universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Über einige Derivate des Dinaphtanthracendichinons

Bruns, Trude

1928

II. Teil: Überführung einer Dinaphtanthracendichinondisulfosäure in ein Tetraoxydihydrodinaphtanthracendichinon

urn:nbn:at:at-ubi:2-2768

II. TEIL

ÜBERFÜHRUNG DER DINAPHTANTHRACENDICHINONDISULFOSÄURE IN EIN TETRAOXYDIHYDRODINAPHTANTHRACENDICHINON

Nachstehende Versuche bezweckten, Aufschluss zu gewinnen über das Verhalten der Dinaphtanthracendichinondisulfosäure bei der Erdalkali- resp. Alkalischmelze, 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.[1)]

5g CaO wurden pulverisiert, mit wenig Wasser verrührt und im Nickeltiegel im Muffelofen so lange frisch gebrannt, bis eine Probe auf Salzsäurezusatz keine CO_2-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_3 und 4ccm einer 20%igen $CaCl_2$-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 Farbenumschlag 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 Nädelchen 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 bezw. 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_2	1,387mg H_2O
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_2 war ein sicherer Beweis für den positiven Reaktionsverlauf:[1)]

$$C_{22}H_8O_4(SO_3K)_2 + 4\ KOH = C_{22}H_8O_4(OK)_2 + 2\ K_2SO_3 + 2\ H_2O$$

$$2\ K_2SO_3 + 2\ H_2SO_4 = 2\ K_2SO_4 + 2\ H_2SO_3$$

$$2\ H_2\ SO_3 = 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$

Also nur, wenn sich Sulfogruppen aus dem Molekül abgespalten hatten, konnte - wie aus dem Reaktionsschema ersichtlich - SO_2 entweichen.

Das sonst oft angewendete Verfahren, durch Entfärbung einer Jodlösung SO_3'' 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 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 Sulfosäure 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 vorauszusehen. Aus dem heissen Filtrat wurde der Oxykörper durch vorsichtiges Ansäuern mit konz.HCl ausgefällt. Auch hier konnte beim Überschreiten des Neutralpunkts wieder der Farbenumschlag 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 $Fe(OH)_3$ 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 Ausschütteln des hellgelben Salzsäurefiltrats mit Äther führte zu keinem lohnenden 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 wässerigem 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 ¼ Stunde erhitzt. Nachdem die ungelöste Substanz sich abgesetzt hatte,wurde die dunkelbraunrot gefärbte Lösung vorsichtig dekantiert 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 getrocknet und mikroanalysiert:

5,257mg:	12,616mg CO_2	1,491mg H_2O
gef.:	65,46% C	3,17% H
ber.für $C_{22}H_{12}O_8$:	65,35% C	2,97% H
(ber.für $C_{22}H_{10}O_8$:	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 Tetraoxydihydrodinaphtanthracendichinons besitzen; daraus folgt:

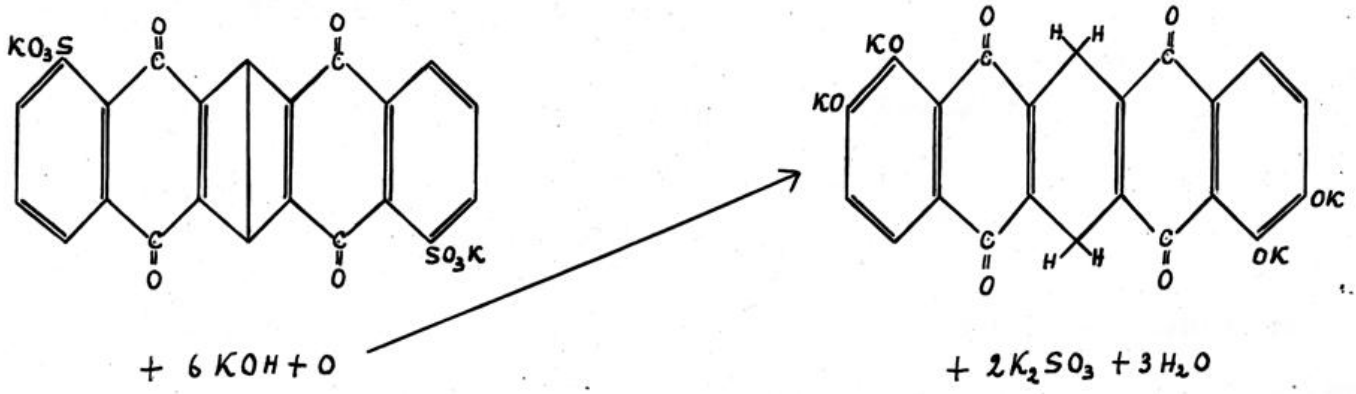
Analog dem Verlauf der Anthrachinondisulfosäureschmelze war also auch hier nicht nur ein Austausch der beiden Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen eingetreten,sondern es hatte ausserdem eine weitere Oxydation vermittels des Luftsauerstoffs stattgefunden. Wie schon eingangs erwähnt,besteht aber ein gradueller 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.[1] Da nun im Reaktionsverlauf der Schmelze vermutlich vorübergehend naszierender Wasserstoff aufgetreten war,[2] 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 wässerigem 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_2	0,953mg H_2O
gef.:	64,78% C	2,71% H
ber. für $C_{22}H_{12}O_8$:	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 ½ 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[1] 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_2	1,184mg H_2O
	gef.:	65,41% C	3,01% H
	ber.für $C_{22}H_{12}O_8$:	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 Soxleth 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_2	1,01mg H_2O
	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[1] = 3,107mg:	7,354mg CO_2	1,019mg H_2O
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_2	0,854mg H_2O
	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_2	1,314mg H_2O
gef.:	67,84% C	3,18% H

VERHALTEN DER SUBSTANZEN GEGEN KONZENTRIERTE SCHWEFELSÄURE.

Ganz gleich,ob ich das Rohprodukt,die ätherlösliche oder die alkohollösliche Verbindung mit konz.H_2SO_4 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 wässerigem 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_2O_2 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 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.[1)]

Modifiziert für die höher kondensierte Verbindung müsste es lauten:

$$C_{22}H_8O_{10}S_2K_2 + 6\ KOH = C_{22}H_6O_8K_4 + 2\ K_2SO_3 + 2\ H_2O + 2\ H_2$$

Zur Oxydation dieser beiden Wasserstoffmoleküle gebrauchte ich bei Verwendung von 5g Sulfosäure ca.2g 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 HNO_3 resp.HNO_2 vorsichtshalber in diesem Falle in der Kälte mit konz.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_2	1,542mg H_2O
	gef.:	65,21% C	3,63% H
	ber.für $C_{22}H_{12}O_8$:	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_3 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_2	1,283mg H_2O
gef.:	65,47% C	3,00% H
ber.für $C_{22}H_{12}O_8$:	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 Analysenresultate (vergl.S.56) lieferten den Beweis für die Identität der beiden Substanzen:

2,476mg:	6,751mg CO_2	0,914mg H_2O
gef.:	64,76% C	3,60% H

Der nicht sublimierbare Rückstand wurde mikroverbrannt:

4,789mg:	12,193mg CO_2	1,160mg H_2O
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 bezw. 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 dunkelviolett gefärbte 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° 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°) 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° nicht sublimieren,wohl aber im Hochvakuum (ca.0,02mm). Die bei 240° 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° 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.