einander zu trennen vermag. Im vorliegenden Falle war, wie früher gezeigt worden ist, das Myosin im Vergleich zu dem Vitellin nur in höchst geringer Menge vorhanden, und daraus erklärt es sich denn auch, dass die nach Ritt-hausen's Methode gewonnene Substanz (welche vermuthlich beide Körper einschloss) in ihrer Zusammensetzung mit dem nach Weyl's Methode dargestellten Pflanzenvitellin fast vollständig übereinstimmte.

Für Pflanzenvitellin aus Para-Nüssen fand Weyl¹⁾ folgende Zusammensetzung:

C	=	52,43 %
H	=	7,12 „
N	=	18,10 „
S	=	0,55 „
O	=	21,80 „
<hr/>		
		100,00 %

Diese Zahlen weichen nur unbedeutend von denen ab, welche für die Zusammensetzung des Vitellins aus Kürbissamen von mir gefunden worden sind.

Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.

Ueber einige Derivate des Anthrachinons;

von

Dr. Hugo Ritter von Perger,

Professor der höheren k. k. Staatsgewerbeschule zu Brünn.

Unter dem Namen „Paranaphtalose“ und später „Anthraceneuse“ erwähnt Laurent²⁾ in seinen Abhandlungen über das von ihm und Dumas³⁾ entdeckte „Paranaphtalin“ (unreines Anthracen) eines Körpers, welcher aus dem ge-

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie Bd. 1, S. 72.

²⁾ Ann. ph. ch. [3] 60, 220; 66, 148; 72, 415.

³⁾ Daselbst 50, 187.

nannten Kohlenwasserstoffe durch Oxydation erhalten wurde.

Diese, in technischer Beziehung heute so wichtige chemische Verbindung — von Anderson¹⁾ Oxanthracen genannt — erhielt durch C. Gräbe und C. Liebermann, den Entdeckern der Synthese des Alizarins, den Namen Anthrachinon.

Die beiden genannten Forscher haben in ihrer klassischen Arbeit: „über das Anthracen und das Alizarin“²⁾ die Darstellung und Eigenschaften dieses Oxydationsproduktes beschrieben, seine Constitution erklärt, und eine Reihe von Derivaten desselben bekannt gegeben.³⁾

Durch die fabrikmässige Gewinnung der „Krappfarbstoffe“ aus dem Anthracen wurden das Anthrachinon und seine Derivate Gegenstand zahlreicher und eingehender Untersuchungen; ich erinnere hier beispielsweise an die schönen Arbeiten von C. Gräbe und C. Liebermann, A. Baeyer und H. Caro, R. Böttger und Th. Petersen, Perkin, Schützenberger und Schiffert, Boley, Schunk, Schunk und Roemer, C. Liebermann, Plath, de Lalande, Rosenstiel, Claus, F. Schwarzer, F. Diehl, G. Auerbach u. v. A.

Das Studium der Hydroxyl-Derivate des Anthrachinons, bedingt durch Fortschritte auf technischem Gebiete, hat eine grosse Zahl isomerer Verbindungen geschaffen¹⁾, die, wenn sie auch nur theilweise für die Technik Bedeutung haben, in wissenschaftlicher Beziehung Interesse erwecken, deren Ueberführung in einander in einzelnen Fällen schon gelungen⁴⁾, deren Constitution durch die Synthese der Anthrachinonderivate aus Phtalsäure-Anhydrid und Phe-

¹⁾ Trans. of the Royal Society of Edinburgh 1862, S. 681, und Ann. Chem. Pharm. **122**, 294.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 3. Heft.

³⁾ Dasselbst, und Ann. Chem. Pharm. **160**, 2. Heft. C. Liebermann: „Studien in der Anthrachinongruppe“, Ann. Chem. Pharm. **183**, 145 etc.

⁴⁾ C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 149.

nolen (A. Baeyer und H. Caro¹⁾), aus Oxybenzoësäure (Barth und Senhofer²⁾) näher erkannt worden ist.

Da das Anthrachinon ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Erzeugung des „Alizarins“ und der „Purpurine“ aus Rohanthracen bildet, seine Ueberführung in die genannten Krappfarbstoffe heute fast ausschliesslich durch Darstellung der Anthrachinonsulphonsäuren, durch das Schmelzen der Alkalisalze derselben mit Aetzkalkalien im Fabrikbetriebe geschieht, so haben die beiden letztgenannten chemischen Prozesse: die Anthrachinonsulphonsäurebildung und die Ueberführung der Sulphonsäuren in Hydroxylderivate, durch Schmelzen mit Alkalien, besondere Bedeutung gewonnen.

Speciell die letztgenannte Reaction verdient Beachtung, da sich bei derselben auch wissenschaftlich interessante Momente geltend machen.

Wirkt schmelzendes Aetzkali auf chemisch reines Anthrachinon, so färbt sich die Schmelze violett; bei Verdünnen mit Wasser verschwindet aber wieder die Farbe; erst bei längerem Erhitzen (bei 250°) zersetzt sich das Anthrachinon, und es entsteht reichlich Benzoësäure.³⁾

Demzufolge wird das Anthrachinon durch schmelzende Alkalien (unter den gewöhnlichen Verhältnissen⁴⁾) zwar verändert, aber es bildet sich dabei kein Hydroxylderivat des Anthrachinons.⁵⁾

Wird jedoch an Stelle eines oder zweier Wasserstoffatome im Anthrachinonmoleküle ein Halogen, oder das Radical SO_2OH eingeführt, so kann aus dem derart er-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 968.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **170**, 100.

³⁾ C. Gräbe und C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1871, **160**, 129.

⁴⁾ Wartha (Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 545) gelang es, in absolut alkoholischer Lösung das Anthrachinon spurenweise durch schmelzende Alkalien in Alizarin überzuführen; bei Gegenwart von Wasser gelingt das nicht.

⁵⁾ C. Gräbe und C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1871 **160**, 129, und Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 286.

haltenen Substitutionsprodukte durch schmelzende Alkalien leicht ein Hydroxylderivat gewonnen werden.¹⁾

Aus Monobromanthrachinon und Anthrachinonmonosulphonsäure entsteht Alizarin²⁾; aus diesen beiden Substitutionsprodukten kann aber auch durch vorsichtiges Schmelzen mit Alkalien das von C. Gräbe und C. Liebermann³⁾ beschriebene, von H. Caro und Glaser entdeckte Monoxyanthrachinon dargestellt werden.

Es wird demnach entweder, wie im letztgenannten Falle, das substituierende Radical einfach gegen Hydroxyl⁴⁾ ausgetauscht, $C_{14}H_7O_2.OH$ gebildet, oder es wird — wie zuerst angeführt wurde — neben dem Austausch des substituierenden Radicals gegen Hydroxyl auch ein Wasserstoff des Anthrachinonmoleküls durch Hydroxyl ersetzt; es entsteht ein Bioxyanthrachinon: $C_{14}H_6O_2.(OH)_2$. Aus Monoxyanthrachinon bildet sich Alizarin.⁵⁾

Das von A. Baeyer und H. Caro entdeckte Erythroxyanthrachinon, welches neben dem Monoxyanthrachinon durch Erhitzen von Phenol mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht⁶⁾, giebt bei dem Schmelzen mit Aetzkali gleichfalls Alizarin.⁷⁾

Die von H. Caro studirten Anthrachinondisulphonsäuren⁸⁾, sowie überhaupt alle Disubstitutionsprodukte des Anthrachinons, welche Cl, Br oder SO_2OH enthalten, können zwei, und manche sogar drei verschiedene Körper bei dem Schmelzprocesse erzeugen.

Aus der α -Anthrachinondisulphonsäure H. Caro's bildet sich die Anthraflavinsäure Perkin's, aus dieser

¹⁾ C. Gräbe und C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1871, **160**, 129, und Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 284.

²⁾ Daselbst S. 290.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **160**, 141.

⁴⁾ Der Ersatz findet in der Schmelze selbstverständlich durch KO statt. Der Kürze wegen wird stets nur das Radical OH genannt.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **160**, 141.

⁶⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 968.

⁷⁾ Daselbst.

⁸⁾ Daselbst 1876, S. 379.

120 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

Flavopurpurin, wie E. Schunk und H. Roemer erwiesen haben.¹⁾

Ausserdem wird als intermediäres Produkt die „Oxyanthrachinonsulphonsäure“ gebildet, welche von C. Gräbe und C. Liebermann beschrieben worden ist²⁾, welche, nach später anzuführenden Versuchen, beim Schmelzprocesse nicht, wie ihre Entdecker angaben, Alizarin³⁾, sondern ein „Trioxyanthrachinon“ giebt.

Aus H. Caro's β -Anthrachinondisulphonsäure bildet sich Isoanthraflavinsäure (E. Schunk und H. Roemer) und das Isopurpurin.³⁾

Das von C. Liebermann und F. Giesel⁴⁾ aus der Chrysaminsäure erzeugte Chrysazin — mit Alizarin isomer — verwandelt sich unter dem Einflusse von Alkalien gleichfalls in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_5O_2(OH)_3$, in das Oxychrysazin.

Die vorstehenden Thatsachen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1) Aus Monosubstitutionsprodukten des Anthrachinons bildet sich durch den Schmelzprocess ein intermediäres Hydroxylderivat, das keine färbenden Eigenschaften zeigt (Monoxyanthrachinon), aber durch Oxydation in alkalischer Schmelze in ein Bioxyanthrachinon (Alizarin) übergehen kann, welches letzteres färbende Kraft besitzt.

Das entstandene Alizarin lässt sich nach dem Verfahren von de Lalande⁵⁾ in ein Trioxyanthrachinon (Purpurin) umwandeln, es ist aber nicht fähig, in alkalischer Schmelze sich höher zu oxydiren. Derart verhält sich auch das von Grimm und A. Baeyer entdeckte und beschrie-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 379.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **160**, 139.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 379, und 1877, S. 1821.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 1876, **183**, 184, und Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 970.

⁵⁾ Compt. rend. **79**, 669. — Monit. scient. [3] **4**, 1149. — Bullet. soc. chim. **22**, 425.

bene Chinizarin¹⁾, welches nur schwach färbende Eigenschaften besitzt.

2) Aus den Bissubstitutionsprodukten des Anthrachinons entstehen durch den Schmelzprocess intermediäre Bioxyanthrachinone, die nicht färben, eine intermediäre Oxysulphonsäure von geringem Färbevermögen, und endlich Farbstoffe.

So wenig wie Monoxyanthrachinon, mit Arsensäure und Schwefelsäure erhitzt, sich höher oxydirt, eben so wenig gelingt dies mit Anthraflavinsäure.²⁾

Das von Schützenberger und Schiffert entdeckte Purpuroxanthin³⁾, welches von C. Liebermann und O. Fischer⁴⁾, später von Plath⁵⁾ eingehender untersucht worden ist, geht, wie A. Rosenstiel angiebt, durch Erhitzen mit Alkalien leicht in Purpurin über, kann aber auch durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in das Trioxyderivat umgewandelt werden; es besitzt keine färbenden Eigenschaften.⁶⁾ Da die Synthese des Purpuroxanthins aus Anthrachinon noch ganz unklar ist, bezüglich seiner directen Entstehung aus einer Anthrachinonsulphonsäure bisher nichts bekannt wurde, so entzieht es sich gegenwärtig noch jeder Vergleichung.

C. Gräbe und C. Liebermann haben den Process, nach welchem aus Monobromanthrachinon Alizarin entsteht, mit der Umwandlung des Trichlorchinons in Chloranilsäure verglichen.⁷⁾ Die angeführte Analogie begründet die Richtigkeit der Auffassung des chemischen Vorganges, allein die Frage: warum nur ein Wasserstoff des Anthra-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 508.

²⁾ Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, gaben kein positives Resultat.

³⁾ Bullet. soc. chim. 1864, **70**, und Ann. Chem. Pharm. **183**, 145.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **183**, 213.

⁵⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1204.

⁶⁾ Wie 2.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 290.

chinonmoleküls durch Hydroxyl in der alkalischen Schmelze direct ausgetauscht wird, bleibt unbeantwortet.

Ist auch die Kenntniss des Anthrachinons und seiner Derivate seit jener Zeit bedeutend vorgeschritten, so fehlen doch auch heute noch die Anhaltspunkte zur Lösung jener Frage. Die oben skizzirten Thatsachen lassen aber eine Vermuthung zu, sie führen zur Ansicht, dass das durch „directen Austausch“ einföhrbare Hydroxyl die Färbekraft bedinge.

Derart wird erklärlich, dass von den bekannten Bixyanthrachinonen nur das Alizarin stark färbende Eigenschaften besitzt¹⁾, dass aus den Anthrachinonbisulphonsäuren durch Ersatz der beiden Sulphonsäure-Radicale durch Hydroxyle stets ein nicht färbendes Bixyanthrachinon entsteht.

Aus den oben angedeuteten Thatsachen, dass das Anthrachinon, mit Alkalien geschmolzen, kein Hydroxyl-derivat zu bilden im Stande ist, dass aber, sobald in den Monosubstitutionsprodukten des Anthrachinons das substituierende Radical (z. B. SO_2OH) durch Hydroxyl in der alkalischen Schmelze ersetzt worden ist, noch „directer Austausch“ eines Wasserstoffes gegen Hydroxyl statthaben kann, wenn die Schmelzoperation derart geleitet wird, — dass weiter in den Disubstitutionsprodukten des Anthrachinons entweder nach oder vor Ersatz der substituierenden Radicale durch Hydroxyl ein Wasserstoff direct ausgetauscht werden kann, folgt: dass der directe Austausch eines Wasserstoffes im Anthrachinonmolekül gegen Hydroxyl nur dann möglich ist, wenn bereits Substitution durch ein Radical (OH , Cl , Br , SO_2OH) im Anthrachinon stattgefunden hat.

Aus Anthrachinonmonosulphonsäure entsteht bei vorsichtigem Schmelzen mit Alkalien Monoxyanthrachinon; die isomere Verbindung des Erythrooxyanthrachinons ist auf diesem Wege noch nicht erhalten worden, somit die

¹⁾ C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 147.

denselben entsprechende Anthrachinonsulphonsäure nicht bekannt.

Die Monosubstitutionsprodukte des Anthrachinons, mit Chlor und Brom erzeugt, verhalten sich der Monosulphonsäure analog.

R. Böttger und Th. Petersen¹⁾ haben durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Anthrachinon Mononitroanthrachinon dargestellt, dasselbe giebt, mit Reductionsmitteln behandelt, Amidoanthrachinon, und dieses wird durch Einwirkung von salpetriger Säure und Zersetzung der gebildeten Diazoverbindung durch Wasser in Monoxyanthrachinon übergeführt: $C_{14}H_7O_2N_2.NO_3 + H_2O = C_{14}H_7O_2.OH + N_2 + NO_3H$.¹⁾

Aus diesen Thatsachen liesse sich folgern, dass bei Eintritt irgend eines der genannten Radicale in das Anthrachinonmolekül immer ein Monosubstitutionsprodukt entsteht, welches dem bekannten Monoxyanthrachinon entspricht. Die Wasserstoffe im Anthrachinon haben demnach gleiche Function, wenn ein Monosubstitutionsprodukt gebildet wird.

Wenn aber Substitution eines Wasserstoffes durch ein Radical (z. B. SO_2OH) stattgefunden hat, dann ist der „directe Austausch“ eines zweiten Wasserstoffatoms gegen OH in der alkalischen Schmelze möglich, und es bildet sich, wenn dieser Austausch statt hat, stets ein und dasselbe Bihydroxyderivat: Alizarin.

Sobald die Bildung von Disubstitutionsprodukten erfolgen kann, entstehen isomere Verbindungen. Wir kennen zwei Dinitroanthrachinone, zwei verschiedene Anthrachinonbisulphonsäuren. Die beiden letzteren geben intermediäre nichtfärbende Bihydroxyderivate bei dem Schmelzprocess, und der „directe Austausch“ eines Wasserstoffes findet auch dann noch in der Schmelze statt, wenn die richtigen Verhältnisse eingehalten werden: es entsteht ein Trihydroxyderivat, ein Farbstoff.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **166**, 147.

Dasselbe gilt auch von der Oxyanthrachinonsulphonsäure C. Gräbe's und C. Liebermann's, welche bei dem Schmelzen mit Alkalien nach meinen Versuchen ein mit Isopurpurin identisches Trioxyderivat giebt.

Es sind zwei Reactionen bekannt geworden, durch welche es möglich wird, die in das Anthrachinonmolekül eingetretenen Hydroxyle wieder für Wasserstoff zu tauschen.

C. Liebermann und O. Fischer haben durch Einwirkung von Zinnchlorür auf in Aetzkali gelöstes Alizarin Monoxyanthrachinon dargestellt.¹⁾

H. Troschke und C. Liebermann²⁾ erhielten durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin das Amidooxyanthrachinon.

Bei Bildung dieser Verbindung aus dem Alizarin tritt das Amid-Radical an Stelle jenes Hydroxyls, welches bei Erzeugung des Alizarins aus Monoxyanthrachinon direct gegen Wasserstoff in der Schmelze aufgenommen worden ist. Diese Thatsache wird durch das Verhalten der alkoholischen Lösung des Amidooxyanthrachinons gegen salpetrige Säure erwiesen: es entsteht, indem an Stelle des Amids Wasserstoff tritt, wieder Monoxyanthrachinon. Der Process gestattet sicherer, als der erst angegebene, aus den Oxyderivaten des Anthrachinons ein Hydroxyl zu eliminiren.

C. Liebermann und O. Fischer³⁾ haben diese Reaction zuerst bei dem Purpurinamid in Anwendung gebracht, welches, aus Purpurin durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt, mit salpetriger Säure behandelt, Purpuroxanthin liefert³⁾, und dieses giebt beim Schmelzen mit Alkalien Purpurin (Rosenstiel). Auch in diesem Falle tritt das Amid an die Stelle jenes Hydroxyls im Purpurin, welches das Purpuroxanthin in alkalischer Schmelze direct für Wasserstoff aufnehmen muss, um Purpurin zu bilden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **183**, 157.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 968.

³⁾ C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 215.

Mit Hilfe der genannten Reactionen, speciell letzterer, die C. Liebermann mit dem Namen „Abbau“ bezeichnet, wird es möglich, die interessanten, oben skizzirten Verhältnisse des „directen Austausches“ zu studiren.

Die Möglichkeit, durch Bildung von Amidoderivaten und Austausch des Amids gegen Wasserstoff aus Trioxyderivaten des Anthrachinons zu Bihydroxylen zu gelangen, aus diesen Monoxyanthrachinon darstellen zu können, würde noch mehr an Interesse gewinnen, wenn es gelingt, aus den Bi- und Trioxyderivaten durch Abänderung des Processes der Einwirkung des Ammoniaks dem Amidooxyanthrachinon und dem Purpurinamid isomere Verbindungen zu erzeugen.

Ein Einblick in die Constitution der Anthrachinon-Abkömmlinge scheint weiter dadurch möglich zu werden, dass aus dem Monoxyanthrachinon eine Oxyanthrachinonsulphonsäure erzeugt, und mit jener isomeren Verbindung verglichen wird, die entstehen muss, wenn man Amidooxyanthrachinon mit Schwefelsäure in eine Amidooxyanthrachinonsulphonsäure überführt, und in dieser durch Behandlung mit salpetriger Säure das Amid für Wasserstoff tauscht.

In diesem Sinne wurde die nachstehende Arbeit unternommen, die bei dem Umfange des Gebietes in Folge der Schwierigkeiten, welche die Reindarstellung einzelner Körper¹⁾, ihre Gewinnung in etwas grösserer Menge mit sich brachte, und vor Allem in Folge der kurz bemessenen freien Zeit, welche die Berufsgeschäfte zu derartigen Arbeiten kaum gestatten, noch nicht abgeschlossen ist. Speciell im zweiten Theile der Arbeit haben sich der Erreichung des gesteckten Zieles Hindernisse in den Weg gestellt, die im Voraus nicht zu erwarten waren, und es beschränken sich demnach die Mittheilungen über die Oxy-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, der ersten österr. Alizarin-Fabrik-Gesellschaft: G. Prziham u. Co. meinen besten Dank für die Bereitwilligkeit auszusprechen, mit welcher mir viele Fabrikationsprodukte zur Disposition gestellt worden sind.

anthrachinonsulphonsäuren vorläufig nur auf die Angabe einzelner Resultate.

Die Versuche über Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin haben zu neuen Körpern geführt, welche ich in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ mir anzudeuten erlaubt habe.

Ueber Amidoderivate des Anthrachinons.

Versuche, durch Erhitzen von chemisch reinem Monooxyanthrachinon mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren ein Amidoprodukt zu gewinnen, gaben stets, auch bei langem und hohem Erhitzen, ein negatives Resultat. In einem Falle gelang es, bei Anwendung von 0,285 Grm. chemisch reinen Monooxyanthrachinons, die mit 20 Ccm. einer 25 Proc. NH_3 enthaltenden Ammoniaklösung durch 4 Stunden bei 200° erhitzt wurden, nach längerem Stehen der Röhre prächtig goldglänzende Kryställchen zu erhalten, die aber bei näherer Untersuchung nichts Anderes als das Ammonsalz des Monooxyanthrachinons waren; sie lösen sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe; Säuren scheiden aus dieser Lösung den ursprünglichen Körper aus.

Das Alizarin wird, wie schon C. Liebermann und H. Troschke²⁾ mitgetheilt haben, unter ähnlichen Verhältnissen, mit Ammoniak behandelt, ziemlich leicht in Amidooxyanthrachinon übergeführt. In der oben erwähnten vorläufigen Mittheilung habe ich darauf hingewiesen, dass die bei diesem Processe auftretenden Körper verschiedenartige sind, und ihre Bildung von der Temperatur, Dauer des Erhitzens und Menge des angewendeten Ammoniaks abhängig scheint.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 15, 224.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 8. Jahrgang, S. 379, und Ann. Chem. Pharm. 183, 202.

Zur Darstellung der im Nachstehenden beschriebenen Produkte der Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin, wurde das letztere aus mehrfach umkrystallisirten anthrachinonmonosulphonsaurem Natron durch Schmelzen mit reinem Aetznatron gewonnen, — nach dem Verfahren, welches C. Liebermann und H. Troschke gelegentlich ihrer Mittheilung über das Amidooxyanthrachinon¹⁾ angegeben haben, gereinigt und schliesslich aus Eisessig krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle wurden nochmals gelöst, und aus der Lösung durch Wasser das reine Alizarin in Form hochgelber Flocken gefällt.

Durch Erhitzen derart gereinigten Alizarins, das getrocknet zur Verwendung kam, mit grossem Ueberschusse concentrirter Ammoniaklösung, bei 130°, durch 20—24 Stunden, gelang es, beiläufig 40—45 Proc. vom angewandten Rohstoffe als Amidooxyanthrachinon zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde der Röhreninhalt direct mit Wasser verdünnt und mit Säure versetzt; die erhaltene dunkelrothbraune Fällung wurde, nach vollständigem Auswaschen, mit kaltem Barytwasser digerirt; die hierbei gewonnene schön violette Lösung gab auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine heller rothe Fällung. Durch wiederholtes Auflösen in kalter Barytlösung, Filtriren und Ausfällen gelingt es schliesslich, das Amidooxyanthrachinon als chrom- bis zinnoberrothen Niederschlag zu gewinnen, der an der Oberfläche grünen Metallglanz zeigt.

Dieser Niederschlag wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt; derart gewinnt man rothbraune Nadeln, die stellenweise grün metallisch schimmern, und alle Eigenschaften besitzen, welche C. Liebermann und H. Troschke als für das Amidooxyanthrachinon charakteristisch angegeben haben. In Alkohol und Aether ist der Körper ziemlich leicht löslich; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit braungelber Farbe auf, aus der Lösung fallen die scharlachrothen Flocken des unveränderten

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 8. Jahrgang, S. 379, und Ann. Chem. Pharm. 183, 202.

Amides aus. Starke Salzsäure löst den Körper bei Kochen mit lichtgelber Farbe, die Lösung scheidet auf Wasserzusatz denselben ebenfalls unverändert aus. In Alkalien löst sich das Amid mit violetter Farbe leicht auf, beim Kochen mit Aetzkali entwickelt sich kein Ammoniak, und erst durch Schmelzen mit Alkalien wird das Amidooxyanthrachinon verändert.

Die alkoholische Lösung des Körpers, mit salpetriger Säure in der Art behandelt, wie seine Entdecker angeben, liefert Oxyanthrachinon mit den Eigenschaften, wie sie bereits bekannt sind.¹⁾

0,213 Grm. aus Alkohol krystallisirten Amidooxyanthrachinons gaben bei Verbrennung 0,548 Grm. Kohlensäure und 0,0732 Grm. Wasser. Eine Stickstoffbestimmung, mit 0,2772 Grm. durchgeführt, ergab 0,2496 Grm. Platinsalmiak, somit 0,015656 Grm. Stickstoff. Daraus berechnen sich 70,164% C, 3,81% H und 5,647% N. Die Formel $C_{14}H_6O_2 \begin{Bmatrix} OH \\ NH_2 \end{Bmatrix}$ verlangt 70,29% C, 3,765% H und 5,857% N.

Die Elementaranalyse des durch „Abbau“ aus Amidooxyanthrachinon erhaltenen Oxyanthrachinons ergab:

0,182 Grm. Substanz gaben 0,499 Grm. CO_2 und 0,0597 Grm. H_2O , woraus sich 74,774% C und 3,644% H berechnen. Die Formel $C_{14}H_8O_3$ verlangt 75,0% C und 3,57% H.

C. Liebermann und H. Troschke erhielten durch Erhitzen von Alizarinpaste mit Ammoniak bei 200°, wenn die Einwirkung 3—4 Stunden währte, hauptsächlich nur das Amidooxyanthrachinon, denn es blieben nach Extraction mit Barytwasser nur geringe Mengen von „Alizarinbaryum“ als Rückstand²⁾; werden aber die Mengen von Alizarin und Ammoniak abgeändert, so treten noch andere Produkte auf.

Die genannten Forscher fanden derart einen Körper, welchen sie als die Ammonverbindung des Alizarinimides beschrieben haben, der in Ammoniak unlöslich ist, aber in Alkohol mit rothvioletter Farbe sich leicht löst.³⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 290.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **183**, 206.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **183**, 209.

Bei meinen unten angeführten Versuchen fand ich, dass ausser den beiden bekannten Amidoderivaten sich, je nach der Dauer des Erhitzens und Menge des Ammoniaks, noch ein Körper bildet, der, in Ammoniak fast ganz unlöslich, sich in Alkohol mit indigoblauer Farbe zu lösen vermag, dass weiter eine in Alkohol rothlösliche Substanz entsteht, welche sich in Ammoniak schwer löst, und endlich stets ein in Alkohol, Ammoniak und Wasser ganz unlöslicher Körper gebildet wird.

Diese Produkte lassen sich demnach in folgender Weise zergliedern:

- a) In Aetzammoniak lösliche Körper: das Gemenge giebt, mit Salzsäure versetzt, eine braune Fällung, welche, mit kaltem Barytwasser digerirt:
 - 1) theilweise gelöst wird: Amidooxyanthrachinon,
 - 2) theilweise sich nicht löst: das Produkt ist von den bereits bekannten Körpern verschieden.
- b) In Ammoniak unlösliche Körper:
 - I. in Alkohol löslich, mit
 - 1) violettrother Farbe,
 - 2) indigoblauer Farbe;
 - II. in Alkohol unlöslich; das Produkt ist überhaupt, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, unlöslich.

Diesem Verhalten nach giebt es 6 verschiedene Substanzen, welche aus dem Alizarin durch Wirkung des Ammoniaks gebildet werden können.

Die durchgeführten Versuche erlaube ich mir mitzutheilen:

I. 1,332 Grm. chemisch reines Alizarin wurden mit 50 Ccm. Ammoniak ¹⁾ durch 3,5 Stunden bei 160° erhitzt; es war wenig Amidooxyanthrachinon gebildet und noch reichlich Alizarin vorhanden.

II. 0,7 Grm. chemisch reines Alizarin wurden mit 8 Ccm. = 2,61 Theilen NH₃ ²⁾ durch 10 Stunden erhitzt (bei 180°); erhalten wurden

¹⁾ Das in allen Fällen angewandte Ammoniak enthielt 25 Gew. % NH₃ (Dichte 0,915).

²⁾ Die angegebenen Theile sind Gewichtsmengen auf Alizarin berechnet.

130 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

0,159 Grm. reines Amidooxyanthrachinon (22,7 % Ausbeute) und 0,32 Grm. (45,5 %) in Ammoniak unlöslicher Körper, der sich theilweise in Alkohol mit blavioletter Farbe auflöste.

III. 0,799 Grm. Alizarin mit 8 Ccm. (2,3 Theilen NH_3) durch 25 Stunden bei 180° erhitzt, gaben 0,152 Grm. (19 %) Amidooxyanthrachinon, 0,059 Grm. (6,16 %) in Ammoniak löslichen, jedoch in Barytwasser unlöslichen Körper; 0,58 Grm. (72,6 %) an in Ammoniak unlöslicher Substanz, die sich in absolutem Alkohol theilweise, erst mit violetter, dann mit rein blauer Farbe löste.

IV. 5 Röhren waren mit Alizarin und Ammoniak in wechselnden Mengen beschickt worden; 4 der Röhren explodirten, die letzte enthielt 0,7 Grm. Alizarin und 20 Ccm. Ammoniak (6,5 Theile NH_3); nach Erhitzen bei 180° durch 7 Stunden waren gebildet: 0,17 Grm. (24,3 %) Amidooxyanthrachinon neben in Ammoniak löslichen, in Barytwasser unlöslichen Stoffen; 0,3 Grm. (42,8 %) in Ammoniak unlöslicher Substanz, die sich theilweise in Alkohol mit rothvioletter Farbe auflöste.

V. 30 Grm. chemisch reinen Alizarins wurden durch 10 Stunden mit 500 Ccm. Ammoniak (3,8 Gew.-Thln. NH_3) bei 180° erhitzt. Bei Entleeren des Rohres waren die Wände desselben mit kleinen Kryställchen überdeckt, welche dunklen, grünen Metallglanz besaßen, deren Menge beiläufig 6–7 Grm. betrug.

Diese Krystalle wurden für sich einer Untersuchung unterzogen, sie lösen sich nur in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe auf.

Der Röhreninhalt wurde filtrirt; der Filterrückstand war eine schwarze, pulverförmige Masse, in welcher sich zahlreiche kleine Kryställchen voranden. Die Menge desselben betrug 10 Grm.

Kocht man diesen Rückstand mit Wasser aus, so entsteht eine kirschrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten braunviolette Flocken ausfallen; ist die Lösung sehr concentrirt, so gerinnt die Masse und wird förmlich sulzig.

Der abermals bleibende Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und im Extractionsapparate (nach Drechsel) total erschöpft. Die hierbei erhaltene Lösung ist kirschroth und giebt auf Wasserzusatz braunviolette Flocken; von dieser Substanz wurden etwa 3 Grm. erhalten.

An Amidooxyanthrachinon waren 6 Gramm (20 %) gewonnen worden.

VI. 18 Grm. Alizarin wurden durch 40 Stunden mit 400 Ccm. (5,08 Theilen Ammoniak) bei 180° erhitzt. Das Produkt war in seinem Verhalten mit den von V. übereinstimmend, nur war noch mehr von dem in Alkohol und Ammoniak unlöslichen, schwarzen Körper entstanden.

VII. 2 Röhren, mit je 1 Grm. Alizarin und mit 10 Ccm. Ammoniak (2,28 Theilen NH_3) beschickt, wurden bei 170 – 180° durch 10

v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons. 131

Stunden erhitzt. Nach Filtriren des Röhreninhaltes blieb auf dem Filter ein schwarzer Rückstand, der sich zum Theil in Alkohol mit schön blauer Farbe auflöste; 0,385 Grm. (18,25 %) Amidooxyanthrachinon waren neben 1,4 Grm. (70 %) des in Ammoniak unlöslichen Produktes gebildet worden; der Rest der Masse hatte sich in Ammoniak gelöst, war in Barytwasser jedoch unlöslich.

VIII. 20 Grm. chemisch reinen Alizarins wurden mit 200 Cem. (2,28 Theilen NH_3) durch 7 Stunden bei 170° erhitzt.

An reinem Amidooxyanthrachinon waren 2,5 Grm. (12,5 %) gewonnen worden.

Der in Ammoniak unlösliche Rückstand wog 13,5 Grm. (67,5 % vom Rohstoffe), mit Alkohol extrahirt, löste sich ein grosser Theil desselben direct mit schön blauer Farbe auf; der total unlösliche Rückstand wog 7,280 Grm.; es waren somit 6,22 Grm. (31,1 %) in Alkohol löslicher Produkte gewonnen worden.

IX. 15 Grm. chemisch reinen Alizarins wurden durch 6 Stunden bei 180° mit 215 Cem. Ammoniak (3,27 Gewichtstheilen NH_3) erhitzt; an unlöslichen Produkten, d. h. Filtrerrückstand, nach Filtration des Röhreninhaltes, waren 9 Grm. vorhanden, von welchen sich ein Theil in Alkohol mit violetter Farbe auflöste; an Amidooxyanthrachinon wurden 2,33 Grm. (15,5 %) erhalten.

X. 8 Grm. Alizarin wurden mit 80 Cem. Ammoniak (2,28 Theilen NH_3) bei 180° durch 7 Stunden erhitzt; der in Ammoniak unlösliche Rückstand gab an Alkohol nicht unbedeutende Mengen des mit blauer Farbe löslichen Körpers ab.

XI. 20 Grm. Alizarin mit der achtfachen Ammoniakmenge (160 Cem.) (1,2 Theilen NH_3) durch 5 Stunden bei 170° erhitzt, ergaben grössere Mengen der in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Substanz.

Aus den vorstehenden Versuchen kann gefolgert werden, dass bei Anwendung von 1,2—6,5 Theilen Ammoniak (NH_3) die Menge des entstandenen Amidooxyanthrachinons nicht über 24 Procent vom angewandten Rohstoffe steigt, demnach zur Darstellung dieses Produktes sich das Verfahren am besten eignet, welches C. Liebermann und H. Troschke angeben.¹⁾

Wenn die Menge des Ammoniaks mehr als 3,5 Theile

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 206.

(beiläufig) vom angewandten Alizarin beträgt, aber nicht über 7, so bilden sich die in Ammoniak unlöslichen Körper in bedeutender Menge, ein Theil derselben löst sich dann in absolutem Alkohol mit rothvioletter Farbe auf.

Wird die Menge des angewandten Ammoniaks noch mehr verringert, so steigt die Bildung der in Ammoniak unlöslichen Stoffe bis auf 65—70 Proc. vom Rohstoff; ein Theil derselben löst sich dann in Alkohol direct mit schön blauer Farbe auf. Die Dauer der Einwirkung scheint innerhalb gewisser Grenzen weniger von Einfluss auf die gebildeten Produkte zu sein.

Durch diese Versuche, welche eigentlich nur den Zweck hatten, Material zu schaffen, wurde die in der erwähnten vorläufigen Mittheilung ausgesprochene Ansicht, dass die Dauer der Einwirkung hauptsächlich maassgebend sei, widerlegt: die Ammoniakmenge als das Bestimmende erkannt.

Die in der citirten Mittheilung ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution der Produkte haben sich bestätigt.

Die Untersuchung der aufgefundenen Produkte bot insofern grosse Schwierigkeiten, als die Trennung derselben nur mit Hilfe der Farbenreaction möglich war, als die Darstellung des in Ammoniak, Alkohol und Barytwasser unlöslichen Körpers keine volle Garantie bieten konnte, ob wirklich eine chemische Verbindung oder aber ein Gemenge mehrerer Körper vorlag. Am sichersten und leichtesten schien die Untersuchung des Amidoproduktes zu sein, welches sich in Alkohol mit rein blauer Farbe auflöst.

In Nachstehendem gebe ich die einzelnen Verbindungen in der Reihenfolge an, in welcher sie untersucht worden sind; wo die Feststellung der Zusammensetzung problematisch bleiben musste, erlaube ich mir, die ermittelten Eigenschaften einfach anzuführen.

Diamidoanthrachinon.

(Alizarindiamid.)

Bisher ist nur ein Körper von dieser Zusammensetzung näher bekannt; dies ist das von Böttger und Petersen¹⁾ aus α -Binitroanthrachinon erzeugte α -Biamidoanthrachinon, auf dessen Verhalten ich später vergleichsweise zu sprechen kommen werde.

Wirkt Ammoniak auf Alizarin unter den Verhältnissen ein, welche bei den Versuchen No. II, III, VII, VIII, X und XI eingehalten wurden, so löst sich ein Theil des in Ammoniak unlöslichen Antheiles des Reactionsproduktes in Alkohol mit rein blauer Farbe auf. Aus dieser Lösung fällt Wasser blaue Flocken, welche nach dem Trocknen dunkelblaue Farbe besitzen und beim Reiben Kupferglanz annehmen; die Masse sieht dem Indigo sehr ähnlich.

Kocht man den Körper mit Alkalien, so löst er sich unter Entwicklung von Ammoniak mit violetter Farbe auf.

Säuren fällen aus der heissen Lösung rothbraune Flocken, die bei dauerndem Kochen mit Alkalilösung keine Spur von Ammoniak mehr entwickeln.

Dieses Verhalten liess auf Analogie in der Constitution mit jenem Produkte schliessen, welches C. Liebermann und H. Troschke als „Alizarinimidoammonium“ beschrieben haben, allein die anderen Eigenschaften, speciell die unveränderte Zusammensetzung der Verbindung, nachdem sie in Säuren gelöst worden war, schlossen total die Möglichkeit aus, dass hier Ammonverbindung eines Imid- oder Amidoderivates vorliegt.

Die blaue alkoholische Lösung des Körpers wird auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge prächtig roth; setzt man nun Salzsäure vorsichtig zu, so tritt bei dem Neutralisationspunkte wieder die Blaufärbung ein; Ueberschuss an Salzsäure färbt zwiebelroth.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **160**, 148. — Chem. News. 1870, No. 566 und 166. — Dingler's Journ. **197**, 280 etc.

In Eisessig löst sich der Körper mit prächtig blauer Farbe auf und wird durch Wasser in dunkelblauen Flocken gefällt, welche, an den Wänden des Glases haftend, Goldglanz zeigen. In concentrirter Salzsäure löst sich die reine Substanz mit brauner Farbe auf, nach Wasserzusatz fallen braunrothe Flocken aus, die nach vollständigem Auswaschen wieder dunkelblau werden und in Alkohol sich mit blauer Farbe auflösen. Selbst in concentrirter englischer Schwefelsäure wird das Produkt unverändert gelöst, indem aus der gelbbraunen Lösung durch Wasser braune Flocken fallen, die nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol sich wie die native Substanz lösen. Ein derartiges Verhalten beweist, dass die vorliegende Verbindung kein Ammoniumsalz sein kann, dass mithin die Ammoniak-Entwicklung die Folge des Austausches eines Amides gegen Hydroxyl ist (resp. gegen KO oder NaO).

Das durch Einwirkung wässriger Alkalilösung erhaltene Produkt zeigt ganz andere Eigenschaften: es löst sich leicht in Aether mit rothbrauner Farbe, während der ursprüngliche Körper allmählich mit blauer Farbe in Lösung geht; von Anilin wird dieser blau, jener braunroth aufgenommen. Die Löslichkeit des neuen Stoffes in Alkalien spricht für die Salzbildungsfähigkeit.

Charakteristisch für die in Alkohol blaulöslichen Körper ist, dass seine alkoholische Lösung bei andauernder Behandlung mit aus Salpetersäure und arseniger Säure erzeugter salpetriger Säure sich schön rothviolett, dann braunroth und schliesslich hellgelb färbt; nach voller Sättigung, Kochen und Fällen mit Wasser wird eine hochgelbe Masse erhalten, die, wenn gereinigtes Produkt verwendet wurde, reines Erythrooxyanthrachinon ist.

Durch dieses Resultat — mit der von C. Liebermann und H. Troschke zur Darstellung des Monoxyanthrachinons aus Amidooxyanthrachinon verwendeten Reaction erhalten — schien es unzweifelhaft, dass der aus dem ursprünglichen Produkt durch Kochen mit Alkalien und nachheriges Fällen mit Säuren gewonnene Körper ein dem Amidooxyanthrachinon isomerer sein müsse, der, wie weiter

gefunden wurde, aus dem in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Körper auch dann sich bildet, wenn letzterer statt mit Alkalilösung mit verdünnter Salzsäure andauernd gekocht wird.

Nach dem Schema:

entsteht aus Amidooxyanthrachinon Monooxyanthrachinon. Da nun das neue Amidooxyanthrachinon unter Entwicklung von Ammoniak aus dem in Alkohol blaulöslichen Körper sich bildet, und die Auffassung desselben als Ammonsalz nach den vorstehenden Reactionen ausgeschlossen war, so schien die Ansicht berechtigt, dass dieser in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Körper ein Diamidoanthrachinon sei, dessen eines Amid-Radical loser gebunden, leichter durch OH auszutauschen ist.

Die bei den Versuchen VIII, X und XI gewonnenen, in Ammoniak unlöslichen Antheile wurden im Extractionsapparate nach Drechsel mit absolutem Alkohol behandelt; die erst erhaltenen Extractionsflüssigkeiten, obgleich von rein blauer Farbe, wurden für sich genommen, und mit neuem Alkohol die Extraction fortgesetzt. Derart war eine gewisse Garantie geboten, dass Spuren anderer leicht löslicher Körper sich nicht in jenen Extraktionen befinden konnten, aus welchen die reine Verbindung erhalten worden ist. Die rein blaue alkoholische Lösung wurde mit Wasser im Ueberschusse versetzt; die dunkelblaue Fällung wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe getrocknet und mit Aether behandelt; waren noch Spuren von Amidooxyanthrachinon zugegen, so mussten dieselben mit rothbrauner Farbe in Lösung gehen; die ätherische Lösung war rein blau gefärbt. Durch Filtriren und Decantiren wurde die ungelöste Masse vom Aether getrennt und wieder getrocknet. Das derart erhaltene Produkt ist ein dunkelblaues Pulver, welches beim Reiben Kupferglanz annimmt und so elektrisch wird, dass es an der Achatshale haften bleibt.

Eine Probe dieser Substanz wurde aus Alkohol unter der Luftpumpe zu krystallisiren versucht und eine Menge ganz dunkler Krystallnadeln erhalten; die zweite, weit grössere Partie wurde in Alkohol nochmals aufgenommen und in drei Operationen verarbeitet; 1) eine Probe wurde in eine Kältemischung gestellt und bei 0° chemisch reine concentrirte Salzsäure zutropfen gelassen, so dass keine Temperaturerhöhung eintrat; die blaue Lösung wurde kirschroth, und schieden sich braunrothe Krystallnadeln aus, welche eine lose Salzsäureverbindung des Diamidoanthrachinons sind. Sie wurden auf einem Filterchen gesammelt und mit reinem Wasser so lange gewaschen, bis die Masse dunkelblaue Farbe angenommen hatte. 2) Eine zweite Partie wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure und Aether versetzt. Durch den Zusatz des Aethers gelingt es, die salzsaure Verbindung rascher auszuscheiden, da sie in Aether wenig löslich ist. Die dritte Partie wurde zur Darstellung anderer Substanzen verwendet, deren Besprechung unten folgt. Die Analyse der gereinigten Substanz ergab folgende Resultate:

0,1424 Grm. Substanz gaben bei Verbrennung: 0,3685 Grm. Kohlensäure und 0,057 Grm. Wasser, somit 70,57 % C und 4,44 % H.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: aus 0,1286 Grm. Substanz erhalten 0,235 Grm. Platinsalmiak, somit 0,01474 Grm. N oder 11,46 % ¹⁾ Stickstoff; aus dem durch Glühen erhaltenen Platin: 0,1039 Grm. folgen 0,014737 Grm. N, somit 11,457 % Stickstoff.

Eine mit der aus Operation 1 gewonnenen Substanz ausgeführte Analyse ergab:

Aus 0,203 Grm. Substanz wurden erhalten: 0,5245 Grm. CO_2 , somit 0,143 Grm. C, und 0,0781 Grm. Wasser, entsprechend 0,008677 Grm. H. Daraus berechnen sich 70,443 % C und 4,274 % H.

0,1973 Grm. Substanz gaben bei Verbrennung mit Natronkalk 0,362 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,16 Grm. Platin, woraus sich 0,0227 Grm. Stickstoff = 11,505 % berechnen.

Aus 0,251 Grm. der Substanz wurden bei Verbrennung mit Natronkalk 0,204 Grm. Platin erhalten = 0,461 Grm. Platinsalmiak, somit 0,0289 Grm. Stickstoff = 11,51 %.

¹⁾ Die Differenz gegen die berechnete Menge Stickstoff (0,3 %) liegt bei den geringen Quantitäten der angewandten Mengen innerhalb des Versuchsfehlers.

Gefunden.				Für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
I.	II.	III.		berechnet.
70,57	70,443	—	C_{14}	70,5882
4,44	4,274	—	H_{10}	4,2017
11,457	11,505	11,51	N_2	11,7640

Kocht man das Diamidoanthrachinon in wässriger Lösung längere Zeit mit Alkalien, so erleidet es — wie schon erwähnt wurde — unter Ammoniakentwicklung eine Zersetzung. Zur Controlle des Processes:

wurden folgende Versuche durchgeführt:

0,245 Grm. der Substanz wurden im Wasserstoffstrome mit Kalilauge andauernd gekocht, das entweichende Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, diese Lösung mit Platinchlorid versetzt; an Platinsalmiak wurden 0,227 Grm. erhalten, woraus 0,1 Grm. Platin gewonnen worden ist.

Daraus berechnen sich an Ammoniak 0,017224 Grm., somit 7,03 % NH_3 . Der obige Process würde 7,142 % NH_3 verlangen.

Aus der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure das entstandene Amidooxyanthrachinon gefällt und gewogen; erhalten wurden 0,243 Grm., somit 99,18 %.

Der Process verlangt 100,42 % des Diamidoanthrachinons.

0,1898 Grm. Substanz wurden andauernd mit Aetznatron gekocht, bis eine rothviolette Lösung entstanden war, diese wurde mit Salzsäure zersetzt, und die erhaltene rothbraune Fällung gewogen: 0,1890 Grm. entsprechen 99,57 %.

Die Zersetzung durch Alkalien geht langsam vor sich, und es bedarf langen Erhitzens, bis die Masse sich vollständig gelöst hat.

Die vorstehenden quantitativen Bestimmungen lassen wohl kaum an der Richtigkeit der Auffassung des Körpers als Diamidoanthrachinon zweifeln. Läge die Ammoniumverbindung eines Imides vor, so könnte — abgesehen von dem Verhalten gegen Säuren, abgesehen davon, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure Erythrooxyanthrachinon

entsteht, die Analyse nach Kochen des Körpers mit Alkalien nur 92,85 % Imid ergeben.

Wird das Diamid bis 130° erhitzt, so beginnt es sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Ammoniakentwicklung und verkohlt schliesslich, ohne zu sublimieren. Bei dauerndem Kochen mit Wasser beginnt sich allmählich der Körper mit blauer Farbe zu lösen, die Lösung wird später violett, dann rothviolett, und tritt dann auch Zersetzung ein. Da das Diamidoanthrachinon sowohl beim Erhitzen mit Salzsäure, als beim Schmelzen mit Alkalien in die entsprechende Amidooxyanthrachinonverbindung übergeht, so ist selbstverständlich, dass der dabei entstehende Körper derselbe ist, wie bei gleicher Behandlung des Amidooxyproduktes: Alizarin.

Die Entstehung des Körpers aus Alizarin, die Fähigkeit, sich in dasselbe wieder zurückführen zu lassen, berechtigen, denselben als „Orthodiamidoanthrachinon“ zu bezeichnen, nachdem das Alizarin als „Orthoverbindung“ nach den Untersuchungen von A. Baeyer und H. Caro anzusehen ist.

Das Diamid färbt mit Thonerde und Eisen gebeizte Zeuge nicht, doch ist es im Stande, in alkoholischer Lösung bei längerer Einwirkung Seide graublau ziemlich echt zu färben.

Vergleicht man die Eigenschaften des Körpers mit den von Böttger und Petersen aus α -Binitroanthrachinon erzeugten α -Diamidoanthrachinon, so zeigt sich gänzliche Verschiedenheit. Nach dem von den genannten Chemikern angegebenen Verfahren hat Herr Eugen Dittrich¹⁾ in Kolbe's Laboratorium chemisch reines α -Dinitroanthrachinon dargestellt, und aus demselben das α -Diamidoanthrachinon Böttger's und Petersen's mit all den Eigenschaften erhalten, welche die Entdecker angeben. Dieses Diamid lässt sich in prächtigen rothen

¹⁾ Ich spreche Herrn E. Dittrich für die Freundlichkeit, mit der er sich dieser Arbeit in meinem Interesse unterzogen hat, meinen Dank aus.

Nadeln sublimiren, ist in Alkalien ganz unlöslich, entwickelt bei stundenlangem Kochen keine Spur Ammoniak und wird durch salpetrige Säure wieder in Anthrachinon zurückverwandelt; beim Schmelzen mit Alkalien bildet es einen Farbstoff, der mit Alizarin identisch ist.¹⁾

Amidoerythrooxyanthrachinon.

(β -Alizarinamid.)

Die Reindarstellung des scharlachrothe Flocken bildenden α -Amidooxyanthrachinons, welches C. Liebermann und H. Troschke beschrieben haben, verlangt ein oftmaliges Auflösen desselben in kaltem Barytwasser, Filtriren und Fällen.

Unterlässt man die Wiederholung dieser Operation, so ist dem Produkte stets eine kleine Menge eines isomeren Körpers beigemischt, der in kaltem Barytwasser sehr schwer löslich ist und auf dem Filter, bei Reinigung der Verbindung, zurückbleibt.

Derselbe Körper entsteht, wie ich schon früher andeutete, wenn das „Orthodiamidoanthrachinon“ mit wässriger Lösung von Alkalien gekocht wird, und ist bei den Versuchen II, III, VII, VIII, X und XI (stets in wechselnden Mengen) dann erhalten, wenn das Filtrat des Röhreninhaltes mit Salzsäure zersetzt, die braune Fällung gewaschen und mit Barytwasser behandelt wurde; das bekannte α -Amidooxyanthrachinon geht mit schön violetter Farbe in Lösung, der unlösliche Theil ist das unreine Barytsalz des β -Amidooxyderivates.

Auch der Rückstand, der nach Filtriren des Röhreninhaltes gewonnen wird, enthält manchmal noch die in Wasser nur bei Kochhitze leicht lösliche Ammonverbindung des β -Amides.

Um den Körper chemisch rein zu gewinnen, verwendet man am besten das reine, in Alkohol blau lösliche Diamid; durch Kochen mit Alkalien oder mit Säuren spaltet sich,

¹⁾ Böttger und Petersen, Ann. Chem. Pharm. **160**, 148.

140 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

nach schon erwähntem Prozesse, Ammoniak ab und tritt die Gruppe OH oder OK ein. Hat die Ammoniakentwicklung beim Kochen des Diamides mit Kalilauge aufgehört, und ist eine schön violettrothe Lösung entstanden, so braucht man dieselbe nur mit Salzsäure zu versetzen, um die braunrothen Flocken des neuen Amidoerythrooxyanthrachinons zu fällen; der Körper wird direct chemisch rein erhalten. Arbeitet man mit alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure, so währt die Reaction länger, bietet weniger Garantie der totalen Zersetzung, aber es fallen auch dann auf Zusatz von Wasser die braunen Flocken des Körpers vollständig rein aus.

Das derart erhaltene Amidoderivat stellt ein chromrothes Pulver dar, welches sich aus Alkohol in braunen Nadeln krystallisiren lässt und bei 150—153° theilweise zu sublimiren beginnt.

Die mit dem Körper durchgeführten Analysen lieferten folgendes Resultat:

Aus 0,226 Grm. Substanz wurden erhalten: 0,582 Grm. Kohlensäure und 0,080 Grm. Wasser, woraus 70,23 % C und 3,92 % folgern.

0,3753 Grm. Substanz (aus Alkohol krystallisirt) gaben 0,9652 Grm. Kohlensäure und 0,1306 Grm. Wasser, somit 70,138 % C und 3,86 % H.

0,1525 Grm. Substanz gaben, nach der Methode von Dumas auf Stickstoff untersucht, bei 749 Mm. Barometerstand und 23,5°: 8,3 Ccm. Stickstoff, somit 6,026 % N.

Aus 0,2145 Grm. Substanz wurden bei Verbrennung mit Natronkalk erhalten: 0,195 Grm. an Platinsalmiak und 0,0860 Grm. Platin, ersterem entsprechen 0,01223, letzterem 0,0122 Grm. Stickstoff oder 5,7 % N.

Gefunden.				Für $C_{14}H_9NO_3$ berechnet.	
I.	II.	III.	IV.		
70,23	70,138	—	—	C =	70,292
3,92	3,860	—	—	H =	3,765
—	—	6,026	5,7	N =	5,857

Das reine Amidoerythrooxyanthrachinon „ β -Amidoxyanthrachinon“ oder „ β -Alizarinamid“ ist in Wasser unlöslich; in Alkohol löst es sich mit rothbrauner, in Aether mit gelbbrauner Farbe auf; concentrirte Schwefelsäure löst das Amid braungelb, durch Wasserzusatz wird es unverändert gefällt.

Concentrirte Salzsäure löst ebenfalls das Amid mit gelber Farbe, die Lösung ist durch Wasser zersetzlich und scheiden sich rothbraune Flocken ab. Eisessig nimmt bei Siedehitze mehr von dem Körper auf, als bei gewöhnlicher Temperatur, und lässt sich das Amidoprodukt derart leicht krystallisiren.

Die Salze des β -Amidooxyanthrachinons zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus und unterscheiden sich dadurch von denen des bekannten α -Amides.

Versetzt man β -Amidooxyanthrachinon mit Kalilösung, so färben sich die braunen Flocken violettblau, beim Erhitzen und Kochen entsteht dann eine violette Lösung, aus der das Kalisalz nach längerem Stehen sich bis auf Spuren wieder ausscheidet.

Auch Ammoniak löst bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf, beim Kochen wird die Flüssigkeit violett. Dampft man diese Lösung ein, so zersetzt sich die Ammoniakverbindung, und es entsteht wieder β -Amid.

Barytwasser, dem β -Amidoderivate zugesetzt, verfärbt die braunen Flocken allmählich, es entsteht die violettblaue Barytverbindung, welche in kaltem Wasser nur spurenweise löslich ist; erst beim Kochen erhält man reichlichere Lösung, aus der nach Erkalten das Salz flockig sich ausscheidet.

Durch dieses Verhalten wird die Trennung der beiden isomeren Körper, des α - und β -Amides, möglich; digerirt man ein Gemenge beider mit Barytwasser bei niedriger Temperatur, so geht das α -Amid leicht in Lösung, das β -Amid nur spurenweise, ein mehrmaliges Wiederholen der Operation, mit der Vorsicht, keinen Ueberschuss des Lösungsmittels in Anwendung zu bringen, gestattet die Reindarstellung des schon bekannten Amides, das Behandeln des Filterrückstandes mit Ueberschuss an Barytwasser, die Reindarstellung des neuen Amides.

Der Kalklack verhält sich analog der Barytverbindung.

So wenig wie das α -Amidooxyanthrachinon beim Kochen mit Alkalien Ammoniak entwickelt, so wenig findet eine Veränderung bei dem β -Amide statt; erst beim

Schmelzen mit Aetzkali beginnt reichliche Entwicklung von Ammoniak, und es entsteht Alizarin. Parallelversuche mit α -Amidooxyanthrachinon, Amidoerythrooxyanthrachinon und Diamid durchgeführt, gaben beim Schmelzen Produkte, welche ganz gleiche färbende Eigenschaften besaßen und als Alizarin erkannt worden sind. Mit α -Amid wurde die Reaction schon von C. Liebermann und H. Troschke durchgeführt.

Bei 180—190° erfolgt die Umwandlung; ebenso auch bei dem α -Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen.

Dieses Verhalten verlangt für eine Art der Amidverbindungen die Annahme einer Umlagerung der substituierenden Hydroxyle während des Schmelzprocesses.

Mit conc. Salzsäure in Röhren eingeschlossenes α -Amidooxyanthrachinon geht durch mehrstündiges Erhitzen bei 250° in Alizarin über (C. Liebermann und H. Troschke); ganz gleich verhält sich das β -Amid und „Orthodiamid“; das α -Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen gab derart kein Alizarin, sondern verkohlte.¹⁾ Diese Versuche scheinen dafür zu sprechen, dass die Umlagerung durch den Schmelzprocess bei dem aus α -Dinitroanthrachinon erhaltenen Diamidderivat statt hat.

Der Process:

das Erhitzen mit Salzsäure, lässt eine Umlagerung, wie sie durch Schmelzen mit Alkalien schon nachgewiesen worden ist²⁾, nicht leicht annehmen. Dass die Amidradicale in dem bekannten α -Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen nicht die gleiche Stellung wie die Hydroxyle im Alizarin einnehmen, ist durch die Auffindung und Untersuchung des „Orthodiamidoanthrachinons“ mehr als wahrscheinlich geworden.

¹⁾ Mittheilung H. Dittrich's.

²⁾ H. Kolbe: „Chemischer Rückblick auf das Jahr 1874“, dies. Journ. 10, 449, Jahrg. 1874.

Ausser dem charakteristischen Verhalten der beiden isomeren Amidooxyanthrachinone gegen salpetrige Säure, in alkoholischer Lösung, der Löslichkeitsverhältnisse ihrer Baryt- und Kalkverbindungen, liegt ein weiterer Unterschied in den Produkten, welche entstehen, wenn die beiden Amide mit Essigsäure-Anhydrid erhitzt werden.

Acetylverbindungen der beiden Amidooxy-anthrachinone.

Um diese Körper aus den chemisch reinen Amiden darzustellen, bedarf es keiner hohen Temperatur; schon durch dauerndes Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid ohne Druck findet die Bildung der Acetylderivate statt. Langes und hohes Erhitzen giebt Produkte, welche in Folge partieller Zersetzung nur sehr schwer sich rein darstellen lassen.

Reines α -Amidooxyanthrachinon wurde im Rohre mit Essigsäureanhydrid durchfeuchtet und nach Zuschmelzen des Rohres durch zwei Stunden bei 120° erhitzt. Die ursprünglich dunkelrothe Masse war in einen braungelben Krystallbrei verwandelt, der, von der braungelben Lauge durch Abtropfen und Waschen mit Eisessig befreit, aus Eisessig mehrmals umkrystallisirt wurde.

Derart erhält man dunkelbraune, ziemlich grosse, doch nicht regelmässig ausgebildete Krystalle, die in Alkohol sich mit gelber Farbe bei Siedehitze auflösen; beim Erkalten der Lösung krystallisirt der Körper in gelben musivgoldglänzenden Nadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung rein, und ihr Schmelzpunkt liegt dann constant bei 170° .

Wenn man blos Eisessig als Reinigungsmittel verwendet, so bedarf es oftmaligen Umkrystallisirens, um ein Präparat mit dem angeführten Schmelzpunkte zu gewinnen. (Bei den Rohkrystallen liegt derselbe um 10 bis 20° höher.)

Aus der alkoholischen oder essigsauren Lösung wird

der Körper in rein hochgelben Flocken ausgefällt; die in Wasser unlöslich sind.

Interessant ist das Verhalten des Acetylproduktes gegen Alkalien: sowohl die aus Eisessig oder aus Alkohol gereinigte Substanz, als auch die durch Wasser ausgeschiedene hochgelbe Fällung löst sich in Aetzkalken mit braungelber Farbe; Säuren fällen aus der Lösung die unveränderte Verbindung.

Wird die alkalische Lösung andauernd gekocht, so färbt sie sich rothviolett, auf Zusatz von Säuren fällt nur reines α -Amidooxyanthrachinon in Flocken von hochrother Farbe aus; auch bei vorsichtigem Schmelzen mit Aetzkali findet die Rückbildung statt.

Die Schmelze färbt sich vorübergehend blau, dann violett, und Säuren scheiden scharlachrothes Amid ab.

Dieses Verhalten gegen Alkalien scheint dafür zu sprechen, dass das Acetylradical nicht an Stelle des Wasserstoffes des Hydroxyls eingetreten ist, sondern einen Wasserstoff im Amidradical substituirt, denn bei der Zusammensetzung $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ O(C_2H_3O) \end{array} \right.$ wäre die salzbildende Natur des Körpers nicht leicht erklärlich, wohl aber, wenn Acetyl ein Wasserstoffatom des Radicals NH_2 ersetzt hat.

Versetzt man die Acetylverbindung mit Barytwasser, so löst sie sich darin mit rothbrauner Farbe auf, Kohlensäure fällt daraus den ursprünglichen Körper in gelben Flocken. Die Barytverbindung in eine zur Analyse brauchbare Form zu bringen, gelang mir nicht, da sowohl durch die Kohlensäure der Luft, als durch Erwärmen Zersetzung der Verbindung eintritt, und die Trennung von überschüssigem Bariumhydroxyde sehr schwer ist.

Lässt man die Lösung im kohlensäurefreien, luftverdünnten Raume über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich kleine violette Krystalle.

Das auf verschiedene Art rein erhaltene α -Acetamidooxyanthrachinon gab bei Verbrennung folgende Resultate:

v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons. 145

0,111 Grm. aus Eisessig und Alkohol krystallisirt, gaben 0,2772 Grm. Kohlensäure und 0,0423 Grm. Wasser, woraus sich 68,108 % C und 4,234 % H berechnen.

0,2315 Grm. Substanz, welche erst aus Eisessig krystallisirt, in Alkohol gelöst, durch Wasser aus der Lösung gefällt, in Alkalien abermals aufgelöst, wieder gefällt, in Aether aufgenommen und schliesslich aus Alkohol krystallisirt worden waren, gaben nach der Verbrennung 0,5797 Grm. Kohlensäure und 0,086 Grm. Wasser, somit 68,292 % C und 4,127 % H.

0,131 Grm. derselben Substanz, auf Stickstoff untersucht, lieferten 0,1044 Grm. Platinsalmiak und 0,0462 metallisches Platin, somit 4,998 % N.

Aus 0,1162 Grm. der aus Eisessig krystallisirten Verbindung wurden erhalten: 0,291 Grm. Kohlensäure und 0,0441 Grm. Wasser, somit 68,29 % C und 4,216 % H.

0,23 Grm. Substanz, auf Stickstoff geprüft, lieferten 0,1793 Grm. Platinsalmiak und 0,079 Grm. Platin, also 0,0112 Grm. = 4,87 % Stickstoff.

Gefunden.					Berechnet für:	
I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{14}H_8O_3N \cdot C_2H_3O$ u. $C_{14}H_7O_3N(C_2H_3O)_2$	
68,108	68,292	68,29	—	—	C = 68,328	66,873
4,234	4,127	4,216	—	—	H = 3,9140	4,024
—	—	—	4,998	4,87	N = 4,9820	4,334

Aus diesen Resultaten ergibt sich die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_3N(C_2H_3O)$ oder $C_{14}H_6O_2 \begin{Bmatrix} OH \\ NH(C_2H_3O) \end{Bmatrix}$.

Die Zusammensetzung als Monoacetylderivat wurde überdies noch durch folgenden Versuch constatirt:

0,1018 Grm. Substanz wurden mit Aetzkalkilauge so lange gekocht, bis die Lösung rein violett geworden war.

Das mit Salzsäure ausgefällte, wieder gewonnene α -Amidooxyanthrachinon wog 0,0865 Grm., somit 84,97 %.

Die obige Formel verlangt 85,053, die Biacetylverbindung 73,993 %.

Die Acetylverbindung des Erythrooxyanthrachinons wird auf gleiche Weise dargestellt und gereinigt, wie die oben beschriebene Verbindung, von der sie sich wesentlich unterscheidet.

Erhitzen von reinem β -Alizarinamid mit Essigsäureanhydrid im Ueberschusse bei 110° genügt, um die Verbindung zu erhalten. Die rothbraune Masse färbt sich

146 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

allmählich braungelb. Bei hohem und langem Erhitzen (4—5 Stunden bei 150—160°) bilden sich reichlich Zersetzungsprodukte, von welchen die Trennung schwer ist und nur durch Ausschütteln mit Aether möglich gemacht wird. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man reines β -Amid mit Essigsäureanhydrid nur durchfeuchtet und im zugeschmolzenen Rohre 1—2 Stunden bei 110—120° erhitzt.

Aus Eisessig und Alkohol krystallisirt, bildet das Acetylderivat kleine braungelbe Nadeln, die beim Zerreiben metallischen Glanz zeigen, und deren Schmelzpunkt bei 242° liegt.

Versetzt man die Substanz mit Aetzalkalilösung, so färbt sie sich violett und löst sich theilweise auf, nach Zusatz von Säuren fällt das ursprüngliche Produkt in dunkelbraunen Flocken aus. Das Verhalten ist analog dem der α -Acetylamidoverbindung gegen Aetzalkalien, nur sind die Verbindungen des β -Amidoderivates von violetter Farbe und in Wasser schwer löslich; der Wasserstoff des Hydroxyls ist auch in dieser Verbindung intact und durch Metalle zu ersetzen.

0,206 Grm. der aus Alkohol und Eisessig gereinigten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,515 Grm. Kohlensäure und 0,0748 Grm. Wasser, daraus berechnen sich 68,18 % C. und 4,034 % Wasserstoff. Aus 0,183 Substanz wurden nach der Methode von Will und Varrentrapp erhalten: 0,1418 Grm. Platinsalmiak und 0,0627 Grm. Platin, woraus sich 4,86 % N ergeben:

Erhalten:		Berechnet für	
I.	II.	$C_{14}H_6O_2$	$\left\{ \begin{array}{l} NH(C_2H_3O) \\ OH \end{array} \right.$
68,18	—	C	= 68,328
4,034	—	H	= 3,914
—	4,860	N	= 4,982

Um die beiden Acetylderivate zu charakterisiren, erlaube ich mir, ihre Eigenschaften in Nachstehendem vergleichsweise anzuführen:

v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons. 147

	α -Acetamidooxyanthrachinon:	β -Acetoamidoerythrooxyanthrachinon:
Krystalle:	{ gelbe, musivgold glänzende Nadeln	braungelbe Nadeln
Schmelzpunkt:	170°	242°
In Eisessig:	löslich	löslich
In Alkohol:	löslich	löslich
	(aus heissen Lösungen krystallisirend)	
In Aether:	löslich	löslich

Dieses letztgenannte Verhalten ermöglicht die Reindarstellung beider isomerer Körper auf einfache Weise aus den entsprechenden Rohstoffen. In concentrirter Schwefelsäure sind beide isomeren Verbindungen mit braungelber Farbe löslich und fallen unverändert durch Wasser aus, beim Erhitzen werden die Amidverbindungen regenerirt.

In Alkalilösung:	{ löslich mit braungelber Farbe (schon bei ge- wöhnlicher Temperatur)	{ rothviolette Lösung (schwerlösl.)
Mit Aetzkali in al- koholischer Lösg. }	löslich mit kirschrother Farbe	{ löslich mit Purpurfarbe.
Durch Kochen mit wässriger Lösung von Aetzkali:	{ tritt Farbenveränderung ein und entsteht das Amid	{ ebenso.
Bei Schmelzen mit Alkalien:	{ erst wird das Amidprodukt regenerirt, das dann in Alizarin sich umwandelt.	
Durch Barytwasser:	{ violettrothe Lösung (leicht löslich)	{ violblaue, schwer lös- liche Fällung.
Aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt:	{ hochgelbe Flocken	{ braune Flocken.

Erythrooxyanthrachinon,
aus Orthodiamidoanthrachinon und aus β -Amidooxy-
anthrachinon.

Schon früher wurde erwähnt, dass bei Behandlung der beiden neuen Amidoderivate in alkoholischer Lösung

mit salpetriger Säure das dem von C. Liebermann und C. Gräbe beschriebenen Monooxyanthrachinon isomere, von A. Baeyer und H. Caro entdeckte Erythrooxyanthrachinon entsteht.

Da diese Reaction einen hervorragenden Beweis für die ausgesprochene Ansicht über die Constitution der neuen Amidoprodukte giebt, und überdies das Erythrooxyanthrachinon bisher nicht aus dem Alizarin erhalten worden ist, so glaube ich die Darstellung aus den Amiden, die Eigenschaften und analytischen Belege geben zu sollen, durch welche die Identität mit dem bisher aus Phtalsäureanhydrid und Phenol erzeugten Monohydroxylderivat des Anthrachinons erwiesen wird. 1,4 Grm. reinen „Orthodiamidoanthrachinons“ wurden in Alkohol gelöst; bei Einleiten von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure erzeugt) entfärbt sich die schön blaue Lösung und geht die Farbe durch Violett, in Roth und Braun über; nach voller Sättigung mit salpetriger Säure und Kochen ist die Farbe hellgelb geworden. Wasser fällt aus der Lösung prächtig gelbe Flocken aus, deren Schmelzpunkt genau bei 180° liegt. Die Ausbeute ist eine gute; aus der eben genannten Menge wurden 1,25 Grm., und in einem zweiten Falle aus 1,58 Grm. des aus Diamid gewonnenen β -Amides 1,4 Grm. Erythrooxyanthrachinon, also 95 pCt. Ausbeute der theoretischen Menge an reinem Stoffe erhalten. Zur Reindarstellung wurde die gelbe Fällung erst mit Barytwasser versetzt und filtrirt, dabei gingen nur Spuren einer mit gelbbrauner Farbe in Barytwasser löslichen Substanz durch das Filter. Der Filtrerrückstand wurde mit Salzsäure zersetzt, die gewonnene Fällung total ausgewaschen und mit Aetzammoniak digerirt, wobei nur Spuren von dem Körper mit rosenrother Färbung in Lösung gingen. Der Rückstand war gewogen worden und betrug, wie schon erwähnt, 95 pCt.

Um volle Garantie der Reinheit zu haben, ist es nöthig, das Erythrooxyanthrachinon mit Ammoniaklösung zu digeriren, und die ammoniakalische Flüssigkeit mit Aether zu extrahiren. Die vorhandenen Verunreinigungen lösen

sich leicht in Ammoniak auf, ihre Ammonverbindungen sind in Aether unlöslich; das Erythrooxyanthrachinon ist in Ammoniak fast ganz unlöslich, verbindet sich mit demselben nicht und wird daher durch Aether ausgeschüttelt. Durch Abdestilliren des Aethers und Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol erhält man schliesslich hochgelbe Nadeln des chemisch reinen Produktes, dessen Analyse folgende Zusammensetzung gab:

Aus 0,1507¹⁾ Grm. Substanz wurden erhalten 0,414 Grm. Kohlensäure und 0,0497 Grm. Wasser; aus 0,109 Grm. der Substanz 0,2992 Grm. Kohlensäure und 0,0372 Grm. Wasser.

Gefunden.		Berechnet für:	
I.	II.	$C_{14}H_7O_2.OH$	
74,917	74,84	C =	75,00
3,664	3,791	H =	3,57
21,419	21,369	O =	21,43
100,000	100,000		100,00

Das Erythrooxyanthrachinon schmilzt nach zahlreiche Versuchen constant bei 180°. Aus Alkohol krystallisirt es in federförmigen Nadeln, die wasserfrei sind, und spurenweise schon bei 110° zu sublimiren beginnen; bei 130° lässt sich das Erythrooxyanthrachinon im Gasstrom verflüchtigen, und bei vorsichtig geleiteter Operation gelingt es, prächtig irisirende gelbe Nadeln als Sublimat zu erhalten (130 bis 150°); wird jedoch höher erhitzt, so treten Zersetzungsprodukte auf, wie bei Sublimation des Alizarins, und das sich verflüchtigende β -Oxyanthrachinon verdichtet sich in orangegelben bis rothen, dem Alizarinsublimat ähnlich sehenden Kryställchen.²⁾

Das Erythrooxyanthrachinon löst sich in Aetzkali mit rothgelber Farbe ziemlich schwer auf; in kaltem Barytwasser ist es unlöslich und erst beim Kochen bildet sich

¹⁾ Da die Substanz, wie schon ihre Entdecker angaben, sehr flüchtig ist, so ist es angezeigt, mit möglichst geringen Mengen die Verbrennung auszuführen und ein langes Verbrennungsrohr zu wählen.

²⁾ A. Baeyer und H. Caro beschreiben auch derart das Sublimationsprodukt.

der schön violette Barytlack, der während des Erkaltes der Lösung ausfällt. In kaltem Ammoniak ist es fast unlöslich und behält seine schön gelbe Farbe; von Essigsäure, Alkohol und Aether wird es gelöst, die Lösung in letzterem ist schwach fluorescirend und rothgelb bei grosser Concentration. Von englischer Schwefelsäure wird das Oxyderivat leicht mit rother Farbe aufgenommen und fällt durch Wasser unverändert aus; durch starke rauchende Schwefelsäure kann aus ihm, wie aus dem α -Monooxyanthrachinon, eine Sulphonsäure erzeugt werden. Die schmelzenden Alkalien führen es in Alizarin über.¹⁾

Um Spuren der beiden Monoxyanthrachinone nachzuweisen, löst man in Aether und setzt der ätherischen Lösung Barytwasser zu; hat sich nach dem Schütteln eine violette Fällung gebildet, so liegt Erythrooxychinon vor; ist eine rothgelbe Lösung entstanden, so ist α -Monooxyanthrachinon zugegen; das Gemenge beider lässt sich derart ebenfalls erkennen.

Nach diesen Ergebnissen der Untersuchung scheint die aufgestellte Ansicht über die Zusammensetzung der als Orthodiamidoanthrachinon und Amidoerythrooxyanthrachinon beschriebenen Körper berechtigt. Ist diese zugegeben, dann folgt von selbst, dass im Diamidoanthrachinon das eine Amidradical weitaus loser gebunden ist, leichter durch OH ausgetauscht wird, als das andere.

Die angeführten Reactionen, überhaupt die bisher bekannt gewordenen, wenn auch zahlreichen Thatsachen über Derivate des Anthrachinons geben heute noch nicht die Möglichkeit, Formeln aufzustellen, welche die Constitution dieser interessanten Körper wirklich zum Ausdruck bringen. Dass der wechselnde Eintritt der substituierenden Radicale (OH, NH₂) die Isomerie der Verbindungen bedingt, ist unbestreitbar; an der Hand der modernen Schreibweise lässt sich diese Thatsache zwar ausdrücken, aber

¹⁾ A. Baeyer und H. Caro, Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 968.

keineswegs erklären, und darum führe ich die nachstehenden Verbindungen einfach in Formeln auf, in welchen nur die Thatsache des Wechsels in der Stellung angedeutet ist.

Vorausgesetzt, dass das aus Monooxyanthrachinon zu erzeugende „Alizarin“ identisch mit jenem Farbstoffe ist, welcher auf gleicher Weise aus dem Erythrooxyanthrachinon gewonnen wird (A. Baeyer und H. Caro), wäre:

und:

Diamidoanthrachinon (Alizarindiamid),

und für die Acetylderivate:

und:

(α und β drücken den Wechsel des Eintritts der Radicale in das Anthrachinonmolekül aus.)

Der Eintritt eines Hydroxyls in das Anthrachinonmolekül bedingt keine Färbekraft, nur wenn zwei OH unter bestimmten Verhältnissen vorhanden sind, entsteht ein Beizen färbender Körper (Alizarin).

Der Eintritt je eines Amidradicales in letzteres für Hydroxyl nimmt das Färbevermögen fast ganz, der zweier Amide (für mordirte Pflanzenstoffgewebe) total.

Die beiden Hydroxyle differiren in ihrer Function im Alizarin wenig, die beiden Amidradicale insofern, als das in α leicht für OH getauscht wird.

Die vorstehenden Thatsachen erweisen, dass weder der aus Alizarin durch Einwirkung von Ammoniak entstandene, in Alkohol blau lösliche Körper, noch die aus denselben durch Kochen mit Alkalien gewonnene Substanz (β -Alizarinamid) mit jenem Körper identisch sein können, welcher von C. Liebermann und H. Troschke als „Alizarinimid“ beschrieben wurde¹⁾, für welchen die genannten Forscher die Formel:

aufgestellt haben, der als ein Alizarin aufgefasst werden kann, in welchem an Stelle der Hydroxyle das Imidradical NH eingetreten ist, im Vergleich zu den obigen Formeln der Amidoderivate zu schreiben wäre:

Bei den früher erwähnten Versuchen IV und V wurde unter denselben Verhältnissen, unter welchen es bei den anderen Versuchen gelungen war, das Diamid zu erhalten, ein mit violetter Farbe in Alkohol löslicher Körper gewonnen. Die Zusammensetzung dieses Körpers zu erkennen, gelang nicht; erstlich stand mir äusserst wenig Material zu Gebote, und zweitens lehrte mich die Reaction mit salpetriger Säure, dass die Substanz keine einheitliche Zusammensetzung besass.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. Jahrg. 8, S. 379, und C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183.

Um denselben zu charakterisiren, folgen die ihn von Diamid und β -Amid des Alizarins unterscheidenden Reactionen:

	Diamid.	Fraglicher Körper.	β -Alizarinamid.
Beim Erhitzen:	{ unter Ammoniakentwicklung schmelzend }		{ schmelzend, theilweise sublimirend. }
In Eisessig:	rein blau löslich	kirschroth	braunroth.
In Anilin:	blau löslich	kirschroth	braunroth.
In Alkohol:	blau löslich	kirschroth	braunroth.
In Aether:	{ spurenweise blau löslich }	{ ziemlich leicht kirschroth }	{ braunroth. }
In Wasser von 100°	{ allmählich erst blau, dann violett löslich }	{ leicht kirschroth löslich }	{ spurenweise rothbraun löslich. }

In concentrirter Salzsäure löst sich dieser Körper mit rothbrauner Farbe auf, und während die beiden anderen Substanzen durch Wasser leicht auszuscheiden sind, bleibt derselbe auch nach dem Verdünnen gelöst und fällt erst allmählich nach tagelangem Stehen in braunen bis violetten dunklen Flocken aus.

In wässriger Kalilauge löst sich der Körper beim Erhitzen kirschroth und fällt nach dem Erkalten die Verbindung aus; in alkoholischer Kalilauge löst er sich leicht mit kirsch- bis violettrother Farbe, diese Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure purpurn.

In diesem Verhalten liegt eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Orthodiamid.

Kocht man den Körper mit Alkalien oder mit Salzsäure in alkoholischer Lösung, so wird ebenfalls Ammoniak entwickelt oder Salmiak gebildet. Bei andauerndem Kochen mit verdünntem Alkohol, bei Gegenwart von Salzsäure, bleibt ein Theil ungelöst.

Die dabei erhaltene purpurrothe Lösung giebt nach Wasserzusatz dunkelbraune Flocken; werden dieselben mit

Barytwasser behandelt, so lösen sie sich theilweise bei Kochhitze mit violetter Farbe. — Diese Lösung wurde vom unlöslichen Antheile durch Filtriren getrennt und mit verdünnter Salzsäure zersetzt; dabei fielen schön violettrothe Flocken aus.

Diese letztere Substanz löst sich in Alkohol mit kirschrother Farbe auf; leitet man in die Lösung salpetrige Säure, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und gelb, dabei wird eine dunkel gefärbte Masse ausgeschieden; trennt man die Lösung von dieser und füllt nach Kochen mit Wasser, so gewinnt man rothbraune Flocken, die sich in Aetzkalkalien rothbraun erst beim Erwärmen auflösen.

Wird diese alkalische Lösung mit Salzsäure abermals zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so färbt sich der Aether gelb; nach Verdunsten des letzteren erhält man ein Gemenge, das aus Erythrooxyanthrachinon und einer in Ammoniak mit brauner Farbe leicht löslichen stickstofffreien Substanz besteht. Das Erythrooxyanthrachinon wurde durch Zusatz von Aether zur ammoniakalischen Lösung des Gemenges aufgenommen und durch das Verhalten der ätherischen Lösung zu Barytwasser (durch die schön violette Reaction) erkannt.

Der in Ammoniak lösliche Stoff wird auch von Barytwasser mit brauner Farbe gelöst. Die erhaltenen Mengen dieser Substanz waren so gering, dass an eine weitere Untersuchung nicht gedacht werden konnte.

Wird die Substanz mit Aetzkali geschmolzen, so färbt sich die anfangs kirschrothe Masse violett und blau, und es entsteht ein in Aether mit gelber Farbe ziemlich leicht löslicher alizarinähnlicher Farbstoff.

Um sämmtliche Produkte, welche bei den angegebenen Versuchen der Einwirkung des Ammoniaks auf das Alizarin entstanden waren, so weit als möglich kennen zu lernen, unternahm ich schliesslich die Untersuchung des in Am-

moniak, Alkohol und Wasser unlöslichen Körpers, welcher sich in allen Fällen in ziemlich bedeutenden Mengen gebildet hatte.

Bei dem Versuche V (Seite 130) wurden, wie schon erwähnt, an den Wänden des eisernen Rohres, in welchem der Process vorgenommen worden war, kleine Kryställchen festsetzend vorgefunden, die einen eigenthümlichen Metallglanz besitzen und sich nur in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe auflösen; durch Wasser wird aus der Lösung die fragliche Substanz in dunkelbraunen Flocken gefällt; letztere werden weder durch rauchende Salzsäure, erwärmte Schwefelsäure, noch durch schmelzende Alkalien verändert.

Da die erwähnten Kryställchen beim Verglühen 3,308 pCt. Asche hinterliessen, welche aus Eisenoxyd und Eisen (von den Wänden des Rohres stammend) bestand, so wurde nach Auskochen mit Wasser, Alkohol und Ammoniak die Reinigung mit Schwefelsäure durchgeführt und das ohne Aschenrückstand verbrennende Produkt untersucht (Analysen 1—4).

Der Rückstand des Versuches X, aus welchem das Diamid mit Alkohol extrahirt worden war, wurde ebenfalls gereinigt und einer Analyse unterworfen, um die Gleichartigkeit mit der Zusammensetzung der Kryställchen constatiren zu können. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand erst in Schwefelsäure gelöst, durch Wasser in braunen Flocken gefällt, diese mit Aetzkalkilauge ausgekocht, gewaschen und getrocknet und mehrmals durch Lösen in Schwefelsäure gereinigt. Die Substanz war nicht ganz aschenfrei zu erhalten (Spuren von Kieselerde etc.).

Bei Verbrennung dieser zwei Substanzen wurden erhalten:

I. Aus 0,1658 Grm. 0,444 Grm. Kohlensäure 0,0556 Grm. Wasser.

II. Aus 0,2452 Grm. Substanz 0,656 Grm. CO_2 und 0,082 Grm. Wasser.

III. Aus 0,1102 Grm. Substanz 0,295 Grm. Kohlensäure und 0,088 Grm. Wasser.

156 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

IV. Eine Stickstoffbestimmung nach der Methode von Will und Varrentrapp mit 0,127 Grm. Substanz¹⁾ durchgeführt, ergab 0,187 Grm. Platinsalmiak, 0,0826 Platin.

V. Aus 0,3811 Grm. Substanz der zweiten aschenhaltigen Probe, (deren Aschengehalt in Doppelbestimmung ergab: 0,5265 Grm., 0,035 Asche und 0,438 Grm., 0,0291 Asche) wurden erhalten: 0,957 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser. Die angewandte Substanz auf Reingehalt umgerechnet war 0,35576 Grm.

VI. Aus 0,1748 Grm. der gleichen Substanz wurden 0,4362 Grm. Kohlensäure und 0,056 Grm. Wasser erhalten (Reinsubstanz = 0,1627 Grm.).

VII. Eine, mit gleichem Material, durchgeführte Stickstoffbestimmung ergab ein etwas minderes Resultat: aus 0,1306 Grm., 0,0761 Grm. Platin (dem Aschengehalt entsprechend waren 0,1219 Grm. Substanz verbrannt worden).

VIII. Aus 0,123 Substanz = 0,1148 Grm. Reinsubstanz wurden 0,0715 Grm. Platin gewonnen.

Aus den vorstehenden Resultaten berechnet sich für die zweitverwendete Substanz ein Aschengehalt von 6,6476 pCt. und nachstehende Zusammensetzung:

I.	II.	III.	IV.	V. ²⁾	VI.	VII.	VIII.
73,03	73,0	73,00	—	73,36	73,14	—	— C
3,72	3,716	3,83	—	3,71	3,824	—	— H
—	—	—	9,22	—	—	8,853	8,833 N

Das Mittel aus diesen Analysen ist:

73,10 C	⎧	76,010	⎩	73,20
3,76 H		3,167		3,70
8,96 N		6,334		9,15
14,18 O		14,489		13,95

Alizarinimid (nächststehende
Verbindung.)

Diese verhältnissmässig gut übereinstimmenden Zahlen führen zu einer Formel, nach welcher der untersuchte Körper ein Condensationsprodukt sein müsste, welches aus dem Diamidoanthrachinon im Sinne der nachstehenden Gleichung entstanden sein könnte:

¹⁾ Wegen Schwerverbrennlichkeit wurden nur geringe Quantitäten zur Analyse genommen.

²⁾ Bei V, VI, VII und VIII auf aschefreie Substanz berechnet.

Die Unlöslichkeit der Substanz, wie ihr indifferentes Verhalten gegen Reagentien liess die Feststellung der Richtigkeit dieser Auffassung nicht zu.

Die Bildung eines derartigen Condensationsproduktes erscheint unter den Verhältnissen der Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin ganz denkbar und wäre demnach der Körper als Dianthrachinonamidoimid aufzufassen.

Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich folgern: dass das Oxyanthrachinon durch Einwirkung von Ammoniak nicht in ein Amidoanthrachinon übergeführt werden kann, dass aber der Eintritt des Radicales Amid für Hydroxyl dann möglich ist, wenn Alizarin der Einwirkung des Ammoniaks bei höherer Temperatur unterzogen wird.¹⁾

Je nach Durchführung der Reaction entstehen verschiedene Produkte in wechselnden Mengen.

Ausser dem von H. Troschke und C. Liebermann erhaltenen α -Amidooxyanthrachinon bildet sich: 1) die isomere Verbindung, das Amidoerythrooxyanthrachinon; 2) ein Diamidderivat, welches von dem aus Dinitroanthrachinon erzeugten verschieden ist; 3) ein Körper, dessen Reindarstellung nicht gelang, der in Folge seiner Eigenschaften zwischen dem Orthodiamid und dem Amidoerythrooxyanthrachinon zu stehen scheint; und endlich erhält man ein nur in Schwefelsäure lösliches Produkt, dessen Analyse zur Formel eines Dianthrachinonamidoimides führt.

Mit Hülfe der Reaction, die zuerst H. Schützenberger²⁾ bei Alizarin durchgeführt hat, durch welche er

¹⁾ Aus Anthraflavinsäure konnte ich mit Ammoniak kein Amido-derivat erhalten.

²⁾ *Traité des matières color.* II, 115.

das „Alizarin“ erhalten hatte, gelingt es, je nach der Temperatur und der Menge des angewandten Ammoniaks im Alizarin ein oder beide Hydroxyle gegen NH_2 auszutauschen; durch diese Reaction ist es möglich, das Amidradical für das eine oder das andere Hydroxyl einzuführen und demnach zwei isomere Amidooxyanthrachinone darzustellen, die in ihren Eigenschaften durch die Acetylierungsprodukte und ihr Verhalten gegen salpetrige Säure sich wesentlich unterscheiden.

Wie schon früher erwähnt wurde, entsteht das Erythrooxyanthrachinon nicht aus den Monosubstitutionsprodukten des Anthrachinons (mit Cl , Br , SO_3H) durch Schmelzen mit Alkalien, wenigstens konnte es bisher neben Monooxyanthrachinon in der unfertigen „Alizarinschmelze“ nicht aufgefunden werden.

Durch die vorstehende Reaction ist es möglich geworden, das isomere β -Monooxyanthrachinon auf indirectem Wege aus Anthrachinon darzustellen.

Perkin¹⁾ hat in neuester Zeit aus Anthrapurpurin ein Anthrapurpurinamid dargestellt; durch C. Liebermann und O. Fischer ist ein Purpurinamid bekannt geworden, es scheint fast zweifellos, dass sich, diesen entsprechende, isomere Verbindungen darstellen lassen werden, durch deren weiteres Studium die Ueberführung der Oxyanthrachinone in einander vielseitig gelingen dürfte, und neue Abkömmlinge des Anthrachinons zu erhalten sein werden. — Weitere Arbeiten in dieser Richtung würde ich mir, wenigstens theilweise, gern vorbehalten.

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin entstehen zwei isomere Amidooxyanthrachinone (α - und β -Amid); mit diesen ist die Zahl der möglichen gleich zusammengesetzten Körper: $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ gewiss nicht erschöpft.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1878, Seite 515.

W.H. Perkin¹⁾ hat aus Mononitroalizarin $C_{14}H_5O_2$ $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ NO_2 \end{array} \right.$

durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam auf alkoholische Lösung von Nitroalizarin wirkend) ein Amido-

alizarin $C_{14}H_5O_2$ $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ NH_2 \end{array} \right.$ dargestellt.

Ganz analog wie aus Alizarin sich Nitroalizarin erzeugen lässt, gelingt auch die Bildung eines Nitromonooxyanthrachinons durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Monooxyanthrachinon. Die Nitroverbindung löst sich in Alkalien mit brauner Farbe auf und wird durch Säuren in hellgelben Flocken gefällt. Kocht man die alkalische Lösung dieses Produktes mit Zinnchlorür, so färbt sich die Lösung rasch violett, und werden aus derselben rothbraune Flocken eines in Aether mit rothbrauner Farbe löslichen stickstoffhaltigen Körpers gefällt, der seinem Verhalten nach grosse Aehnlichkeit mit den bekannten Amidooxyanthrachinonen hat.

Dass aus dem Erythrooxyanthrachinon ein ähnliches Produkt sich gewinnen lässt, ist kaum zweifelhaft, und bin ich mit Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Ueber Oxyanthrachinonsulphonsäuren und Amido-oxyanthrachinonsulphonsäuren.

(Vorläufige Mittheilungen.)

Die Kenntniss dieser Derivate des Anthrachinons beschränkt sich — so viel mir bekannt ist — auf die Untersuchungen von C. Gräbe und C. Liebermann über die „Oxyanthrachinonsulphonsäure“²⁾ und eine Alizarinsulphon-

¹⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. [2] **30**, 578; Chem. Centralbl. 1876, S. 260, und R. v. Wagner's Jahresber. 1877, S. 934.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **160**, 139.

säure¹⁾, ferner auf die Mittheilungen W. H. Perkins²⁾ über die Bildung des Alizarins und Anthrapurpurins, in welchen die Ansicht ausgesprochen ist, dass die „Oxyanthrachinonsulphonsäure“ das intermediäre Produkt bei Darstellung des Anthrapurpurins aus Anthrachinonbisulphonsäure sei.

Oxyanthrachinonsulphonsäure.

Die Bildung der Oxyanthrachinonsulphonsäure wurde von C. Gräbe und C. Liebermann beim Schmelzen von „Anthrachinonbisulphonsäure“ mit Wasser und Aetzkali wahrgenommen, es tritt ein Moment ein, bei welchem die ursprünglich rothviolette Schmelze schön blaue Farbe annimmt. Unterbricht man den Process, sobald die blaue Färbung in violette überzugehen beginnt, zersetzt die vorerst in Wasser gelöste Schmelze mit Salzsäure, filtrirt, engt ein, und versetzt mit Bariumchlorid, so scheiden sich aus der gelben Lösung gelbe Kryställchen aus: das saure Barytsalz der Oxyanthrachinonsulphonsäure, welches, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, zur Darstellung der reinen Säure benützt wurde.

Nach C. Gräbe und C. Liebermann kommt derselben die Formel $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} SO_2OH \\ OH \end{cases}$ zu; sie bildet zwei Reihen von Salzen, wovon die einen, die sauren, gelbe bis orange, die andern, neutralen Verbindungen violette Farbe besitzen.

Die Säure löst sich in Alkalien mit rein blauer Farbe auf, und wird bei Schmelzen mit Aetzkali, nach Angabe ihrer Entdecker, in Alizarin überführt.

1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 144.

²⁾ R. v. Wagner's Jahresber. für 1877, S. 932.

Dieser Ansicht nach müsste die Anthrachinonbisulphonsäure in der ersten Phase des Schmelzprocesses eines der beiden „Sulphon-Radicale“ (SO_3H) gegen Hydroxyl austauschen und bei weiterem Schmelzen in ein Bihydroxyl-Derivat (Alizarin) übergehen, welches sich durch „directen Austausch“ von H für OH nicht weiter oxydiren lässt, ein Verhalten, welches mit den früher ausgesprochenen Ansichten, dass aus einem Bisubstitutionsproducte des Anthrachinons kein Alizarin entstehe, und das durch „directen Austausch“ eintretende Hydroxyl die Färbekraft bedinge, in Widerspruch steht.

Die bisher bekannt gewordenen Untersuchungen über Bildung der „Isorpurpurine“ aus Anthrachinonbisulphonsäuren begründen vollständig W. H. Perkins Ausspruch, dass die Oxyanthrachinonsulphonsäure ein Zwischenproduct der Bildung des Anthrapurpurins sei; und die Mittheilung: es entstehe aus Oxyanthrachinonsulphonsäure Alizarin, ist auf den Umstand zurückzuführen, dass zu der Zeit, als diese Säure entdeckt wurde, der Name „Alizarin“ auf Farbstoff-Gemenge (Alizarin mit den damals noch nicht gekannten „Isopurpurinen“) angewendet wurde.

Da zwei Anthrachinonsulphonsäuren bekannt sind, welchen zwei nichtfärbende Bioxyanthrachinone, zwei dem Purpurin isomere Trihydroxyle entsprechen, so ist auch vorauszusetzen, dass zwei isomere Oxyanthrachinonsulphonsäuren existiren.

Nach W. H. Perkins Ansicht geht die Oxyanthrachinonsulphonsäure beim Schmelzprocesse zuerst in ein Bihydroxyl-Derivat und dann erst dieses, durch directe Oxydation, in den Farbstoff (Anthrapurpurin) über. Demnach müsste aus Oxyanthrachinonsulphonsäure, Isoanthraflavinsäure erhalten werden können.

Würde der Process so verlaufen, wie ihn W. H. Perkin auffasst, dass aus $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ erst

entsteht und aus letzterem $C_{14}H_5O_2$ $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array} \right.$ sich bildet, so

würde auch bei der α -Anthrachinonsulphonsäure die Bildung von Flavopurpurin nur mit Hülfe der Anthraflavinsäure¹⁾ möglich sein, ein Fall, der mit den practischen Versuchen nicht übereinstimmt.

Von diesen Gesichtspunkten geleitet, unternahm ich es, aus den möglichst gereinigten Anthrachinonbisulphonsäuren Oxyanthrachinonsulphonsäuren darzustellen, und den Uebergang derselben in die entsprechenden „Isopurpurine“ zu studiren.

Die Bildung von Oxyanthrachinonsulphonsäure wird sowohl beim Schmelzen der α - als der β -Anthrachinonbisulphonsäure durch die blaue Farbe, welche die Schmelze annimmt, sichtbar.

Die Reindarstellung der erhaltenen Oxysulphonsäure ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da eine absolut sichere Trennung von unveränderter Anthrachinonsulphonsäure nicht existirt. (C. Gräbe und C. Liebermann haben schon auf diesen Umstand hingewiesen.) Eine vollständige Ueberführung der Anthrachinonbisulphonsäuren in Oxyanthrachinonsulphonsäuren gelingt nicht; selbst gegen Ende des Schmelzprocesses, wenn auch nur mehr kleine Mengen von Oxyanthrachinonsulphonsäuren zugegen, und reichlich Hydroxyl-Derivate gebildet sind, finden sich stets noch kleine Mengen unveränderter Anthrachinonbisulphonsäure vor, die erst dann verschwinden, wenn die intermediäre Oxyanthrachinonsulphonsäure fast ganz in Trioxyanthrachinon umgewandelt ist.

Während z. B. noch eine grosse Menge von unveränderter Bisulphonsäure zugegen ist, entsteht schon reichlich aus den vorgebildeten Oxyanthrachinonsulphonsäuren Flavopurpurin, und es sind nur kleine Mengen von der

¹⁾ Auf diesen Gegenstand werde ich mir erlauben, gelegentlich einer Mittheilung über die Identität der Anthraflavinsäure und „Anthraxanthinsäure“ zurückzukommen.

nicht färbenden, intermediären Anthraflavinsäure nachweisbar; sämtliche Processe: die Bildung von Oxysulphonsäure, von Anthraflavinsäure und Flavopurpurin gehen parallel.

Die Menge der Anthraflavinsäure kann sich schliesslich bis zu 25 % vom gebildeten Farbstoffe steigern, sie wird dann durch fortdauerndes Schmelzen, unter gewöhnlichen Verhältnissen¹⁾, nicht mehr verringert. Die Schmelze hat längst violette Farbe, in Folge überwiegenden Gehaltes an Flavopurpurin, angenommen, und doch ist noch unveränderte Anthrachinonbisulphonsäure in keinen Mengen zugegen.

Wird in einem derartigen Stadium der Process unterbrochen, die Schmelze mit Bariumchlorid gefällt, die blaue Fällung mit siedendem Wasser gewaschen, mit Salzsäure zersetzt, abermals filtrirt und gewaschen, so enthält das Filtrat neben kleinen Mengen von Farbstoff die Hauptmasse von Oxysulphonsäure. Die gelben Lösungen werden eingeeengt und die gelben Barytsalze krystallisirt.

Von Seite der österreichischen Alizarinfabrik G. Przi-
bram und Comp. wurden mir bereitwillig die rohen nach obiger Angabe aus beiden Anthrachinonsulphonsäuren bereiteten Barytsalze zur Disposition gestellt²⁾.

Die Reindarstellung der Oxyanthrachinonsulphonsäuren aus den beiden rohen Salzen geschah in folgender Weise:

Jeder der Rohstoffe wurde für sich in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, und nach Entfernung des gefällten schwefelsauren Baryts die erhaltenen braungelben Lösungen mit Aether vollständig extrahirt. Diese Extraction ist unbedingt nöthig, um sicher zu sein, dass keine Oxyanthrachinone (Anthraflavinsäure, Isopurpurine etc.) beigemischt bleiben. Die „Oxyanthrachinonsulphonsäuren“ sind in Aether nicht löslich; wasserhaltiger Aether färbt

¹⁾ Temperatur 180°.

²⁾ Den Herren Dr. A. Oeser und J. Fischer, Chemiker des genannten Etablissements, muss ich speciell noch meinen Dank für die Mühe sagen, mit der sie mich bezüglich dieser und anderer Versuche zu unterstützen die Güte hatten.

sich zwar beim Schütteln mit einer wässerigen Lösung der „Oxyanthrachinonsulphonsäure“ gelb, allein Wasserüberschuss entzieht dem Aether beim Schütteln jede Spur der Sulphonsäure wieder.

Die Oxyanthrachinone werden ausnahmslos von Aether aufgenommen, und geben die ätherischen Lösungen bei Schütteln mit Wasser keine Spur dieser Stoffe an das Wasser ab¹⁾.

Die bei dem Vorgange in kleinen Mengen erhaltenen Isopurpurine unterschieden sich in ihren Reactionen deutlich von einander und wurden zweifellos als Flavo- und Anthrapurpurin erkannt.

Die gelbbraunen Lösungen der mit Aether erschöpften Oxyanthrachinonsulphonsäuren wurden parallel weiter verarbeitet: erstlich eingeengt, dann mit Bleizuckerlösung, bei Vermeidung grossen Ueberschusses, die Schwefelsäure entfernt, aus dem Filtrat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das Blei als Sulphid ausgefällt, filtrirt, eingeengt; schliesslich wurden die beiden Säuren aus der wässerigen Lösung krystallisirt, die Krystalle in Wasser gelöst und mit Bariumchlorid unter Zusatz von wenig Salzsäure die gelben Barytsalze der Oxysulphonsäure dargestellt.

Um die Salze rein zu erhalten, ist es nöthig, sie aus Wasser mehrmals umzukrystallisiren und die Spuren schwer löslicher Antheile der Barytverbindungen von dem in heissem Wasser leichter löslichen sauren oxysulphonsauren Baryt zu trennen.

Ein Theil der derartig gereinigten Barytsalze diente zur Analyse; die Hauptmasse derselben wurde mit Schwefelsäure genau zersetzt und die reinen Oxysulphonsäuren nochmals aus Wasser krystallisirt. Ein Vergleich der beiden so gewonnenen Körper, bezüglich ihres Verhaltens zu den wichtigsten Reagentien gab geringe Anhaltspunkte:

¹⁾ Durch Schütteln solcher ätherischen Lösungen mit Aetznatronlösung wird der Aether zu neuen Extraktionen wieder leicht benutzbar gemacht.

	Oxyanthrachinonsulphon- säure aus α -Anthrachinon- bisulphonsäure.	Oxyanthrachinonsulphon- säure aus β -Anthrachinon- bisulphonsäure.
Lösung:	braungelb	gelbbraun.
Mit Aetznatron:	{ prächtig blaue Lösung	ebenso.
„ Aetzbaryt- lösung:	{ violettblaue in über- schüssigem Baryt- wasser unlösliche Fällung	{ blaue in Barytwasser unlösliche Fällung.
„ Sodalösung:	violettblaue Lösung	blauviolette Lösung.
„ Ammoniak:	blaue Lösung	mehr violette Lösung.
„ kohlen-saur. Ammoniak:	{ violette Lösung	Lösung mehr blau.
„ Barium- acetat:	{ blauviolette Fällung	mehr blaue Fällung.
„ Bleizucker:	blauviolette Fällung	mehr blaue Fällung.
„ Barium- chlorid:	{	gelbe Fällungen.
„ Essigsaurer Thonerde:	{	kirschrothe Lösungen.
„ Essigsau- rem Kupferoxyd:	{	violette Lösungen.
„ essigsaurem Eisenoxyd:	{ braunschwarze Lösung	{ grünschwarze Lösung.
„ essigsaurem Natron:	{ rothviolette Lösung	mehr violett.

Werden die beiden Substanzen mit Aetzkali und Wasser geschmolzen, so lösen sie sich erst mit prachtvoll blauer Farbe auf; nach kurzem Erhitzen auf 150—160° geht die Farbe in violett über, und fällt aus der Schmelze durch Säuren in jedem Falle ein Oxyanthrachinon in gelben Flocken aus, welches in Aether sich auflöst und derart rein darzustellen ist. Diese Ueberführung in Hydroxylderivat geht sehr glatt vor sich, und gelingt mit kleinen Mengen innerhalb 5 Minuten.

Ich gebe hier das Verhalten der beiden Trioxyanthrachinone („Isopurpurine“), welche derart erhalten wurden.

Farbstoffe,

durch Schmelzen mit Aetzkali bis 160° erhalten aus:

Oxyanthrachinonsulphonsäuren,

welche aus:

Anthrachinonbisulphonsäure

dargestellt wurden:

	Flavopurpurin.	Anthrapurpurin.
In Aetzkali:	{ prächtig purpurn löslich	{ rothviolett wie Anthrapurpurin löslich.
Durch Baryt- wasser:	{ violette Fällung	{ fast blaue Fällung.
Bei Siedhitze:	{ schwer mit rothvio- letter Farbe löslich	{ schwer mit violetter Farbe löslich.
Mit Sodalösung:	gelbbraune Lösung	violettrothe Lösung.
In Ammoniak:	gelbrothe Lösung	violette Lösung.
Mit Bleizucker:	braunrothe Fällung	violette Fällung.
Mit alkoholisch. Bleizucker- lösung:	{ braunrothe Fällung schwer mit rother Farbe löslich	{ violette Fällung mit violetter Farbe löslich.

Schon diese wenigen Reactionen genügen, um zu erweisen, dass die Schmelzprodukte ganz verschieden sind, dass die Eigenschaften derselben dem Verhalten entsprechen, welches Flavopurpurin und Anthrapurpurin zeigen.

Zum Beweise, dass die gewonnenen Oxyderivate identisch mit den beiden genannten Farbstoffen sind, wurde erstlich das spectral-analytische Verhalten geprüft und die Zusammensetzung durch Elementaranalyse für eines der Purpurne constatirt.

Zu weiteren eingehenderen Untersuchungen, Darstellung der Acetylverbindungen etc. reichte das Material nicht aus, — doch dürften auch schon die gegebenen Eigenschaften an der Identität der Schmelzprodukte mit den von E. Schunk und H. Römer beschriebenen Farbstoffen keinen Zweifel mehr zulassen.

Das spectral-analytische Verhalten der Sodalösungen stimmt genau mit den Angaben von E. Schunk und H. Römer.

0,1532 Grm. des als Flavopurpurin erkannten Farbstoffes gaben bei Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3667 Grm. Kohlensäure und 0,0479 Grm. Wasser, woraus sich berechnen:

	für $C_{14}H_8O_5$
65,27 % C	65,625 % C
3,47 „ H	3,125 „ H
31,26 „ O	31,250 „ O

Aus vorstehenden Resultaten folgt, dass die Oxyanthrachinonsulphonsäure C. Gräbe's und C. Liebermann's beim Schmelzen mit Alkalien nicht in „Alizarin“, sondern in ein Trioxyderivat des Anthrachinons übergeführt wird, dass ferner zwei isomere Oxysulphonsäuren existiren, welche den von H. Caro erzeugten Anthrachinonbisulphonsäuren, der von E. Schunk dargestellten Anthraflavinsäure, der von E. Schunk und H. Römer aufgefundenen Isoanthraflavinsäure, dem Flavopurpurin und Anthrapurpurin entsprechen.

Die Zusammensetzung der Oxyanthrachinonsulphonsäure ist von ihren Entdeckern gegeben worden.

Die Analyse der Barytsalze hatte deshalb nur den Zweck, die Reinheit der gewonnenen Produkte zu constatiren, die Gegenwart kleiner Mengen von Anthrachinonbisulphonsäuren auszuschliessen.

Bei der Darstellung der Trioxyanthrachinone aus den Oxyanthrachinonsulphonsäuren — durch Schmelzen derselben mit Alkalien — ist das Vorhandensein von Anthrachinonbisulphonsäurespuren bedeutungslos, da die Bildung der „Isopurpurine“ aus den Oxyanthrachinonsulphonsäuren so glatt und rasch vor sich geht, dass eine Einwirkung des schmelzenden Alkalis auf die Anthrachinonbisulphonsäuren bei der kurzen Dauer der Einwirkung ganz unmöglich ist. Das durch viele Versuche festgestellte Verhalten giebt ein Mittel an die Hand, die Gegenwart kleiner Mengen von Anthrachinonbisulphonsäuren neben Oxyanthrachinonsulphonsäuren zu erweisen; wird die erhaltene Schmelze in

168 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt der Aether die aus den Oxyanthrachinonsulphonsäuren gebildeten Oxyprodukte (Isopurpurine) auf, während die unveränderten Anthrachinonbisulphonsäuren in der wässrigen Lösung bleiben und nachgewiesen werden können.

Die Analysen der Barytsalze gaben folgendes Resultat:

Aus 0,24 Grm. gelben Barytsalzes, bei 140° getrocknet, wurden 0,072 Grm. SO₄ Ba erhalten, somit 30 % = 17,63 % Ba.

Aus 0,211 Grm. des andern gelben Barytsalzes wurden 0,0633 SO₄ Ba = 17,63 % Baryum erhalten. 0,312 Grm. nochmals krystallisirten Barytsalzes ergaben 0,0933 SO₄ Ba = 0,0548 Ba = 17,58 % Baryum.

Eine Verbrennung der reinen Oxyanthrachinonsulphonsäure mit Bleichromat ergab:

Aus 0,211 Grm. Substanz 0,404 Grm. CO₂ und 0,051 Grm. H₂ O, woraus sich 52,22 % C und 2,68 % Wasserstoff berechnen.

Eine Verbrennung des gelben Barytsalzes der anderen Säure ergab:

0,256 Grm. Substanz bei 140° getrocknet, 0,4055 Grm. CO₂ und 0,0483 Grm. Wasser, woraus sich 43,2 % C und 2,09 % H ergaben.

Die vorstehenden Resultate geben, gegenüber der Formel C₁₄H₆O₂ { SO₂OH / OH und der des Barytsalzes (C₁₄H₆O₂ { OH / SO₂O })₂ Ba, in beiden Fällen zu niedere Zahlen, woraus der Schluss gezogen werden müsste, dass den Untersuchungsobjecten in jedem Falle eine kleine Menge von Anthrachinonsulphonsäure beigemengt war.

Vergleicht man die Resultate:

	Berechnet für:		
	C ₁₄ H ₆ O ₂ { OH / SO ₃ H und C ₁₄ H ₅ O ₂ { OH / OH / SO ₃ H		
Gefunden:			
52,22 % C	55,263 %	52,5 %	
2,68 „ H	2,631 „	2,5 „	

und:

Gefunden:			Berechnet für:	
I.	II.	III.	$\left(\text{C}_{14} \text{H}_6 \text{O}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right\}_2 \right) \text{Ba}$ und	$\left(\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right\}_2 \right) \text{Ba}$
—	—	43,20 C	45,220	43,354
—	—	2,09 H	1,884	1,805
17,63	17,63	17,58 Ba	18,438	17,677

mit der procentischen Zusammensetzung der angeführten Verbindungen, so zeigen die gefundenen Zahlen eine grössere Uebereinstimmung mit der für die Formel $\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_2 (\text{SO}_3 \text{H}) (\text{OH})_2$ berechneten, und wäre, diesen Versuchen nach, die Constitution der beiden Oxyanthrachinonsulphonsäuren $\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_2 (\text{SO}_3 \text{H}) (\text{OH})_2$, wofür sich auch einige Gründe geltend machen lassen.

Ausser dieser Erklärung der zu niederen Resultate (für die Formel $\text{C}_{14} \text{H}_6 \text{O}_2 (\text{SO}_3 \text{H}) \text{OH}$) wäre nur die eine noch denkbar, dass sämtliche analysirte Substanzen in gleicher Weise durch Spuren von Anthrachinonbisulphonsäuren, trotz sorgfältiger Darstellung, verunreinigt waren.

Um auch diesen etwas unwahrscheinlichen Fall auszuschliessen, wurde versucht, die neutralen Baryt- und Bleisalze darzustellen, allein bei der Unlöslichkeit derselben in Wasser, dem Umstande, dass durch Fällen der Säuren mit essigsaurem Baryt und essigsaurem Bleioxyd nicht die Garantie der Bildung der Neutralsalze gegeben ist und ein Fällen derselben mit Barytwasser oder basisch essigsaurem Bleioxyd ganz unzuverlässig wäre, konnte auf diesem Wege bisher kein Resultat gewonnen werden. Demnach muss ich es derzeit noch dahingestellt sein lassen, die Differenz obiger Resultate mit den bereits vorliegenden Analysen der Oxyanthrachinonsulphonsäure zu erklären.

Die Möglichkeit der Auffassung der Oxyanthrachinonsulphonsäuren als Bioxyanthrachinonsulphonsäuren wird durch die Thatsachen gestützt:

1) dass es mir nicht gelang, durch directe Umwandlung der beiden Monoxyanthrachinone in Oxyanthrachinonsulphonsäuren zu ähnlich sich verhaltenden Körpern zu gelangen;

2) dass eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure aus Ali-

170 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

zarin sich bildet, welche bei dem Schmelzen Purpurin giebt und sich ganz analog den in der Schmelze der Anthrachinonbisulphonsäuren aufgefundenen Oxysulphonsäuren verhält.

Auf beide Punkte komme ich im Verlaufe der Mittheilung zurück. Endlich

3) erklärt die Auffassung der bei dem Schmelzprocesse entstehenden Oxyanthrachinonsulphonsäuren, als Bioxyanthrachinonsulphonsäuren, den Uebergang der Anthrachinonbisulphonsäuren durch das Schmelzen mit Alkalien in „Isopurpurine“ nach mancher Richtung hin den tatsächlichen Erfahrungen weitaus entsprechender, als dies die Auffassung dieser Oxysäuren als Monoxyanthrachinonsulphonsäuren $\left(C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO_3H \end{array} \right. \right)$ zulässt.

Bei dem Uebergange von $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} SO_3H \\ SO_3H \end{array} \right.$ (Anthrachinonbisulphonsäuren) in „Isopurpurine“ $(C_{14}H_5O_2(OH)_3)$ sind zwei Fälle denkbar:

I. Es entsteht aus der Anthrachinonbisulphonsäure erst Monoxyanthrachinonsulphonsäure durch Austritt eines SO_3H für OH . Bei weiterem Schmelzen geht dieses intermediäre Produkt in ein Bihydroxyderivat über, und dieses erst wird durch „directen Austausch“ eines Wasserstoffes gegen OH in Isopurpurin umgewandelt.

II. Es entsteht aus der Anthrachinonbisulphonsäure eine Monoxyanthrachinonsulphonsäure, welche sich durch „directen Austausch“ von H gegen OH , ohne dass das zweite SO_3H austritt, in eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure umsetzt. Durch diesen Vorgang ist die Bildung eines Bihydroxyderivates als nothwendiges Zwischenprodukt bei Isopurpurinbildung umgangen, und es wären:

die derart entstehenden Körper.

Dass der erst angegebene Fall (I) eintritt, ist durch die Bildung der intermediären Bioxyanthrachinone, durch deren Ueberführbarkeit in „Isopurpurine“ erwiesen.

Dass dieser Process aber allein derjenige ist, durch welchen der Uebergang der Anthrachinonbisulphonsäuren in „Isopurpurine“ möglich wird, ist schwer zu glauben. Im Gegentheil spricht die Erfahrung (speciell bei Uebergang der α -Anthrachinonbisulphonsäure in Flavopurpurin) entschieden dafür, dass neben diesem Processe noch ein zweiter verläuft, nach welchem die Bildung des Farbstoffes aus der Anthrachinonbisulphonsäure mit Hilfe von Bioxyanthrachinonsulphonsäure leichter gelingt, als durch den Process, bei welchem erst Anthraflavinsäure entstehen müsste, ehe Flavopurpurin sich bilden kann.

Die Anthraflavinsäure geht durch „directen Austausch“ erst zwischen 200 und 220° unter theilweiser Zersetzung in Flavopurpurin über; die Bildung von Flavopurpurin hat aber in kleinen Mengen schon statt, wenn die Schmelze längere Zeit bei 130° erhitzt wird. Es ist nicht leicht erklärlich, wie ein Körper, der so schwer sich direct oxydirt, das Mittelglied eines Processes sein soll, der schon bei 130° beginnt. Darf aber die Anthraflavinsäure als unbedingt nothwendiges Zwischenglied nicht vorausgesetzt werden, so gewinnt der zweite erwähnte Fall an Wahrscheinlichkeit, dass aus der Bisulphonsäure sich eine Mono-oxyanthrachinonsulphonsäure bildet, die direct H gegen OH austauscht und in die Bioxyanthrachinonsulphonsäure übergeht, welche der Schmelze die blaue Farbe giebt.¹⁾ Diese Bioxyanthrachinonsulphonsäure geht nun, wie der Versuch lehrt, glatt und mit Leichtigkeit in Flavopurpurin bei einer Temperatur über, bei der die Anthraflavinsäure nicht direct oxydirt wird.

Diese Momente sprechen unzweifelhaft für das gleichzeitige Vorgehen der beiden Processe I und II.

¹⁾ Dass die Annahme eines „directen Austausches“ vor Substitution des SO_3H durch OH möglich ist, dafür spricht die Existenz einer Alizarinsulphonsäure, welche Purpurin giebt, und die in Folgendem beschrieben ist.

Damit die Oxyanthrachinonsulphonsäure — als $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO_3H \end{array} \right.$ aufgefasst — ohne in Bihydroxyl übergehen zu müssen, ein „Isopurpurin“ bilden kann, muss der „directe Austausch“ von H gegen OH (Oxydation in der Schmelze) vor Substitution des SO_3H gegen OH stattfinden, oder genau gleichzeitig.

Gegen diese letztere, gezwungene Annahme spricht die Thatsache, dass die beiden Prozesse des „directen und indirecten Austausches“ in den meisten Fällen ganz unabhängig von einander vor sich gehen; nur so erklärt sich die Bildung der intermediären Bioxyanthrachinone.

Finden die beiden Prozesse aber nicht unbedingt gleichzeitig statt, so muss entweder die SO_3H -Gruppe erst für OH austreten, dann entsteht ein Bioxyanthrachinon, oder es muss erst „directer Austausch“ von H gegen OH sich vollziehen, und dann ist die Existenz der Bioxyanthrachinonsulphonsäuren eine unbedingte Folge.

Haben aber die Oxyanthrachinonsulphonsäuren die Formel $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} SO_3H \\ OH \end{array} \right.$, so müsste dann bei ihrem Uebergang in „Isopurpurine“ der Körper $C_{14}H_6O_2(SO_3H)(OH)_2$ erst entstehen, und die Bildung eines solchen ist absolut nicht nachweisbar.

Würden die intermediären Oxysulphonsäuren die Zusammensetzung der Monoxyanthrachinonsulphonsäuren $C_{14}H_6O_2(SO_3H)OH$ haben, dann würde man aus denselben intermediäre Bioxyanthrachinone erzeugen können.

Bei dem Schmelzen der beiden Oxyanthrachinonsulphonsäuren entsteht aber weder Anthraflavinsäure, noch Isoanthraflavinsäure, sondern direct ein „Isopurpurin“.

Alle diese Momente sprechen unbedingt für die Zusammensetzung der beiden isomeren, intermediären Oxy-

anthrachinonsulphonsäuren, als $C_{14}H_5O_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO_3H \\ OH \end{array} \right.$ (Bioxy-

anthrachinonsulphonsäuren), und diese Ansicht erklärt die leichte Bildung der „Isopurpurine“ aus den Bisulphon-

säuren auf eine mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmende Weise durch das Vorsichgehen der beiden angedeuteten Prozesse (I, II) neben einander.

Ueber Alizarinsulphonsäure.

C. Gräbe und C. Liebermann haben versucht¹⁾, durch Darstellung einer Alizarinsulphonsäure zu dem zweiten Hauptfarbstoffe der Krappwurzel, dem Purpurin, zu gelangen. Nach den vorliegenden Angaben wurde zu diesem Zwecke Alizarin in rauchender Schwefelsäure gelöst und so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser keine Fällung von Alizarin mehr gab.

Die so entstandene Säure giebt nach den Angaben der beiden Forscher kirschrothes Alkalisalz; durch Zusatz von Hydroxyden oder Carbonaten des Bleies, Calciums oder Bariums fallen die rothvioletten Lake der Säure aus. Beim Schmelzen geht dieselbe wieder in Alizarin über.

Das letztgenannte Verhalten, nach welchem bei dem Schmelzen der Alizarinsulphonsäure das Sulphonradical (SO_2OH) wieder gegen H ausgetauscht wird, veranlasste mich, nach dieser Richtung hin einige vorläufige Versuche anzustellen.

Löst man chemisch reines Alizarin in starker Schwefelsäure²⁾ und erhitzt bis 120° , so giebt eine aus der Lösung genommene Probe auf Zusatz von Wasser eine reichliche Fällung, welche in Alkalien nicht mehr mit blauer Farbe, wie Alizarin, sondern mit kirschrother Farbe sich auflöst. Bei weiterem Erhitzen des Gemenges von Alizarin mit Schwefelsäure ($130\text{--}140^\circ$) verringert sich der durch Wasser fallende Körper, und löst sich schliesslich die Masse ganz auf, wenn längere Zeit erhitzt wird.

Unterbricht man die Reaction, sobald sich eine genügende Menge Alizarinsulphonsäure gebildet hat, und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **160**, 144.

²⁾ Die Säure muss frei von Thonerde sein.

giesst man die Masse in eine grosse Menge kalten Wassers, lässt erkalten und filtrirt, so erhält man eine gelbbraune Lösung von Alizarinsulphonsäure.

Diesen Versuch habe ich mit Abänderung der Temperatur und Concentration der Schwefelsäure mehrmals wiederholt und stets die gleichen Erscheinungen bezüglich des durch Wasser fällbaren Körpers beobachtet.

Eine derart bereitete Alizarinsulphonsäure (aus 50 Grm. chemisch reinem Alizarin) wurde in Wasser gelöst, durch längere Zeit stehen gelassen und dann filtrirt. Die klare Lösung der Säure wurde erst vorsichtig mit Bleicarbonat digerirt, von dem entstandenen Bleisulfat getrennt und der Rest der Schwefelsäure, der noch in der Lösung enthalten sein konnte, mit Bleizuckerlösung entfernt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, die Lösung vom Schwefelblei getrennt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Beim Auflösen dieses Rückstandes in Wasser und Filtriren blieb Alizarin auf dem Filter zurück. Diese Operation wurde vier Mal wiederholt, schliesslich wurde der letzte Trockenrückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Aether so lange extrahirt, bis kein Alizarin mehr nachzuweisen war, abermals eingedampft und in Alkohol aufgenommen, um die Säure zu krystallisiren. Nach langem Stehen dieser Lösung hatte sich eine schön gelbe Masse ausgeschieden, die sich sowohl von der Lösung der Alizarinsulphonsäure, als von Alizarin vollkommen unterscheidet, und beim Schmelzen mit Alkalien schon bei 140° einen prächtig roth in Alkalien löslichen Farbstoff giebt, der mit dem Purpurin, welches nach Laland's Methode aus Alizarin erhalten werden kann, identisch ist.

Leider war die Ausbeute an dieser Bioxyanthrachinonsulphonsäure so gering, dass sich die Untersuchung fast nur auf Reactionen beschränken konnte. Aus etwa 40,0 Grm. gelösten Alizarins wurden nur 0,4 Grm. des reinen Körpers erhalten.

Derselbe ist in kaltem Wasser schwer, leicht in siedendem Wasser löslich, und krystallisirt aus der heissen Lösung in schön gelben Kryställchen aus. Aether löst

keine Spur davon. In Natronlauge löst sich das Produkt mit violetter Farbe, die beim Erhitzen der Lösung rein blau wird.

Versetzt man die heisse alkalische Lösung mit Salzsäure, so wird sie hellgelb, und erst beim Erkalten fallen wieder Flocken der Sulphonsäure aus. Diesen Körper bezeichne ich vorläufig, um mich leichter verständlich machen zu können, als Alizarinpurpursulphonsäure.

Durch Einengen der alkoholischen Lösung von Alizarinsulphonsäure, aus welcher die Alizarinpurpursulphonsäure sich ausgeschieden hatte, wurden gelborange Krystalle erhalten, welche sich in ihrem Verhalten gegen die wichtigsten Reagentien und gegen schmelzende Alkalien total von der Alizarinpurpursulphonsäure unterscheiden.

Das differirende Verhalten dieser „Alizarinsulphonsäure“ und der „Alizarinpurpursulphonsäure“ wird durch nachstehenden Vergleich kenntlich:

	Alizarinsulphonsäure.	Alizarinpurpursulphonsäure.
In Wasser:	{ leicht löslich mit gelbbrauner Farbe	{ kalt schwer löslich, heiss leicht mit rein gelber Farbe.
In Alkohol:	{ mit gelbbrauner Farbe leicht löslich	{ mit gelber Farbe schwer löslich.
In Aether:	unlöslich	ebenso.
In concentrirter Schwefelsäure:	{ mit brauner Farbe löslich	{ mit gelbrother Farbe löslich.
Diese Lösung auf Zusatz von Wasser:	{ bleibt unverändert	{ scheiden sich beim Erkalten die gelben Flocken der Säure aus.
In Aetzkali- lösung:	{ leicht violette Lö- sung, beim Kochen violett bleibend	{ mit violetter Farbe, löslich, durch Kochen prächtig blau.
In Ammoniak:	{ mit violetter Farbe löslich	{ mit purpurner Farbe löslich.
Mit Baryt- wasser:	{ rothviolette Fällung	blaue Fällung.

176 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

Alizarinsulphonsäure. Alizarinpurpursulphonsäure.		
Mit Bleizucker- lösung:	rothviolette Fällung	blauviolette Fällung.
Mit Bariumchlorid in schwach salzsaurer Lösung:	gelbe Lösung, bei Concentration derselben krystallisirt hellgelbes Barytsalz ¹⁾	gelbe, in heissem Wasser schwer lösliche Fällung.
Mit Kupfersalzen:	violette Fällung	purpurne Fällung.
Verhalten gegen schmelzende Alkalien:	Die Säure wird bei 140—180° absolut nicht verändert, bei längerem und stärkerem Schmelzen tritt Zersetzung ein, und es entsteht ein durch Säuren braun fallender Körper, der sich in Aether mit braunrother Farbe, und in Alkalien mit schmutzig rother Farbe löst. ²⁾ — Alizarin ist als Endprodukt nicht nachzuweisen.	Die Säure wird mit Aetzkali erst prächtig blau, bei 130—140° wird die Schmelze schön roth. Auf Zusatz von Salzsäure fallen braune Flocken, die sich in Aether leicht mit gelbrother Farbe lösen. Die Lösung in Alaun zeigt das bekannte Verhalten der Purpurinlösung.

Eine mit mehrfach umkrystallisirter Alizarinsulphonsäure ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1982 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,0497 Grm. Wasser.

Berechnet für:	
Gefunden:	$C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3H$:
52,42	C 52,5
2,78	H 2,5

¹⁾ Analog, wie bei den Oxyanthrachinonsulphonsäuren, nur ist das Salz in Wasser leichter löslich.

²⁾ Dieses Produkt gleicht sehr jenem Körper, der bei dem Ueber-schmelzen des Purpurins bei 200° sich bildet.

v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons. 177

0,0795 Grm. Alizarinpurpursulphonsäure ergaben bei Verbrennung 0,1526 Grm. Kohlensäure und 0,0205 Grm. Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
52,35	C 52,5
2,86	H 2,5

Aus diesen Versuchen würde folgen, dass bei Erhitzen von Alizarin mit chemisch reiner rauchender Schwefelsäure zwei Alizarinsulphonsäuren entstehen, wovon die eine in grösster Menge sich bildet, und bei längerem Schmelzen mit Alkalien sich zersetzt, ohne dass Alizarin entsteht, und wovon die zweite Säure nur in kleinen Quantitäten gebildet wird, bei dem Schmelzen mit Alkalien in Purpurin sich umwandelt.

Die Beobachtung, dass nach dem Erhitzen chemisch reinen Alizarins mit concentrirter Schwefelsäure (120—140°) aus der Lösung durch Wasser ein Körper gefällt wird, der sich in Wasser schwer, in Alkalien in der Kälte mit kirschrother Farbe löst, während aus der gelösten Alizarinsulphonsäure bei Eindampfen bis zur Trockene sich Alizarin ausscheidet und durch Aether aus der abermals in Wasser gelösten Säure nach Kochen der Lösung Alizarin extrahirt werden kann, veranlasste mich, dieselbe näher zu studiren.

Der bei Darstellung der Alizarinsulphonsäure nach Lösen derselben in Wasser und Filtriren auf dem Filter bleibende, in Alkalien kirschroth sich lösende Körper ist in heissem Wasser schwer mit gelbbrauner Farbe löslich; bei Erkalten dieser Lösung scheiden sich gelbbraune Flocken aus. Schmilzt man den Körper mit Alkalien, so wird die Anfangs kirschroth gefärbte Masse rasch blauviolett und auf Zusatz von Säuren fallen gelbe Flocken, die sich in Alkalien nicht mehr roth, sondern violett lösen; es ist Alizarin entstanden.

Kocht man den Filtrerrückstand längere Zeit mit Wasser, so wird auf Zusatz von Alkali eine blauviolette Lösung erhalten, und durch Säuren Alizarin gefällt. Ganz

dieselbe Umwandlung geht vor sich, wenn der Körper mit Aetznatronlösung längere Zeit gekocht wird.

Eine grössere Partie dieses Filtrerrückstandes wurde mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Die gelbe Lösung wurde im Wasserbade stark eingeeengt, mit Aether ausgeschüttelt und aus demselben das gelöste Alizarin gewonnen, während die mit Aether erschöpfte Lösung mit Wasser verdünnt, gekocht und wieder im Wasserbade eingeeengt wurde. Bei weiterem Eindampfen und Ausschütteln mit Aether wiederholt sich das Spiel und wurde der Versuch so lange fortgesetzt, bis nur noch kleine Mengen des ursprünglichen Körpers zugegen waren, die bei weiterem Einengen und Kochen an Aether wieder Alizarin abgaben. — Der mit kirschrother Farbe in Aetznatron lösliche Körper, welcher bei Bereitung von Alizarinsulphonsäure grösstentheils auf dem Filter zurückbleibt, ist diesem Verhalten nach nicht reines Alizarin, sondern muthmasslich eine Alizarinsulphonsäure, die durch Kochen mit Wasser oder Aetznatron schon Zersetzung erfährt unter Rückbildung von Alizarin; derart erklärt sich, dass die wässrige Lösung der Alizarinsulphonsäure nach Kochen Alizarin ausscheidet, dass die Säure nur dann frei von Alizarin erhalten werden kann, wenn durch nochmaliges Eindampfen und Auflösen dieser Körper zersetzt ist, und durch Aether die letzten Mengen des Alizarins entfernt worden sind. Der Nachweis von Alizarin beim Schmelzen der rohen Alizarinsulphonsäuren mit Alkalien ist nun ebenfalls erklärlich.

Monoxyanthrachinonsulphonsäure und Erythroxyanthrachinonsulphonsäure.

In einer vorläufigen Mittheilung „über Wirkung des Ammoniak auf Alizarin“ wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, durch Darstellung von Oxyanthrachinonsulphonsäuren, die auf verschiedene Weise:

- 1) aus den zwei Monoxyanthrachinonen, oder
- 2) aus den Amidooxyanthrachinonsulphonsäuren durch

Behandlung derselben mit salpetriger Säure in alkoholischer Säure erhalten werden können, und durch Schmelzen dieser Säuren mit Alkalien zu Oxyanthrachinonen zu gelangen.

Sowie Alizarin mit reiner concentrirter Schwefelsäure leicht in eine Sulphonsäure überzuführen ist, ebenso gelingt dies mit Monoxy- und Erythrooxyanthrachinon. Es müssen auf diese Weise mindestens zwei isomere Oxyanthrachinonsulphonsäuren entstehen, von denen erwartet werden konnte, dass sie mit der von C. Gräbe und C. Liebermann entdeckten Oxyanthrachinonsulphonsäure gewisse Aehnlichkeit zeigen.

Chemisch reines Monoxyanthrachinon wurde mit chemisch reiner rauchender Schwefelsäure bei 120° erhitzt, bis nur noch ein Theil des Oxyanthrachinons bei Zusatz von Wasser aus der Lösung ausfiel. Die Masse wurde in kaltes Wasser gegossen, filtrirt, das Filtrat direkt mit kohlensaurem Baryt gekocht und siedend heiss filtrirt. Die gelbe Lösung wurde eingeeengt, das in schönen gelbrothen Krystallen sich abscheidende Barytsalz gesammelt und nach Auswaschen mit Schwefelsäure zerlegt.

Die so erhaltene Lösung der freien Säure wurde mit Aether vollständig erschöpft, und nach Einengen durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz umgewandelt, welches, durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt, zur Darstellung der reinen Säure (genaue Zersetzung mit Schwefelsäure) verwendet wurde. Die erhaltene Monoxyanthrachinonsulphonsäure ist in kaltem Wasser mit lichtgelber Farbe verhältnissmässig schwer löslich, in Aether ganz unlöslich, aber aus Alkohol zu krystallisiren.

In Aetznatron löst sie sich bei Concentration mit rothbrauner Farbe auf, allmählich fällt das Natronsalz, welches im überschüssigen Aetznatron schwer löslich ist, theilweise aus.

In Ammoniak ist die Säure mit rothbrauner Farbe löslich, durch Aetzbaryt entsteht eine in kaltem Wasser fast unlösliche rothbraune Fällung, mit Bariumchlorid wird allmählich eine hellgelbe Fällung erzeugt, die sich in heissem

180 v. Perger: Einige Derivate des Anthrachinons.

Wasser löst und in gelben Flocken beim Erkalten wieder ausscheidet: das saure Salz der Oxysulphonsäure.

Durch Bleizuckerlösung entsteht eine braune gelbe Fällung, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich ist. Durch Kalkwasser wird das braune Neutralsalz gefällt.

Wird das Natronsalz oder die freie Säure mit Aetzkali geschmolzen, so färbt sich die Schmelze schon bei 150° prächtig roth, wie alkalische Anthrapurpurinlösung, auf Zusatz von Säuren wird jedoch kein Farbstoff gefällt; wird das Erhitzen fortgesetzt und die Temperatur der Schmelze erhöht, so tritt erst bei 190° Zersetzung ein, sowie bei der Alizarinsulphonsäure. — Bei den vielen abgeänderten Schmelzversuchen wurde stets dasselbe Resultat erhalten. Das Schmelzprodukt, welches sich ziemlich leicht bildet und durch die prächtig rothe Farbe der Schmelze sich kenntlich macht, ist in Aether unlöslich, gibt mit Barytwasser eine violette Fällung und verhält sich wie eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure.¹⁾ In diesem Falle scheint durch den Schmelzprozess (bei 150—190°) nur Oxydation, „direkter Austausch“ eines Wasserstoffs gegen OH stattzufinden, ohne dass das Sulphonradical austritt. Der Austritt des Letztern findet unter Zersetzung statt und das gewonnene Produkt gleicht ganz dem bei der Alizarinsulphonsäure beobachteten.

Die Analyse der reinen Monoxyanthrachinonsulphonsäure ergab:

0,243 Grm. Substanz wurden zu 0,4909 Grm. Kohlensäure und 0,0623 Grm. Wasser verbrannt.

Das reine neutrale getrocknete Barytsalz der Säure wurde mit Schwefelsäure zerlegt: 0,351 Grm. gaben 0,1850 Grm. Baryumsulphat.

¹⁾ Herr Dr. A. Oeser hat in den Laugen der Darstellung des Alizarins eine Säure aufgefunden, welche nach allen bisherigen Versuchen mit dieser Bioxysulphonsäure identisch zu sein scheint. Mit Untersuchung dieses Körpers sind wir beschäftigt.

Gefunden :	Berechnet für: $C_{14} H_6 O_2 \left\{ \begin{array}{l} SO_3H \\ OH \end{array} \right.$
55,1 % C	55,26
2,84 „ H	2,63

und für das Barytsalz:

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{14} H_6 O_2 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ O \end{array} \right\}) Ba$
31,07 % Ba	31,207

Die kleinen Mengen von Erythrooxyanthrachinon, welche ich aus Amido-Erythrooxyanthrachinon dargestellt habe, wurden mit Schwefelsäure bei 130° behandelt, so dass, wie in den früheren Fällen der Sulphonsäurebereitung, ein Theil nach Fällen der Säure mit Wasser ungelöst blieb; die erhaltene gelbe Lösung wurde eingedampft, mit Bleizucker vorsichtig die Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt und die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas behandelt¹⁾, wieder filtrirt, eingedampft, gelöst, mit Aether extrahirt und krystallisirt.

Die Säure ist in Wasser mit gelber Farbe löslich, auch in Alkohol, nicht in Aether. Durch Aetzkali entsteht eine rothgelbe Lösung.

Durch Aetzbaryt wird eine blutrothe schwer lösliche Fällung hervorgerufen, die in heissem Wasser sich auflöst, aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das Barytsalz mit rother Farbe aus.

Durch Bariumchlorid entsteht eine gelbe Fällung, die in kochendem Wasser sich löst und bei Erkalten in kleinen hellgelben Krystallen sich ausscheidet.

Bleizucker erzeugt einen gelbbraunen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag.

Bei dem Schmelzen mit Alkalien verhält sich die Säure analog wie die Monoxyanthrachinonsulphonsäure, nur ist die Farbe, die die Schmelze annimmt, mehr violett. Auch hier gelang es nicht, die Erythrooxyanthrachinonsulphonsäure in einen Farbstoff überzuführen.

¹⁾ Das Schwefelblei hält bedeutende Mengen der Säure zurück, und ist daher jeder Bleiüberschuss zu vermeiden.

Amidooxyanthrachinonsulphonsäure und Amidooxythrooxyanthrachinonsulphonsäure.

Diese beiden Säuren entstehen leicht, wenn die entsprechenden Amidooxyanthrachinone mit reiner, rauchender Schwefelsäure, analog wie dies bei Alizarin und Monooxyanthrachinon beschrieben wurde, behandelt werden.

Löst man chemisch reines α -Amidooxyanthrachinon in rauchender Schwefelsäure und erwärmt bis 130° , bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser nur noch theilweise ausfällt, giesst die Masse in Wasser, lässt erkalten, filtrirt und behandelt die braune Lösung erst mit Bleicarbonat, um den Ueberschuss an Schwefelsäure zu entfernen, filtrirt und versetzt das Filtrat vorsichtig mit Bleizucker, trennt das schwachroth gefärbte Bleisulphat und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoffgas ein, so erhält man nach Entfernung des Schwefelbleies und Eindampfen die rohe Amidooxyanthrachinonsulphonsäure. Die wässrige Lösung derselben wurde mit Aether vollständig erschöpft, zur Trockene gebracht und aus Alkohol krystallisirt, man erhält so kleine Krystalldrusen von ziegelrother Farbe, die sich in Wasser mit rothbrauner Farbe leicht lösen.

Die Analyse der umkrystallisirten Sulphonsäure ergab folgendes Resultat:

Aus 0,263 Grm. Substanz wurden 0,5052 Grm. Kohlensäure und 0,0687 Grm. Wasser erhalten, somit 52,39 % C und 2,9 % H.

In 0,312 Grm. der Säure wurde der Schwefelgehalt eruiert, gefunden wurden 0,2246 Grm. Bariumsulphat, somit 0,03084 Schwefel = 9,88 % S.

Aus 0,241 Grm. Substanz wurden gewonnen 0,1575 Grm. Platinsalmiak und 0,068 Grm. Platin, somit 4,095 % Stickstoff:

	$C_{14}H_5O_2$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \\ SO_3H \end{array} \right.$
Gefunden	Verlangt:	
52,39	C	52,664
2,9	H	2,821
4,095	N	4,389
9,88	S	10,031
—	O	30,095

Amidoerythrooxyanthrachinon in gleicher Weise mit Schwefelsäure bis 115° erwärmt, bildet wie das α -Amid, eine Sulphonsäure. Durch vorsichtiges Fällen der Schwefelsäure mit Bleizuckerlösung und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas wird die β -Amidooxyanthrachinonsulphonsäure rein dargestellt. Die Säure lässt sich aus Wasser krystallisiren, die Nadeln zeigen grünen Metallglanz und sind in heissem Wasser mit schön rother Farbe löslich.

Die beiden Amidosulphonsäuren unterscheiden sich durch folgende Reactionen von einander:

	α -Amidooxyanthrachinonsulphonsäure:	β -Amidoerythrooxyanthrachinonsulphonsäure:
	(in wässriger Lösung.)	
Farbe der Lösung:	rothbraun	rothbraun.
Mit Aetznatronlösung:	violette Lösung	purpurne Lösung.
„ Ammoniak	violettroth	ebenso.
„ Aetzbarytlösung:	violettblaue Fällung in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich	rothviolette Fällung leichter löslich.
„ Bariumchlorid:	rothbraune lösliche Fällung.	violettrothe schwerer lösliche Fällung.
„ Kalkwasser:	rothviolette lösliche Fällungen.	
„ Sodalösung:	violette	rothviolette Lösung.
„ Bleizucker:	violette Fällung.	rothviolette Fällung. (heiss, schwer löslich).
„ Kupferacetat:	rothbraune	violblaue Fällung.
„ Eisenacetat:	rothbraune	violette Lösung.
In Aether:	unlöslich.	
Thonerdebeizen:	nur sehr schwach färbend.	
Eisenbeizen:	schwach braun	gelb gefärbt.

Die beiden Säuren sind sehr beständig und entwickeln bei Kochen mit Alkalien keine Spur von Ammoniak, erst

durch schmelzende Alkalien erleiden sie unter Ammoniakentwicklung Zersetzung.

Erhitzt man die alkoholischen Lösungen der beiden Amidosulphonsäuren im Wasserbade mit Rückflusskühler, und leitet dauernd salpetrige Säure ein, so geht bei beiden Lösungen die rothe Farbe allmählich in eine lichtgelbe über.¹⁾

Die erhaltenen gelben Lösungen der entstandenen Oxyanthrachinonsulphonsäuren wurden eingedampft, in Wasser gelöst, mit Aether extrahirt und zeigen dann alle Reactionen wie die direkt aus den Monoxyanthrachinonen dargestellten Sulphonsäuren.

Auch die mit diesen Säuren durchgeführten Schmelzversuche geben fast ganz dieselben Resultate, wie sie bei den Monoxyanthrachinonsulphonsäuren angeführt worden sind. Nur bei dem Schmelzen der aus β -Amidooxyanthrachinonsulphonsäure dargestellten Oxyanthrachinonsulphonsäure zeigte sich ein kleiner Unterschied. Die prächtig violette Schmelze, welche Bronzeglanz besass, gab in Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt eine gelbe Lösung, aus der durch Aether Spuren eines Farbstoffes gewonnen werden konnten; in Alkalien löste sich derselbe mit violett-rother Farbe. Leider waren die Mengen desselben so gering, dass an eine weitere Untersuchung derzeit nicht gedacht werden konnte.

Dieser Umstand, verglichen mit der Bildung der Alizarinpurpursulphonsäure, lässt nicht daran zweifeln, dass bei der Darstellung der Oxyanthrachinonsulphonsäuren aus den Monoxyanthrachinonen oder aus ihren Amido-derivaten (aus letzteren indirect) je zwei isomere Säuren entstehen. Die eine — in grösster Menge vorhanden — wird bei Schmelzen mit Alkalien unter 180° durch „direkten Austausch“ oxydirt, ohne dass SO_3H austritt, und die Bildung eines Hydroxylderivates findet erst dann statt, wenn die Schmelze überhitzt wird.

¹⁾ Leitet man in die kalte Lösung der Amidoerythroxyanthrachinonsulphonsäure salpetrige Säure, so bildet sich eine zinnoberrothe Fällung (eine Diazoverbindung).

Das dann entstehende, in Aether mit brauner Farbe lösliche Produkt verhält sich in allen Fällen gleich dem bei der Alizarinsulphonsäure erhaltenen; es löst sich mit unschön rother Farbe in Alkalien.

Die zweite isomere, in kleinen Mengen sich bildende Sulphonsäure scheint durch Schmelzen leicht in einen Farbstoff übergeführt zu werden.

Um diese Verhältnisse positiv zu entscheiden, bedarf es eingehenden Studiums der Art und Weise, in welchen eine grosse Ausbeute an den Farbstoffe gebenden Oxyanthrachinonsulphonsäuren zu erzielen ist, zu deren Darstellung in zureichenden Mengen jedoch grosse Quantitäten der schwer gewinnbaren Rohstoffe gehören.

Ich glaubte die vorstehenden vorläufigen Resultate hier skizziren zu sollen, da durch dieselben wenigstens ein kleiner Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin gegeben ist, ich hoffe über solche weitere Mittheilungen machen zu können.

Uebersicht.

Anknüpfend an die zu Beginn dieser Mittheilung ausgesprochenen Gesichtspunkte und an die zum Schlusse der Untersuchungen über die Amidoderivate des Anthrachinons gegebene Uebersicht (S. 151 u. 157), lassen sich die gelegentlich der Versuche über Oxyanthrachinonsulphonsäuren gewonnenen Resultate kurz in Folgendem zusammenfassen:

1) So wie zwei isomere Anthrachinonbisulphonsäuren existiren, welchen zwei intermediäre, nicht färbende Bioxyanthrachinone und zwei durch „direkten Austausch“ von Wasserstoff gegen Hydroxyl aus diesen entstehende Farbstoffe, Trioxyanthrachinone (Isopurpurine), entsprechen, so existiren auch zwei isomere intermediäre Oxyanthrachinonsulphonsäuren, welche durch den Schmelzprozess sehr leicht in Trioxyanthrachinone übergeführt werden können.

2) Da die nichtfärbenden Bioxyanthrachinone (speziell

die Anthraflavinsäure) weitaus schwieriger durch „directen Austausch“ eines Wasserstoffes gegen Hydroxyl in Trioxyanthrachinone übergehen, als die entsprechenden Oxyanthrachinonsulphonsäuren; da beispielsweise das Flavopurpurin aus α -Anthrachinonbisulphonsäure bei einer Schmelztemperatur (120—130°) sich bildet, bei welcher Anthraflavinsäure nicht in Flavopurpurin übergeführt werden kann, so gewinnt die Ansicht an Berechtigung, dass die bei dem Schmelzprozesse der Anthrachinonbisulphonsäuren sich leicht bildenden Oxyanthrachinonsulphonsäuren den Uebergang der Sulphonsäuren in Trioxyanthrachinone leichter, als die intermediären Bioxyanthrachinone vermitteln, und daher ihrer Entstehung bei diesem Prozesse eine mindestens gleich wichtige Rolle zukommt, als der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure, dass ferner die Prozesse der Bildung von Oxyanthrachinonsulphonsäuren und der Bioxyanthrachinone aus den Anthrachinonbisulphonsäuren in der Schmelze gleichzeitig stattfinden, und auch die Bildung von „Isopurpurin“ reichlich vor sich geht, ehe das vorhandene anthrachinonbisulphonsaure Natron vollständig in die intermediären Produkte umgewandelt ist.

3) Der „direkte Austausch“ von Wasserstoff gegen Hydroxyl geht in der Anthraflavinsäure erst bei hoher Temperatur der Schmelze vor sich. Die der Anthraflavinsäure entsprechende intermediäre Oxyanthrachinonsulphonsäure wird schon bei 160° in Flavopurpurin leicht übergeführt und bildet sich bei diesem Prozesse keine Anthraflavinsäure.

Wenn den intermediären Oxyanthrachinonsulphonsäuren die Formel $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} SO_2OH \\ OH \end{cases}$ zukommt, so müsste die Ueberführung in ein intermediäres Bioxyanthrachinon durchzuführen sein und der Uebergang von

Diese Ansicht stimmt nicht mit der Erfahrung: Der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$ nach müssen die Oxysulphonsäuren, um in Isopurpurine überzugehen, gleichzeitig mit dem Austausche von SO_3H gegen OH sich direkt oxydiren, denn sonst würde die Existenz einer Oxysul-

phonsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$

möglich sein und eine solche Säure lässt sich bei dem Uebergange in Trioxyanthrachinone nicht nachweisen. Da aber die Annahme des genau gleichzeitigen Verlaufes dieser zwei Processe mit der Bildung von intermediären Bioxyanthrachinonen nicht übereinstimmt, so dürfte die

Formel $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \end{array} \right.$ für die intermediären Oxyanthra-

chinonsulphonsäuren die richtige sein.

Die aus Alizarin bei Erhitzen mit Schwefelsäure sich bildende Alizarinpurpursulphonsäure, welche bei 140° schon in Purpurin übergeht, zeigt in ihrem Verhalten gegen Basen, Löslichkeit und Farbe ihrer Salze grosse Analogien mit den besprochenen Oxyanthrachinonsulphonsäuren, während die aus den Monoxyanthrachinonen erzeugten Monoxyanthrachinonsulphonsäuren keine derartigen Aehnlichkeiten aufweisen können.

Diese Momente sprechen entschieden für die Vermuthung, dass die intermediären Oxyanthrachinonsulphonsäuren isomer der Alizarinsulphonsäure zusammengesetzte Bioxyanthrachinonsulphonsäuren sind, was durch die analytischen Resultate wahrscheinlich gemacht wird.

4) In den Alizarinsulphonsäuren hat der „directe Austausch“ eines Wasserstoffes gegen Hydroxyl schon statt-

gefunden, ehe das Sulphonradical eingetreten ist, da ja diese Reaction schon bei Bildung des Alizarins vor sich ging:¹⁾

Es kann demnach der Uebergang einer Oxysulphonsäure in ein Trioxyanthrachinon auch dann erfolgen, wenn der „directe Austausch“ von Wasserstoff gegen Hydroxyl schon stattgefunden hat, indem das SO_3H Radical einfach durch OH substituiert wird. Dafür spricht die Bildung des Purpurins aus Alizarinpurpursulphonsäure, die so leicht gelingt.

Der „direkte Austausch“ von H gegen OH kann aber auch in einer Oxyanthrachinonsulphonsäure während der alkalischen Schmelze vor sich gehen, ehe das eine Sulphonradical durch Wasserstoff ersetzt worden ist; derart geht die α -Monoxyanthrachinonsulphonsäure in eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure über, und so erklärt sich die Bildung der intermediären Bioxyanthrachinonsulphonsäuren.

5) Werden Hydroxylderivate des Anthrachinons durch Einwirkung von starker Schwefelsäure in Oxyanthrachinonsulphonsäuren übergeführt, so bilden sich (für Alizarin nachgewiesen und für Monoxyanthrachinone wahrscheinlich) zwei isomere Sulphonsäuren, wovon die der Hauptmasse nach entstehende, wenn sie eine Bioxyanthrachinonbisulphonsäure ist (Alizarinsulphonsäure), beim Schmelzen mit Alkalien das SO_3H -Radical gegen OH erst bei hoher Temperatur austauscht, wobei Zersetzung stattfindet; wenn sie eine Monoxyanthrachinonsulphonsäure ist, sich in eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure umwandelt, die dann eben so schwer in ein Oxyderivat überzuführen ist.

Die zweite entstehende isomere Sulphonsäure, welche bis jetzt nur bei Alizarin sicher nachgewiesen werden konnte, giebt leicht das Sulphonradical für Hydroxyl ab und bildet glatt Trioxyanthrachinon.

¹⁾ Durch die Schreibweise $\begin{array}{c} \text{C}_{14} \text{H}_6 \text{O}_2 \\ \text{OH} \end{array} \bigg\} \text{OH}$ soll die Reaction ihren Ausdruck finden.

6) Die beim Erhitzen von Monoxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon mit Schwefelsäure sich bildenden Monoxyanthrachinonsulphonsäuren zeigen ganz dasselbe Verhalten, wie jene Monoxyanthrachinonsulphonsäuren, welche durch Einführung von Wasserstoff für Amid aus den beiden Amidooxyanthrachinonsulphonsäuren dargestellt werden können.

Demnach werden durch die Gegenwart des Amidoradicales die Verhältnisse, unter welchen der Eintritt von SO_3H stattfindet, nicht verändert.

Die Synthese der Anthrachinonderivate aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen gestattet die Aufstellung der Constitutionsformel:

Das Studium der Derivate desselben hat zu einer grossen Zahl isomerer Verbindungen geführt, welche eine chemische Bezeichnungsweise verlangen, die zugleich die Beziehungen der Körper zu einander kenntlich machen muss.

In diesem Sinne sind einige Derivate des Anthrachinons in Nachstehendem zum Ausdruck gebracht, und deuten die römischen Ziffern einige mögliche Beziehungen der Derivate zu einander an.

Aus Anthrachinon entsteht Anthrachinonmonosulphonsäure, die beim Schmelzen Monoxyanthrachinon giebt:

Durch „directen Austausch“ eines Wasserstoffs im vorstehenden Molekül, gegen OH , entsteht:

Aus Phenol und Phtalsäureanhydrid bildet sich das dem Monoxyanthrachinon isomere:

das ebenfalls in Alizarin übergeht:

Alizarin giebt mit Ammoniak:

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{OH I} \end{array} \} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \text{ II} \\ \text{OH I} \end{array}, \text{ Amidoerythrooxyanthrachinon}$
und:

Aus der Anthrachinonmonosulphonsäure lassen sich zwei Bisulphonsäuren darstellen, welche in intermediäre Bioxyanthrachinone umgewandelt werden können, von welchen das eine, neben Metabenzoxyanthrachinon und einer dritten isomeren Verbindung, in dem von Barth und Sennhofer aus Oxybenzoesäure gewonnenen „Anthraflavon“ enthalten ist; demnach wären:

Durch schmelzende Alkalien entstehen daraus:

Diesen entsprechend wären die intermediären Bioxyanthrachinonsulphonsäuren:

möglich, in welchen *OH* durch „directen Austausch“ für ein *H* eingetreten ist, und die mit einer Alizarinsulphonsäure correspondiren,

¹⁾ Metabenzoxyanthrachinon wäre vielleicht:

die dritte Verbindung im Anthraflavon:

Aus diesen drei Bioxyanthrachinonsulphonsäuren würden durch Austausch von SO_3H gegen OH Trioxyanthraquinone sich bilden:

in welchen OH für H durch „directen Austausch“ eingetreten die Färbekraft bedingt. Aus Purpurin entsteht Purpuroxanthin:

welches durch directe Oxydation wieder zu Purpurin wird.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarin entsteht, neben der schon angeführten Alizarinpurpursulphonsäure, eine Säure, welche das SO_3H -Radical nur schwer für OH austauscht.

ebenso verhält sich die Säure, welche aus Monoxyanthraquinon erhalten wird:

und die aus Erythrooxyanthraquinon darstellbare:

Die Amidooxanthrachinonsulphonsäuren:

¹⁾ Aus Metabenzoxyanthraquinon entsteht auch:

²⁾ Chinizarin: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{OH I} \\ \text{OH IV} \end{array} \right\}$.

geben bei Behandlung mit salpetriger Säure wieder:

und diese werden durch schmelzende Alkalien in Bioxy-anthrachinonsulphonsäuren umgewandelt.

Ueber die Zusammensetzung dieser Säuren, wie über manche hier nur vorläufig angeführten Versuche hoffe ich demnächst weitere Mittheilungen machen zu können.

Brünn, im Mai 1878, Laboratorium der k. k. höheren Staatsgewerbeschule.

Ueber die Einwirkung der Diazoverbindungen auf Aethylmercaptan;

von

R. Schmitt und O. Mittenzwey.

Durch die Einwirkung von absolutem Alkohol bei höherer Temperatur auf die Diazokörper werden aus diesen die beiden Stickstoffatome eliminirt und durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, welche dem Alkohol entzogen werden, so dass dieser bei der Umsetzung in Aldehyd übergeführt wird. Diese bekannte Reaction veranlasste uns, festzustellen, ob die Diazokörper in analoger Weise auch den Thioalkohol, das Aethylmercaptan, in den Thioaldehyd umwandeln, und wenn dieses der Fall, ob bei dieser Umsetzung der bis jetzt noch nicht dargestellte einfache Thioaldehyd oder der Thioparaldehyd sich bilden würde. hauptsächlich in der Möglichkeit, auf diese Weise zu dem einfachen Thioaldehyd zu gelangen, lag der Reiz zu diesen Versuchen.

Als Diazokörper wählten wir Diazosalicylsäure und liessen auf diese reines Mercaptan einwirken, und zwar versuchten wir, zuerst die Reaction bei der Siedetemperatur des Mercaptans einzuleiten; aber nach längerem Digeriren in einem mit gut wirkendem Rückflusskühler versehenen Kölbchen blieben die beiden Substanzen ohne jede