

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Über einige Derivate des Dinaphtanthracendichinons

Bruns, Trude

1928

I. Teil: Verfahren zur Darstellung einer
Dinaphtanthracendichinondisulfosäure und ihrer wichtigsten Salze

I. TEIL

VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG

EINER DINAPHTANTHRACENDICHINONDISULFOSÄURE

UND IHRER WICHTIGSTEN SALZE

SULFURIERUNG DES DINAPHTANTHRACENDICHINONS.¹⁾

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% SO₃) 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° 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, so dass 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° , wurde der Bariumgehalt mikroana-

lytisch bestimmt: 3,637mg: 1,220mg BaSO₄
gef.: 19,74% Ba ber.für C₂₂H₈O₁₀S₂Ba: 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 H₂SO₄ (45-50% SO₃-gehalt)¹⁾ 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 SO₃ 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 BaSO₄ gef.: 16,9% Ba
ber.für C₂₂H₈O₁₀S₂Ba: 21,7% Ba ber.für C₂₂H₉O₇S^{Ba}₂: 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. $\frac{1}{4}$ 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 BaSO₄ gef.: 28,5% Ba

Das vorliegende Produkt bestand aller Wahrscheinlichkeit nach aus disulfosaurem Barium, welches durch geringe Mengen BaSO₄ (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 BaCO_3 (69,6% Ba) und vielleicht auch noch etwas 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 CaSO_4 sich 878mg bei 18 in einem Liter Wasser lösen, vom 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.¹⁾ Sehr mühsam gestaltete sich - ähnlich wie bei dem Salzsäuregemisch der ersten und zweiten Sulfurierung - die Filtration dieser Mischung.²⁾ 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 $100-110^\circ$, 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 KNO_3 und 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 CO_2	1,93mg H_2O
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 ₂	1,495mg H ₂ O
gef.:	51,46% C	3,08% H
ber.für C ₂₂ H ₁₀ O ₁₀ S ₂ :	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 Treadwell¹⁾ 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 CO₂ 1,496mg H₂O

gef.: 51,92% C 2,95% H

ber.für C₂₂H₁₀O₁₀S₂ : 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 Asche¹⁾ = 3,367mg: 6,348mg CO₂ 1,186mg H₂O

gef.: 51,42% C 3,94% H

ber.für C₂₂H₁₀O₁₀S₂ : 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 den weissen, flockigen Niederschlag sich 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.

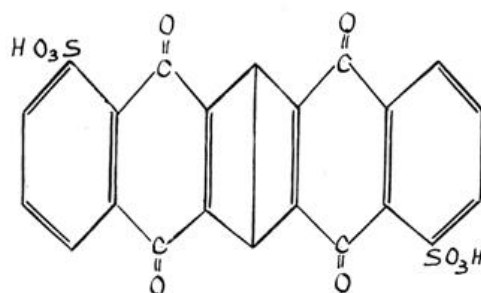
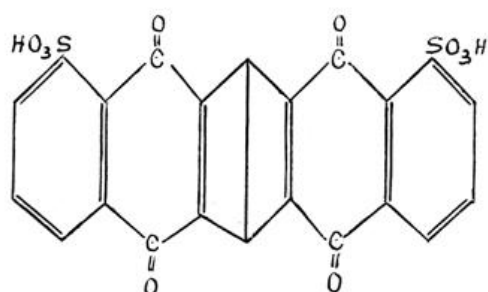
Eine Probe der Substanz wurde im Schmelzpunktapparat bis 500° erhitzt; sie zeigte weder einen Schmelzpunkt, noch trat sonst irgend eine merkliche Veränderung ein, selbst die bei den übrigen Körpern beobachtete Dunkelfärbung blieb aus.

Das Silbersalz wurde mikroanalysiert:

5,682mg:	7,760mg CO ₂	0,648mg H ₂ O	1,742mg Ag
gef.:	37,25% C	1,28% H	30,65% Ag
ber.für C ₂₂ H ₈ O ₁₀ S ₂ Ag ₂ :	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 α 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.¹⁾ 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 ₂	1,306mg H ₂ O
gef.:	49,69% C	3,37% H
ber.für C ₂₂ H ₁₀ O ₁₀ S ₂ :	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,¹⁾ 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° 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 α -Nitroverbindungen Verwendung finden, es aber unbekannt ist, in welcher Stellung sich die NO_2 -gruppen bei dem angewandten Dinitroprodukt befunden haben.