Flocken abgesetzt hatten, dekantierte die darüberstehende Lösung, filtrierte den Rest durch ein Glasfilter und wusch den Rückstand noch einige Male mit verdünnter HCl nach. Die Substanz war nunmehr frei von jeglichen anorganischen Beimengungen. Der dunkelbraune Körper wurde nach dem Erhitzen im Vakuum fein pulverisiert<sup>1)</sup> und mikroanalysiert. Die Ausbeute betrug jetzt nach

1) Jede Substanz, die analysiert werden sollte, wurde nach dem Pulverisieren noch einmal einige Zeit im Vakuum erhitzt, damit, falls sie hygroskopisch war, die während des Zerreibens angezogene Feuchtigkeit wieder entfernt wurde.

dem Umfällen 2,7g, also nur noch 50% d.Th.

Mikroanalyse:	4,399mg:	10,551mg CO <sub>2</sub>	1,184mg H <sub>2</sub> O
	gef.:	65,41% C	3,01% H
	ber.für C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> :	65,35% C	2,97% H

Die Analysenwerte stimmten ausgezeichnet auf ein Tetraoxydihydrodinaphtanthracendichinon.

#### GEWINNUNG DES ÄTHERLÖSLICHEN PRODUKTS.

2,3g des analysierten Tetraoxykörpers wurden in 3 Chargen im Soxhlet auf dem Wasserbad so lange mit frisch überdestilliertem Äther extrahiert, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos abfloss, was ungefähr 5 Tage in Anspruch nahm. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein orangerot gefärbter Rückstand, der pulverisiert, im Vakuum getrocknet und mikroverbrannt wurde. Ausbeute: 0,35g

Mikroanalyse:	3,010mg:	7,12mg CO <sub>2</sub>	1,01mg H <sub>2</sub> O
	gef.:	64,58% C	3,76% H

Die Substanz wurde im Hochvakuum (ca. 0,02mm) sublimiert. Die Temperatur des Metallbades schwankte zwischen 200-230°. Nach Verlauf von mehreren Stunden hatte sich ein dünner, leuchtend roter Belag auf der Glasplatte abgeschieden, der unter dem Mikroskop betrachtet aus einheitlichen, gelben, etwas verfilzten Nadeln - die in gewisser Beziehung an das Dinaphtanthracendichinon erinnerten - bestand. Die Mikrokristalle wurden gesammelt, und die Sublimation bei gesteigerter Temperatur (270°)

fortgesetzt. An den Wänden, wo der Körper sich in ganz feiner Verteilung niederschlug, war er rein gelb, auf der Platte intensiv rot gefärbt.

Die Mikroanalyse ergab folgende Werte:

3,210mg - 0,103mg <sup>1)</sup> - 3,107mg:	7,354mg CO <sub>2</sub>	1,019mg H <sub>2</sub> O
gef.:	64,55% C	3,67% H

Die genaue Übereinstimmung der Analysenresultate vor und nach der Sublimation deuten darauf hin, dass die Substanz sich in keiner Weise durch diesen Prozess verändert haben konnte.

Das Produkt war teilweise löslich in Äthylalkohol, Amylalkohol und Aceton mit orangeroter Farbe und zwar in der Hitze etwas mehr als in der Kälte; weniger löslich in Nitrobenzol, ganz wenig in heissem Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther.

Bis 500° erhitzt, trat eine Verfärbung nach braun auf, einen Schmelzpunkt besass der Körper nicht.

#### LÖSLICHKEITSVERHÄLTNISSE DES MIT ÄTHER EXTRAHIERTEN PRODUKTS.

Die Substanz war unlöslich in; Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, sowohl in der Hitze als auch in der Kälte; ferner in kaltem Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol;

ganz wenig löslich in: heissem Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol, in kaltem und heissem Chloroform, kaltem Methylalkohol; in allen Fällen mit gelber Farbe;

etwas löslich in: kaltem und heissem Aceton mit gelbroter Farbe;

1) Der Rückstand setzte sich anscheinend aus winzigen Glassplitterchen zusammen, die sich wahrscheinlich von der Platte abgerieben hatten.

teilweise löslich in: heissem Methylalkohol, kaltem und heissem Äthyl- und Amylalkohol mit roter Farbe.

#### GEWINNUNG DES ALKOHOLLÖSLICHEN PRODUKTS.

Wie aus obigen Angaben ersichtlich, lagen die Löslichkeitsverhältnisse auch diesmal so ungünstig, dass die Reinigungsmethode der Kristallisation wieder nicht in Frage kommen konnte. Verhältnismässig noch am grössten war die Löslichkeit des Körpers in Alkohol; deshalb wurde das mit Äther extrahierte Produkt mit ca. 150ccm frisch überdestilliertem Alkohol versetzt und 20 Minuten am Rückflusskühler auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde heiss filtriert und das dunkelrote Filtrat auf ein kleines Volumen konzentriert; der Niederschlag, der sich in Form von stark glänzenden, braunroten Blättchen ausschied, wurde nach dem Erkalten über ein kleines Glasfilter abgesaugt, mehrmals mit Alkohol nachgewaschen, im Vakuum getrocknet und mikroverbrannt. Der Versuch, mit Äther weitere Mengen aus dem Filtrat auszufällen, führte zu keinem Ergebnis.

Mikroanalyse:	3,108mg:	7,897mg CO <sub>2</sub>	0,854mg H <sub>2</sub> O
	gef.:	69,29% C	3,07% H

Um den Rückstand vollständig von dem alkohollöslichen Produkt zu befreien, wurde er so lange mit frisch überdestilliertem Alkohol im Soxleth extrahiert, bis die Flüssigkeit farblos abfloss, was nach ca. 12 Stunden der Fall war.

Es war unvermeidlich, dass die mit Äther und Alkohol extrahierte Substanz mit Filterfasern durchsetzt war; ein Umfällen zur Entfernung



dieser Verunreinigung war daher unerlässlich. Ich richtete mich hierbei genau nach der auf S.54 angegebenen Vorschrift. Der vakuumgetrocknete Körper wog 0,8g.

Die Mikroanalyse ergab folgendes Resultat:

4,630mg - 0,009mg Asche = 4,621mg:	11,494mg CO <sub>2</sub>	1,314mg H <sub>2</sub> O
gef.:	67,84% C	3,18% H

#### VERHALTEN DER SUBSTANZEN GEGEN KONZENTRIERTE SCHWEFELSAURE.

Ganz gleich, ob ich das Rohprodukt, die ätherlösliche oder die alkohollösliche Verbindung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzte, die Wirkung war in jedem Fall dieselbe: sie gingen mit tiefdunkelroter Färbung in Lösung, fielen jedoch beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

#### KÜPENVERSUCHE.

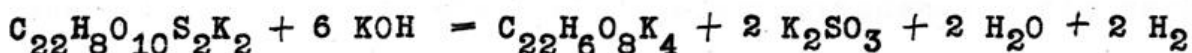
Da das Rohprodukt sich nicht vollständig in wässrigem Natriumcarbonat auflöste, wurden einige Tropfen Natronlauge hinzugefügt. Die violettrote Farbe wurde blau. Nach Zusatz von wenigen Kristallen reinem Natriumhydrosulfit wurde die Lösung auf 50-60° erwärmt. Die Farbe schlug zuerst in grün um, ging aber allmählich in braun über; die Oxydation wurde nachher durch einige Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beschleunigt. Baumwolle wurde grau gefärbt.

Unter gleichen Bedingungen färbte die ätherlösliche Substanz schmutzig rosa, während bei dem alkohollöslichen Produkt der graue Farbton wieder auftrat. Das Verfärben der Lösungen nach dem Hinzufügen der einzelnen Reagenzien war gleichartig, wenigstens im grossen und ganzen, die Nuancen der Farbtöne differierten allerdings.

### III. KALISCHMELZE.

In dieser Schmelze sollte untersucht werden, ob es möglich war, die Addition der beiden Wasserstoffatome durch Zusatz eines Oxydationsmittels zu verhindern; gewählt wurde  $\text{KNO}_3$ . Um einen Anhaltspunkt für die notwendige Menge zu haben, legte ich das von Graebe und Liebermann für die Alizarinschmelze aufgestellte Reaktionsschema zu Grunde.<sup>1)</sup>

Modifiziert für die höher kondensierte Verbindung müsste es lauten:



Zur Oxydation dieser beiden Wasserstoffmoleküle gebrauchte ich bei Verwendung von 5g Sulfosäure ca. 2g  $\text{KNO}_3$ . Einen kleinen Überschuss - nämlich 2,5g - verrieb ich innig mit der Sulfosäure. Diese Mischung wurde ganz allmählich in die Schmelze, die aus 23g Ätzkali und 3ccm Wasser bestand, eingetragen. Vermutlich durch die anorganische Substanz wurde das Reaktionsgemisch gegen Ende des Versuchs so fest, dass ein Umrühren ganz unmöglich war. Um die Schmelze dünnflüssiger zu gestalten, fügte ich sehr vorsichtig (Schutzbrille) etwas Wasser hinzu, jedoch ohne den gewünschten Erfolg; erst nach Zusatz von 10g Ätzkali war die beabsichtigte Wirkung erreicht. Im übrigen hielt ich genau die bei Versuch II bzw. I (s. S. 53, 47) festgelegten Bedingungen ein; nur wurde der Oxykörper mit Rücksicht auf die frei werdende  $\text{HNO}_3$  resp.  $\text{HNO}_2$  vorsichtshalber in diesem Falle in der Kälte mit konz.  $\text{HCl}$  ausgefällt. Der Niederschlag war wieder von solcher Beschaffenheit, dass 11 Tage ununterbrochene Filtration erforderlich waren, bis das Produkt einmal umgefällt vorlag und vakuumgetrocknet werden konnte.

Die Ausbeute betrug 2g, also auch diesmal 50% d.Th.

1) s. A. 160, 133

Die Mikroanalyse ergab folgende Werte:

4,762mg - 0,011mg Asche	4,751mg:	11,359mg CO <sub>2</sub>	1,542mg H <sub>2</sub> O
	gef.:	65,21% C	3,63% H
	ber.für C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> :	65,35% C	2,97% H

Ein Blick auf die Zahlen genügt um festzustellen, dass das Kaliumnitrat sich vollkommen indifferent verhalten hatte, von oxydierendem Einfluss war nichts zu bemerken, ja im Gegenteil - der Wasserstoffwert wurde überraschenderweise höher als bisher gefunden; ob die verhältnismässig niedrige Temperatur nicht ausgereicht hatte, um das KNO<sub>3</sub> zur Sauerstoffabgabe zu zwingen, oder ob andere Gründe für das Versagen des Oxydationsmittel massgebend gewesen waren, ist schwer zu sagen. Jedenfalls - den Analysenresultaten nach zu urteilen - war die Reaktion in diesem Falle genau in derselben Weise verlaufen wie in den vorhergehenden Schmelzen.

Ein Teil des rotbraunen Tetraoxykörpers wurde mit frisch überdestilliertem Äther 1½ Tage im Soxleth extrahiert. Nach dem Abdestillieren der Flüssigkeit blieb ein orangerot gefärbter Rückstand, der vakuumgetrocknet und mikroverbrannt wurde:

4,786mg:	11,489mg CO <sub>2</sub>	1,283mg H <sub>2</sub> O
gef.:	65,47% C	3,00% H
ber.für C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> :	65,35% C	2,97% H

Wie bei der ersten Kalischmelze stimmten die Analysenwerte für das ätherlösliche Produkt wieder sehr gut auf ein Tetraoxydihydrodinaphtanthracendichinon.

Der nicht mit Äther extrahierte Teil wurde im Hochvakuum(0,02mm)

mehrere Stunden auf 270° erhitzt. Der sublimierte Körper hatte im Aussehen auffallende Ähnlichkeit mit dem sublimierten ätherlöslichen Produkt der zweiten Kalischmelze: auf der Glasplatte schied er sich leuchtend rot ab, an den Wandungen rein gelb. Die übereinstimmenden Analysenergebnisse (vergl. S. 56) lieferten den Beweis für die Identität der beiden Substanzen:

2,476mg:	6,751mg CO <sub>2</sub>	0,914mg H <sub>2</sub> O
gef.:	64,76% C	3,60% H

Der nicht sublimierbare Rückstand wurde mikroverbrannt:

4,789mg:	12,193mg CO <sub>2</sub>	1,160mg H <sub>2</sub> O
gef.:	69,44% C	2,71% H

Da die Temperatur bei der Sublimation im Hochvakuum vorübergehend auf 360° gestiegen war, ist es immerhin möglich, dass der gefundene höhere Kohlenstoffgehalt auf eine geringe Zersetzung bzw. Verkohlung der Substanz zurückzuführen ist.

#### IV. KALISCHMELZE.

5g einmal mit Essigsäureanhydrid umgefällte Sulfosäure wurden nach der bei Versuch II resp. I (s. S. 53, 47) angegebenen Vorschrift in den Tetraoxykörper übergeführt. Nach einmaligem Umfällen wog das diesmal dunkelviolettfarbene Pulver nach dem Trocknen im Vakuum 1,8g; die Ausbeute betrug also 45% d. Th.

VERHALTEN DES TETRAOXYDIHYDRODINAPHTANTHRACENDICHINONS  
GEGEN ESSIGSÄUREANHYDRID.

0,5g des analysierten, auf einen Tetraoxykörper stimmenden Produkts der II. Kalischmelze wurden in einem kleinen Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler unter Feuchtigkeitsabschluss mit 150ccm frisch überdestilliertem Essigsäureanhydrid, dem ein Tropfen konz.  $H_2SO_4$  beigemischt war, erhitzt. Die Flüssigkeit nahm bald den tiefbraunroten Farbton der Substanz an, die sich nach kurzer Zeit vollständig in ihr gelöst hatte. An den Wandungen des Kölbchens schieden sich geringe Mengen eines hellgelb gefärbten Körpers ab. Nach Verlauf von 2 Stunden wurde die siedende Lösung durch ein Glasfilter (4) abgesaugt. Auf der Glasplatte blieb nur ein minimaler, dunkel gefärbter Rückstand, während im Filtrat beim Erkalten gelblichweisse Flocken ausfielen. Sie wurden am folgenden Morgen über ein kleines Glasfilter abfiltriert, zunächst 5mal mit Essigsäureanhydrid, sodann mehrmals mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum bei  $100^\circ$  so lange erhitzt, bis der Geruch nach Essigsäureanhydrid bei der fein pulverisierten Substanz vollkommen verschwunden war.

Der Körper wurde mikroanalysiert:

2,811mg:	7,088mg $CO_2$	0,915mg $H_2O$
gef.:	68,77% C	3,64% H

Das Ergebnis war unerklärlich. Obgleich der Tetraoxykörper sich ohne weiteres in dem Essigsäureanhydrid gelöst und zweifellos sich auch verändert hatte, war wider Erwarten keine Acetylierung erfolgt, was aus nachstehenden Zahlen, die die prozentuale Zusammensetzung der möglichen Acetylverbindungen wiedergeben, deutlich hervorgeht:

ber. für $C_{22}H_{11}O_8(COCH_3)$ :	64,57% C	3,14% H
" " $C_{22}H_{10}O_8(COCH_3)_2$ :	63,93% C	3,28% H
" " $C_{22}H_9O_8(COCH_3)_3$ :	63,40% C	3,40% H
" " $C_{22}H_8O_8(COCH_3)_4$ :	62,93% C	3,50% H

Berechnet man nun aus den gefundenen Prozentzahlen die Atomverhältnisse in der vorliegenden Verbindung, so ergibt sich als einfachste Formel für den Körper  $C_{30}H_{19}O_9$ . Vergleicht man diese abgeleitete Zusammensetzung mit der des zuletzt angeführten Tetraacetylprodukts, so findet man, dass zwar die Anzahl der Kohlenstoffatome genau, die der Wasserstoffatome bis auf eins übereinstimmen, jedoch differiert die Anzahl der Sauerstoffatome um drei, sodass diese theoretisch erwartete Verbindung keinesfalls entstanden sein konnte.

Für die Reinheit des Körpers sprach indessen sowohl sein scharfer Schmelzpunkt (  $303-304^\circ$  ) als auch besonders die vollkommen einheitliche Struktur in Form von kugeligen Gebilden unter dem Mikroskop.

Trotzdem wurde die Substanz nochmals aus frisch überdestilliertem Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Schmelzpunkt wie Analysenresultat blieben aber unverändert.

Das Produkt liess sich im Vakuum (ca. 16mm) beim Erhitzen bis  $270^\circ$  nicht sublimieren, wohl aber im Hochvakuum (ca. 0,02mm). Die bei  $240^\circ$  sublimierte Hauptmenge war nach der Kondensation von rein gelber Farbe, während die bei höherer Temperatur übergegangenen letzten Anteile sich leuchtend rot niedergeschlagen hatten.

Das gelbe Sublimat wurde mikroverbrannt:

1,921mg:	4,843mg $CO_2$	0,630mg $H_2O$
gef.:	68,76% C	3,67% H

Durch die hervorragende Übereinstimmung dieser Analysenwerte mit den zuerst gefundenen Resultaten musste auch der letzte Zweifel an der Reinheit dieses Produkts beseitigt werden. Um so befremdender ist es, dass es unter Berücksichtigung der Bildungsweise dieser Verbindung unmöglich erscheint, eine einleuchtende Konstitutionsformel dafür aufzustellen.

Um nachzuprüfen, ob schon bei dem Grundkörper, dem Dinaphtanthracendichinon, Zersetzungen irgend welcher Art beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid stattfinden, sodass man gegebenenfalls vielleicht einen Anhaltspunkt für den unaufgeklärten Reaktionsverlauf finden könnte, wurde der Versuch unter genau denselben Bedingungen mit dem Dichinon wiederholt. Es ging zwar auch hier wenigstens ein kleiner Teil in Lösung, der nachher im Filtrat beim Erkalten wieder ausfiel, aber sowohl dieser als auch der auf dem Filter gebliebene Rückstand wiesen nach dem Trocknen unverändert den Schmelzpunkt  $405-407^{\circ}$  auf, ein sicheres Zeichen dafür, dass die Substanz in keiner Weise angegriffen worden war.

Trotz der Bemühungen war es also nicht geglückt, einen Hinweis für die Richtung, in welcher sich die Umwandlung des Tetraoxykörpers vollzogen hatte, zu entdecken. Da die geringen Mengen (0,2g), die zur Verfügung gestanden hatten, ohnehin erschöpft waren, musste von weiteren Untersuchungen Abstand genommen werden. Möglich, dass es bei anderer Gelegenheit später gelingen wird, den merkwürdigen Körper zu identifizieren.

Jedenfalls gibt diese eigenartige Verwandlung zu denken. Ob das Versagen der Acetylierung allerdings im Stande sein kann, berechtigte Zweifel an der Existenz des Tetraoxykörpers aufkommen zu lassen und somit die Richtigkeit des geschilderten Reaktionsprozesses der Kali-

schmelze in Frage zu stellen, möchte ich verneinen. Wohl tauchten auch in der Versuchsreihe schon in mancher Beziehung an einigen Stellen Widersprüche auf, gegen die man sich nicht ganz verschliessen darf. Trotzdem ist es aber andererseits wiederum nicht denkbar, dass die vier bei verschiedenen Schmelzen gefundenen Analysenwerte, die einwandfrei auf die Bildung eines Tetraoxydihydrodinaphtanthracendichinons hinwiesen, in allen Fällen Zufallsprodukte gewesen sein sollten! Es wird vielmehr nur noch mancher Versuch notwendig sein, um dieses Gebiet in allen Einzelheiten zu erforschen und dadurch Mittel und Wege zu finden, die jetzt als Unstimmigkeiten erscheinenden Vorgänge restlos aufzuklären.



ÜBERSICHT ÜBER DIE WICHTIGSTEN BISHER ERSCHIENENEN ARBEITEN  
AUS DER DINAPHTANTHRACENREIHE.

- E.Philippi: Über eine Synthese von linearem Diphtaloylbenzol.  
M.f.Ch. 32,631-635 (1911)
- " " : Kondensation von Pyromellithsäure mit Benzol und Toluol.  
M.f.Ch. 34,705-715 (1913)
- " " : Lineares Dinaphtanthracen. M.f.Ch. 35,375-382 (1914)
- " " und F.Ausländer: Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe.  
M.f.Ch. 42,1-4 (1921)
- " " und R.Seka: Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe.  
M.f.Ch. 43,613-615,621-631 (1922)
- " " : Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe.  
M.f.Ch. 45,261,267-271 (1924)
- " " und F.Ausländer: Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe.  
IV.Mitteilung,Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaft  
Wien,130 Abt.IIb 3-6 (1921)
- " " und R.Seka: Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. V.Mitt.  
Sitzungsber.d.Ak.d.Wissenschaft Wien,131 Abt.IIb 567-571
- " " und R.Seka: Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. VI.Mitt.  
Sitzungsber.d.Ak.d.Wissenschaft Wien,131 Abt.IIb 573-583  
(1924)
- Max Hartenstein:  $\alpha$ -Hydronaphtochinon und einige Derivate desselben.  
Inaugural-Dissertation Jena 1892
- William Hobson and Mildred Mills: The synthetical produktion of deri-  
vatives of dinaphtanthracene. From the transactions of the Chemical  
Society 1912,vol.101,2194-2208
- Henri de Diesbach: Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-di-  
quinones. Helvetia chemica acta VI 539-548 (1923)
- " " " : Essai de synthèse de la dinaphtanthracène-diquinone.  
Helvetia chemica acta VII 609 (1924)
- " " " et L.Chardonnès: Les dibenzoyl-xylènes et les di-  
naphtanthracène-diquinones. Helvetia chemica acta  
VII 609-618 (1924)

- Henri de Diesbach et V.Schmidt: Quelques dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone et synthèse de la dinaphtaline-anthracène-diquinone. Helvetia chemica acta VII 644 (1924)
- " " " et G.Zurbriggen: Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique. Helvetia chemica acta VIII 546 (1925)
- " " " et K.Strebel: Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones. Helvetia chemica acta VIII 555-566 (1925)
- K.Sekora: Zur Kenntnis der Schwefelsäureoxydation der Holzkohle, über Kondensationsversuche des Pyromellithsäureanhydrids und die Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons. Dissertation, II.Chem.Institut Wien, Sept.1923 - Mai 1925
- " " und R.Seka: Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons. Sitzungsber.d.Ak.d.Wissenschaft Wien, mathematisch-naturw.Kl. IIb 135 B IX 627 (1926)
- O Schmidt: Zur Kenntnis des Dinaphtanthracendichinons und seiner Derivate. Dissertation II.Chem.Institut Wien, Okt.1923 - Juli 1926
- R.Seka und O.Schmidt: M.f.Ch. 47,627 (1926)

