

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Über einige Derivate des Dinaphtanthracendichinons

Bruns, Trude

1928

Einleitung

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.¹⁾ 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 ¹⁾ - 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 ²⁾ 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 Fndl. 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 ¹⁾ 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% SO₃) 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 CaSO_4 , bzw. PbSO_4 , BaSO_4 , Ag_2SO_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 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 SO_3H -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.¹⁾

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.

B. 36, 2941 (1903)

B. 36, 4197 (1903)

B. 37, 66 (1904)

DRP 103 686 (Elb.)

" 103 988 (")

" 106 505 (Höchst)

" 111 919 (")

" 145 188 (")

" 156 762 (Elb.)

DRP 172 642 (Elb.)

" 170 108 (")

" 170 329 (Wed.)

" 178 631 (Elb.)

" 186 526 (Bad.)

" 194 955 (Wed.)

" 195 874 (")

" 197 607 (Elb.)

" 197 649 (")

" 205 097

EXPERIMENTELLER TEIL

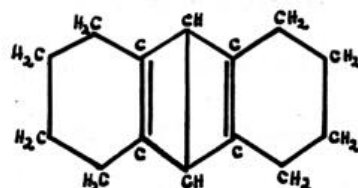
GEWINNUNG DES AUSGANGSMATERIALS - DES DINAPHTANTHRACENDICHINONS

ÜBERBLICK ÜBER DIE MATERIALDARSTELLUNG.

REAKTIONSSCHEMA AN HAND VON STRUKTURBILDERN.

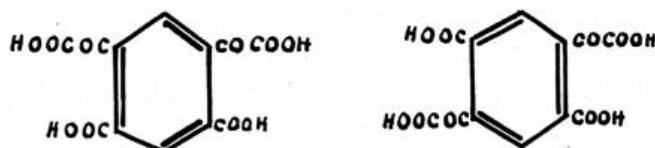
AUSGANGSMATERIAL: OCTOHYDROANTHRACEN ENDPRODUKT: DINAPHTANTHRACENDICHINON

Octohydroanthracen:



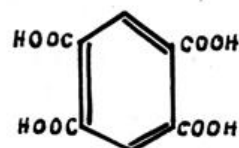
I. Oxydation in alk.Lösung:

Bildung der beiden isomeren
Diphtalonsäuren.



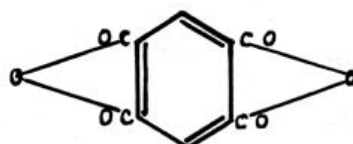
II. Oxydation in saurer Lösung:

Entstehung von Pyromellithsäure.



III. Kochen mit Essigsäureanhydrid:

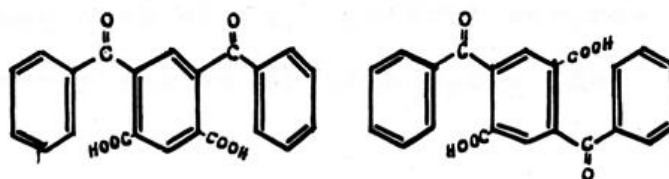
Bildung von Pyromellithsäureanhydrid.



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

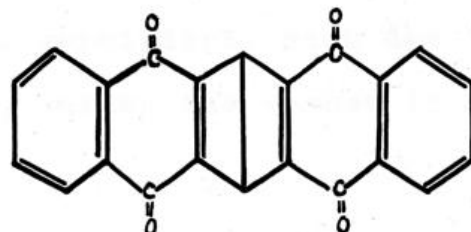


Bildung der beiden isomeren
Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren.



V. Kondensation der beiden Isomeren

durch konz. H_2SO_4 zu
linearem Diphtaloylbenzol
=Dinaphtanthracendichinon.



DARSTELLUNG DER PYROMELLITHSÄURE AUS OCTOHYDROANTHRACEN.¹⁾

(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 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 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 KMnO_4 durch einige Tropfen H_2SO_3 oder H_2O_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. H_2SO_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 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 H_2SO_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 H_2SO_4 zu verwenden.

Zeigte die Farbe der Flüssigkeit das Vorhandensein von unverbrauchtem KMnO_4 an, so führte ich die Reduktion durch eine Spur H_2SO_3 oder H_2O_2 herbei.

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

Durch erschöpfende Extraktion im Soxhlet mit Aceton wurde die aufs feinste pulverisierte, trockne Substanz von den Verunreinigungen wie K_2SO_4 , 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 KMnO_4 .

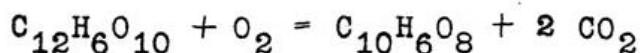
a) in alkalischer Lösung:

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

2 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:

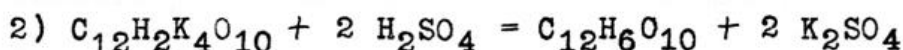
Diphtalonsäure wird zu Pyromellithsäure oxydiert:



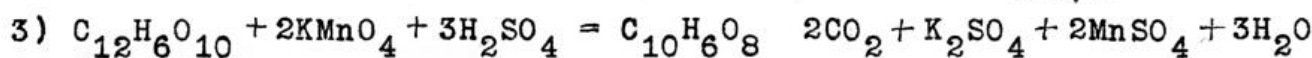
2 KMnO_4 geben in saurer Lösung 5 Atome Sauerstoff ab. Aus 20g Octthracen erhält man theoretisch 33,3g Diphtalonsäure (bzw. 49,7g des Kaliumsalzes), um diese zu Pyromellithsäure zu oxydieren, gebraucht man daher $\frac{2.158,03.2.33,3}{5.310} = 13,6 \text{g KMnO}_4$

Berechnung der Schwefelsäuremenge. (Überschlagsrechnung)

1) Neutralisation des bei der alkalischen Oxydation entstandenen K_2CO_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.¹⁾

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 AlCl_3 NACH FRIEDEL-CRAFTS.¹⁾

10g Pyromellithsäureanhydrid wurden in 180g Benzol - das zuvor über CaCl_2 getrocknet und frisch überdestilliert war - suspendiert und mit 10g 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 AlCl_3 in die siedende Lösung. Im ganzen soll die Menge des hinzugesetzten gepulverten, wasserfreien AlCl_3 25g betragen. Nach 4stündigem Erhitzen war die Kondensation beendet. Zu dem erkalteten Reaktionsgemisch wurde zur Zersetzung des 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 Na_2CO_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.¹⁾

5g der isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonensäuren wurden in einem mit 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:¹⁾ 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. Saka und O. Schmidt im M.f.Ch. 47, 628 angegebenen Ausbeuten.

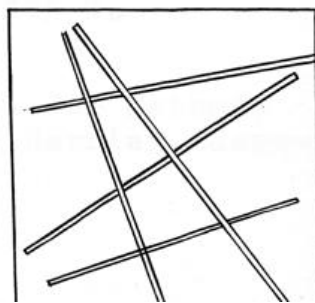
Weise auf 57,4g d.s.55,2% d.Th.erhöht werden.

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 erhitze 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_2O 12,60%.

Die Mikroanalyse des Natriumsalzes ergab:¹⁾

I. 5,523mg: 11,767mg CO_2 1,981mg H_2O 0,702mg Na_2CO_3

gef.: 58,06% C 4,01% H 5,52% Na

ber. für $C_{22}H_{11}O_5Na \cdot 3H_2O$: 61,09% C 3,97% H 5,32% Na

II. Natriumbestimmung: 6,604mg: 0,882mg H_2O 0,933mg Na_2SO_4

gef.: 13,36% H_2O 5,28% Na

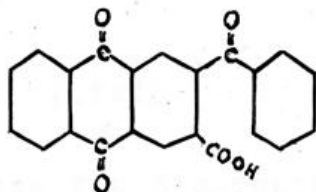
ber. für $C_{22}H_{11}O_5Na \cdot 3H_2O$: 12,60% H_2O 5,32% Na

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 ₂	0,738mg H ₂ O
gef.:	74,04% C	3,44% H
ber.für C ₂₂ H ₁₂ O ₅ :	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)