6. Für die analytische Praxis ergibt sich sowohl aus den hydrolytischen Bestimmungen, als auch nach den gelegentlich der ausgeführten maßanalytischen Bestimmungen mit verdünnten Lösungen unmittelbar gemachten Beobachtungen die Mahnung, Ammoniak besonders in verdünnten Lösungen nicht mit Schwefelsäure zu titrieren, sondern mit Salzsäure, weil die merkliche Hydrolyse des Ammoniumsulfats bei der Titration ein zu frühes Eintreten der sauren Reaktion bedingt.

Über Derivate der Amidoalizarine;

von

G. Schultz und J. Erber.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München.)

Die beiden bisher bekannten Amidoalizarine α -Amidoalizarin:¹⁾

und β -Amidoalizarin:²⁾

finden zwar schon seit längerer Zeit in großen Mengen technische Verwertung, das erstere unter den Namen Alizaringranat R und Alizarincardinal in der Färberei, das letztere aus Ausgangsmaterial für Alizarinblau, sind aber bisher wissenschaftlich noch wenig untersucht worden.

¹⁾ W. H. Perkin, Jahresber. 1877, 586; Brasch, Ber. 24, 1613.

²⁾ Schunck u. Roemer, Ber. 12, 588; Brunner u. Chuard, Ber. 18, 445.

Wir beschreiben im folgenden einige Versuche¹⁾, welche wir mit diesen Verbindungen ausgeführt haben.

1. Acetylierung und Benzoylierung.

H. Roemer²⁾ hat bereits einige Substanzen beschrieben, welche er durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bzw. Benzoylchlorid auf β -Amidoalizarin erhielt.

Es waren dieses folgende Verbindungen:

Diacetyl- β -Amidoalizarin.

und

Dibenzoyl- β -Amidoalizarin.

Äthnylacetylamidoalizarin.

Benzenylbenzoylamidoalizarin.

Es gelang Roemer jedoch nicht, das Dibenzoylprodukt rein zu erhalten und zu analysieren.

Die entsprechenden Acetyl- und Benzoylderivate des α -Amidoalizarins waren noch nicht bekannt. Der Theorie nach können bei der Acetylierung oder Benzoylierung des α -Amidoalizarins je 3 Mono- und 3 Diderivate und ein Triderivat entstehen. Unsere Versuche ergaben folgende Resultate.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Amidoalizarin. α -Amidoalizarin löst sich in Essigsäureanhydrid in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter mit rotvioletter Farbe auf. Kocht man α -Amidoalizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, bis die Lösung gelblich-braun geworden ist und eine Probe des Reaktionsproduktes sich in kalter Sodalösung nicht mehr violett färbt, so ist die

¹⁾ Eine kurze Mitteilung darüber findet sich schon Ber. 35, 906.

²⁾ Ber. 18, 1666.

Acetylierung beendet. Man saugt heiß ab und läßt erkalten. Es scheiden sich bald kupferrotbraune Blättchen von fast reinem Diacetyl- α -amidoalizarin aus, dessen Schmelzpunkt bei 245° liegt.

Dieses Diacetylprodukt löst sich am besten in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Chloroform und Toluol; aus letzterem ist es am vorteilhaftesten zu kristallisieren. Es ist schwerer löslich in Benzol und Aceton, fast unlöslich in Äther. Wird es mit Alkohol gekocht, so geht es in das isomere bei 205° schmelzende Diacetyl- α -amidoalizarin über (s. u.). Durch heiße konzentrierte Salzsäure wird es in salzsaures α -Amidoalizarin übergeführt. Von Sodalösung wird es erst beim Kochen, von Natronlauge schon in der Kälte zerlegt, wobei es mit violetter Farbe in Lösung geht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird eine Reihe von Produkten gefällt, die Abstufungen vorstellen vom Diacetylprodukt bis zum Ausgangsmaterial. Versucht man nämlich durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol das Gemisch dieser Körper zu trennen, so erhält man verschiedene Kristallfraktionen, die hellgelbrot bis braun gefärbt sind. Die Produkte sind zwar kristallisiert, haben jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt. Die heller gefärbten Körper färben sich bei 250°–300° dunkel, ohne zu schmelzen. Das dunkelste Produkt schmilzt bei 275°; doch lassen die Resultate von mehreren Elementaranalysen keinen Schluß auf irgend welche Formel zu.

Beim Sublimieren zersetzt sich das Diacetylprodukt vollständig. Es hinterläßt viel Kohle, spaltet Essigsäure ab und liefert ein rotes Sublimat von α -Amidoalizarin. Zur Analyse wurde das Diacetyl- α -amidoalizarin aus Toluol umkristallisiert.

- I. 0,3288 g Substanz lieferten 0,7714 g CO₂ und 0,1196 g H₂O.
- II. 0,3540 g Substanz lieferten 0,8306 g CO₂ und 0,1288 g H₂O.
- III. 0,2428 g Substanz lieferten 9,6 ccm N bei 19° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₁₈ H ₁₃ O ₆ N:	I.	II.	III.
C	63,71	63,98	63,65	— %
H	3,83	4,04	4,04	— „
N	4,13	—	—	4,32 „.

Mäßigt man die Einwirkung des Essigsäureanhydrides in der Weise, daß man das α -Amidoalizarin, mit geschmolzenem Natriumacetat gemischt, der Reaktion des Essigsäureanhydrides auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln unterwirft, bis eben eine Probe mit Sodalösung die vollendete Reaktion anzeigt, so erhält man das oben erwähnte zweite Diacetylprodukt, das schon bei 205° schmilzt. Es kristallisiert aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Nadeln und ist in den üblichen Lösungsmitteln leichter löslich, als das bei 245° schmelzende Produkt. Dem chemischen Verhalten nach unterscheidet es sich aber nicht von dem ersteren. Durch Sodalösung wird es in der Kälte auch nicht gelöst, wohl aber beim Erwärmen, wodurch die vollständige Acetylierung möglichst einfach festzustellen ist. (Das α -Amidoalizarin wird von Soda in der Kälte schon violett gelöst.) Es unterscheidet sich nur dadurch vom oben beschriebenen Körper (Schmelzp. 245°), daß es aus Alkohol leicht und unzersetzt umkristallisiert werden kann, daß es niedriger schmilzt und daß es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylprodukt vom Schmelzp. 245° übergeht.

I. 0,2106 g Substanz gaben 0,4918 g CO_2 und 0,0799 g H_2O .

II. 0,2014 g Substanz gaben 0,4724 g CO_2 und 0,0708 g H_2O .

III. 0,1702 g Substanz gaben 6,8 ccm N bei 21° und 725 mm Druck.

Berechnet für

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$:

C = 63,71

H = 3,88

N = 4,13

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	63,68	63,97	— %
H	4,22	3,91	— „
N	—	—	4,33 „

Welche Konstitution dem einen oder dem anderen Diacetylderivat des α -Amidoalizarins zuzuschreiben ist, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Anzunehmen ist wohl, daß in beiden Fällen, analog wie bei dem β -Derivat, jedesmal die Amidogruppe acetyliert ist, wobei die beiden Isomeren

entstehen können.

Die Herstellung eines Monoacetylderivates oder des Triderivates ist uns trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen.

α -Amidoalizarin wird beim Erhitzen mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 180° nicht acetyliert. Man erhält das Ausgangsmaterial zurück, öfters in langen roten Nadeln.

Erhitzt man das α -Amidoalizarin mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr, so erhält man nur bei Temperaturen von 130° — 145° kristallisierbare Substanzen, und zwar entsteht bei längerem Erhitzen das Diacetylprodukt vom Schmelzp. 245° , bei kürzerer Dauer und niedriger Temperatur der isomere, niedriger schmelzende Körper.

Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure geben nur unvollständige Acetylierung. Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure liefern neben dem bei 245° schmelzenden Körper harzige Produkte. Versuche, in Lösungen von Benzol, Toluol oder Nitrobenzol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zu acetylieren, lieferten keine besseren Resultate.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf α -Amidoalizarin. Die Benzoylierung nach der Methode von Schotten-Baumann führt in allen ihren Variationen hier zu Mißerfolgen. Weder in sodaalkalischer Lösung, noch bei Gegenwart von Natriumacetat gelingt es, Benzoylprodukte des α -Amidoalizarins zu erhalten. Arbeitet man nach dem Verfahren von Roemer, d. h. durch Erwärmen mit einem Überschuß von Benzoylchlorid, so erhält man eine verharzte Masse, aus welcher man nur Benzoëssäure isolieren kann. Es schien daher notwendig, einen Überschuß an Reagens zu vermeiden und dieses auf das Ausgangsmaterial in gelöster oder verdünnter Form einwirken zu lassen. Als brauchbare Lösungsmittel haben sich Toluol und ganz besonders Nitrobenzol erwiesen.

Zur Darstellung des Benzoyl- α -amidoalizarins verfährt man wie folgt:

Man suspendiert das α -Amidoalizarin in so viel Nitrobenzol, daß es sich beim Erwärmen vollständig löst, und läßt in die kochende Lösung, nachdem man die Flamme entfernt hat, durch den aufgesetzten Kühler wenig mehr als 2 Mol. Benzoylchlorid zufließen. Sofort beginnt eine stürmische Reaktion

unter starker Salzsäureentwicklung. Zur Beendigung derselben erwärmt man unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbad, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, und kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden kann. Beim Erkalten kristallisiert ein Teil des Reaktionsproduktes aus, den Rest kann man durch Zusatz von Alkohol und Äther zur Ausscheidung bringen. Der erhaltene Kristallbrei wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgekocht. Einmalige Durchführung dieser Operation genügt, um das Produkt analysenrein zu erhalten. Es schmilzt über 310° und bildet rotbraune, feine Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung dunkelbraun und gelblich schillernd sind. Sie sind in Alkohol und Äther fast unlöslich und in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Nitrobenzol.

- I. 0,2330 g Substanz lieferten 0,6008 g CO_2 und 0,0802 g H_2O .
 II. 0,2572 g Substanz lieferten 0,6604 g CO_2 und 0,0894 g H_2O .
 III. 0,1856 g Substanz lieferten 7,4 ccm N bei 17° und 707 mm Druck.

Der Körper entspricht der Zusammensetzung eines Monobenzoylamidoalizarins: $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$.

Berechnet für	Gefunden:		
$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$:	I.	II.	III.
C = 70,19	70,32	70,03	— %
H = 3,62	3,83	3,86	— „
N = 3,90	—	—	4,09 „.

Von kochender Salzsäure wird das Benzoylprodukt nicht zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe. Von kochender Sodalösung wird es nicht verändert, wohl aber von kochender Natronlauge. Das Benzoylprodukt sublimiert unter teilweiser Zersetzung (Abspaltung von Benzoëssäure) in prachtvollen roten, gelblich schillernden Nadeln. Die Elementaranalysen der letzteren nähern sich zwar den Werten eines Dibenzoylproduktes (C = 72,99 %, 72,18 %, H = 5,23 %, 5,37 %), allein die konstant auftretenden Differenzen ließen mit Sicherheit nicht darauf schließen.

Aus den braunen Mutterlaugen des Monobenzoylamidoalizarins, enthaltend Nitrobenzol, Alkohol und Äther, schieden sich nach einigen Tagen hellbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 255° ab. Das Produkt ist löslich in Chloroform, Toluol

und Nitrobenzol, und zeigt seinem chemischen Verhalten nach keinen Unterschied von dem vorher beschriebenen Körper.

Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, die für ein Dibenzoylprodukt stimmen.

- I. 0,1482 g Substanz gaben 0,8824 g CO₂ und 0,0500 g H₂O.
- II. 0,1513 g Substanz gaben 0,4036 g CO₂ und 0,0506 g H₂O.
- III. 0,1252 g Substanz gaben 3,9 ccm N bei 16° und 715 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:		
C ₂₈ H ₁₇ O ₆ N:	I.	II.	III.
C = 72,57	72,90	72,75	— %
H = 3,67	3,87	3,71	— „
N = 3,03	—	—	3,42 „

Um eine größere Ausbeute an Dibenzoylprodukt zu erhalten, wurde bei einer zweiten Darstellung verfahren wie oben, aber ein Überschuß von Benzoylchlorid angewendet und auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Beim Abnutschen blieb ein roter Körper auf dem Filter, der sich als das Ausgangsmaterial erwies. Im Filtrat schied sich ein gelber, kristallisierter Körper aus, unlöslich in Alkohol und Äther, der mit wasserhaltigem Alkohol oder mit Wasser rotviolett wird, sich trocken aber gut hält. Beim Erwärmen entweicht viel Salzsäure. Es war salzsaures α -Amidoalizarin. Im Filtrat desselben ergab sich nur wenig Dibenzoyl- α -Amidoalizarin. Bei wiederholten Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute nur dann eine gute ist, wenn die Reaktionstemperatur, welche ziemlich hoch liegt, durch vorhergehendes Erwärmen erreicht ist, bevor man Benzoylchlorid zugibt; und zwar entsteht als Hauptprodukt das Monobenzoyl- α -amidoalizarin. Arbeitet man bei niedrigerer Temperatur, so entsteht immer mehr oder weniger salzsaures α -Amidoalizarin.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf β -Amidoalizarin. Nachdem die Benzoylierung unter vorerwähnten Bedingungen zu guten Resultaten geführt hatte, wurde diese Methode auch auf das β -Amidoalizarin angewendet, da es Roemer nicht gelang, ein reines Dibenzoylprodukt zu erhalten.

Es wurde unter den gleichen Bedingungen gearbeitet, wie beim α -Amidoalizarin, und es ergaben sich ebenso gute Resultate.

5 g β -Amidoalizarin werden mit Nitrobenzol kochend in Lösung gebracht und durch den Rückflußkühler wenig mehr als zwei Moleküle (10 g) Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung färbt sich gelb und wird klar. Nach 5 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen und wird mit Alkohol und Äther aufgeschlämmt. Abgenutscht und mit Äther ausgewaschen, bildet es gelbe, verfilzte Nadeln, die unzersetzt sublimieren, bei 252° schmelzen und beim Reiben in hohem Grade elektrisch werden. Sie lassen sich gut aus Chloroform oder Toluol umkristallisieren, so daß es nicht nötig ist, zum Nitrobenzol zu greifen, wie beim Dibenzoyl- α -Amidoalizarin.

Durch Kochen mit Sodalösung wird das β -Derivat nicht angegriffen, dagegen wird es mit Natronlauge dunkelviolett, ohne sich zu lösen; mit Salzsäure wird die ursprüngliche gelbe Farbe wieder hergestellt.

Ein so behandeltes Produkt löst sich dann auch in der Kälte in Natronlauge mit blauvioletter Farbe.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper rot und leicht auf und wird durch Wasser wieder gefällt. Dabei tritt aber eine Veränderung ein. Bei kurzer Einwirkungsdauer, also nicht länger als 5 Minuten, erhält man nach dem Ausfällen mit Wasser einen rein gelben Körper, der bei 275° schmilzt (s. u.); bei längerer Einwirkung steigt der Schmelzpunkt auf 320° (s. u.).

Die Analysen lassen nun keinen Zweifel, daß nach diesem einfachen Verfahren in guter Ausbeute und rein das Dibenzoylprodukt des β -Amidoalizarins erhalten wird, während sowohl das α -, wie das β -Amidoalizarin durch Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid verharzt werden.

- I. 0,2562 g Substanz lieferten 0,6796 g CO_2 und 0,0894 g H_2O .
 II. 0,2604 g Substanz lieferten 0,6914 g CO_2 und 0,0923 g H_2O .
 III. 0,2512 g Substanz lieferten 7,9 ccm N bei 18° und 711 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:		
$\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$:	I.	II.	III.
C = 72,57	72,34	72,42	— 0,6
H = 3,67	3,87	3,71	— „
N = 3,03	—	—	3,41 „

Wie oben erwähnt, erleidet das Dibenzoyl- β -Amidoalizarin durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure eine Zersetzung, die um so weitgehender ist, je länger sie dauert. Man löst das Dibenzoylprodukt in viel konzentrierter Schwefelsäure, wobei beim Schütteln eine rote, klare Lösung entsteht, die man dann sogleich in viel Wasser gießt. Das ausgefällte Produkt wird abgenutscht, bis zur Neutralität gewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert. In der erkalteten Lösung vervollständigt man die Ausscheidung durch Zusatz von Alkohol und Äther. Nach dem Absaugen und einmaligen Auskochen mit Äther erhält man den Körper in dunkelgelben, verfilzten Nadeln, die glatt bei 275° schmelzen. Dieser Körper wird durch konzentrierte kochende Salzsäure nicht zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure wird er rot gelöst und mit Wasser wieder gelb gefällt. Durch kochende Sodalösung wird er schmutzig blau gefärbt, aber nicht gelöst, mit Säure erscheint die ursprüngliche gelbe Farbe wieder. Natronlauge färbt in der Kälte schon blau.

Der Körper sublimiert in gelben Nadeln, doch unter ziemlicher Zersetzung und Kohleabscheidung. In Alkohol löst er sich bräunlichviolett; in Äther, Benzol und Chloroform ist er schwer löslich, etwas leichter in Toluol, am besten in Nitrobenzol.

- I. 0,2412 g Substanz gaben 0,6242 g CO_2 und 0,0897 g H_2O .
 II. 0,1698 g Substanz gaben 0,4372 g CO_2 und 0,0602 g H_2O .

Berechnet für

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$:

C = 70,19

H = 3,62

Gefunden:

I. II.

70,58 70,51 $\frac{3}{10}$

4,13 3,94 „

Die Resultate stimmen unter sich gut, doch überschreiten sie die Fehlergrenze um ein Geringes. Es ist aber kaum zu bezweifeln, daß hier ein Monobenzoyl- β -amidoalizarin vorliegt. Durch die kurze Einwirkung der Schwefelsäure wird also eine Benzoylgruppe abgespalten.

Läßt man dagegen die Schwefelsäure mindestens 1 bis 2 Stunden lang darauf einwirken, und gießt dann in Wasser, so erhält man ein gelblichbraunes Produkt, das nach den oben angegebenen Reinigungsmethoden bei 320° schmilzt und aus Nitrobenzol in gelblichbraunen Nadeln kristallisiert.

Im Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure oder konzentrierte Schwefelsäure ist kein Unterschied im Vergleich zum vorigen Körper zu bemerken. Gegen Sodalösung und Natronlauge ebenso, doch ist die Rückbildung mit Säure eine bedeutend langsamere. Auch beim Sublimieren verhält sich dieser Körper dem vorhergehenden ähnlich, und in der Löslichkeit ist kaum ein Unterschied zu bemerken.

Leider gaben hier die Elementaranalysen keinen Aufschluß für die Formel. Die Werte

I.	71,41 % C;	3,73 % H
II.	71,22 % C;	3,59 % H

liegen in der Mitte zwischen einem Mono- und einem Dibenzoylprodukt.

2. Diazotierungsversuche.

Es wurde schon einigemale versucht, Amidoalizarine zu diazotieren. Auerbach schreibt in seinem Buch „Das Anthracen“, 1880, Seite 152, daß beim Diazotieren und Umkochen des β -Amidoalizarins Purpurin gebildet werde. Caro¹⁾ fand, daß das α -Nitroalizarin beim Erwärmen mit Schwefelsäure Purpurin liefert. Da nun beide Angaben sich widersprechen, so hat Brasch²⁾ die Versuche wiederholt. Nach seinen Angaben gelingt es nicht, α -Amidoalizarin vollständig in die Diazoverbindung überzuführen. Die Bedingungen, unter welchen man diazotieren kann, können aber sehr variiert werden, und das mag auch der Grund sein, daß es Brasch anscheinend nicht gelang, die reine Diazoverbindung zu fassen. Später haben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in ihrem Patent Nr. 97688³⁾ gezeigt, daß α -Amidoalizarin sich beim Diazotieren und Umkochen der Diazoverbindung in Purpurin überführen läßt.

Die Versuche wurden kontrolliert, und es ergab sich, daß sich das α - und das β -Amidoalizarin quantitativ diazotieren lassen.

2 g α -Amidoalizarin wurden in 40 ccm gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Eis gut gekühlt und

¹⁾ Ann. Chem. 201, 353.

²⁾ Ber. 24, 1613.

³⁾ Vgl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation V, 274.

möglichst langsam unter fleißigem Rühren eine Lösung von 6,9 g reinem Natriumnitrit in 250 ccm Wasser zugetröpfelt. Der Theorie nach wären 19,8 ccm dieser [Lösung erforderlich; verbraucht wurden 21,5 ccm.

Die dunkelrote, schwefelsaure Lösung färbte sich während des Diazotierens allmählich bräunlich, und mit der zunehmenden Verdünnung durch die Nitritlösung schied sich das α -Diazalizarinsulfat in äußerst kleinen, gelbbraunen Kriställchen aus.

Es wurde nun das Reaktionsgemisch, unter Kühlung, mit Alkohol mäßig verdünnt und der Niederschlag abgenutscht. Das Produkt ist gelblichbraun und läßt mit freiem Auge schon die glänzenden, nadelförmigen Kriställchen erkennen. Mit viel Alkohol entsteht eine braunviolette Lösung, vermutlich die freie Diazoverbindung, die beim Kochen orange-gelb wird. Auf Zusatz von Natronlauge tritt eine rotviolette Farbe auf. Die mit Wasser oder verdünnten Säuren gekochte Verbindung wird auf Zusatz von Alkalien rein rot gelöst, während beim Erwärmen des α -Diazalizarinsulfates mit Alkalien sofort unter starker Stickstoffentwicklung eine rein blaue Lösung entsteht.

Beim Sublimieren des Diazoniumsalzes entstehen dunkelrote Nadeln vom Schmelzp. 255° — 257° , die sich in Alkalien rein rot lösen, und tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf. Es wurde nun die Diazotierung mit größeren Mengen von α -Amidoalizarin ausgeführt, und teils mit Nitrit, teils mit gasförmiger, salpetriger Säure (aus Arsentrionoxyd und Salpetersäure) diazotiert. In beiden Fällen wurde das in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Produkt in Wasser gegossen, wobei sich ein brauner, flockiger Niederschlag ausschied. Schon beim Stehen über Nacht war eine geringe Zersetzung und Stickstoffentwicklung bemerkbar. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf Tontellern getrocknet. Es zeigte sich nun, daß Kochen einer Probe mit verdünnten Säuren eine kräftige Stickstoffentwicklung hervorrief und das Umkochungsprodukt sich mit rein roter Farbe in Alkalien löste. Eine Probe des braunroten Körpers sublimiert lieferte prächtige, lange, rote Kristallnadeln vom Schmelzp. 255° — 257° , die alle Reaktionen des Purpurins zeigten.

Mit Alkalien tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Stickstoffentwicklung auf. Der Körper löst sich unter Schäumen vollkommen mit rein blauer Farbe, und wird mit Säuren als brauner, flockiger Niederschlag gefällt. Beim Sublimieren desselben zwischen zwei Uhrgläsern entstanden rote, spießige Nadeln vom Schmelzp. 280° . Sie erwiesen sich als Alizarin.

Die Untersuchungen bestätigen also die Angaben von Brasch in bezug auf das Verhalten des α -Diazoalizarinsulfates beim Umkochen in saurer und alkalischer Lösung.

Das beim quantitativ durchgeführten Diazotierungsversuch erhaltene α -Diazoalizarinsulfat wurde nach dem Auswaschen mit wasserfreiem Äther im Vakuumexsikkator getrocknet und so zur Analyse verwendet.

0,5560 g Substanz wurden mit Wasser erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Das fast unlösliche Umkochungsprodukt (Purpurin) wurde abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die kochende Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Es ergaben sich 0,2732 g BaSO_4 , entsprechend 6,73 % Schwefel.

Berechnet für

ergibt sich ein Gehalt von 8,78 % S.

Eine zweite Analyse von frisch dargestellter Substanz ergab aus

0,9128 g Diazoniumsalz

0,4680 g BaSO_4 = 7,04 % S.

Es liegt zwar zweifellos das Sulfat des α -Diazoalizarins vor, allein es ist nach dieser Darstellungsmethode nicht zu vermeiden, daß eine teilweise Zersetzung stattfindet. Das Umkochungsprodukt ist, wie oben erwähnt, Purpurin und absolut frei von Schwefel; es wird durch Behandlung mit Wasser die Schwefelsäure glatt abgespalten. Der Zersetzungspunkt des zur Analyse verwendeten Produktes lag bei 140° ; das Diazoniumsalz schmilzt unter starkem Schäumen ziemlich allmählich und färbt sich dabei dunkel.

Verfährt man in gleicher Weise mit dem β -Amidoalizarin, wie oben beschrieben, so nehmen 2 g Substanz, in 40 ccm konzentrierter gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst, 22 ccm der obigen Nitritlösung auf. Es scheiden sich auch hier durch die Verdünnung gelbliche Kriställchen aus. Gegen Ende der Reaktion verursachte jeder einfallende Tropfen Nitritlösung eine rötliche Färbung. Verdünnt man hier mit Alkohol, so wird die Diazoverbindung ziegelrot; beim Trocknen und Liegen an der Luft dunkelt sie nach.

Während nun das α -Diazalizarinsulfat unter Übergang in Purpurin sublimiert, verpufft das trockene Pulver der β -Diazoverbindung heftig beim Erwärmen; verhält sich also wie ein echtes Diazoniumsalz der Benzolreihe, obwohl es kein Salz ist (s. u.). Kocht man nun diese frische β -Diazoverbindung mit Alkalien, selbst unter Alkoholzusatz, so entsteht eine rote Lösung, die ganz an eine alkalische Purpurinlösung erinnert, und dieser Umstand scheint Auerbach zur Annahme bestimmt zu haben, daß Purpurin entstünde.

Die alkalische Lösung wurde lange gekocht (ca. 2 Stunden lang) und dann angesäuert. Der ausfallende braune Niederschlag gab nach dem Trocknen dann beim Sublimieren Alizarin. Ebenso widerstandsfähig erwies sich das β -Diazalizarin beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren. Die Versuche wurden mit verschiedenen Abänderungen wiederholt.

Gießt man die konzentrierte schwefelsaure Lösung der β -Diazoverbindung in Wasser, so scheidet sich ein orangeroter, flockiger Niederschlag aus, der bei langem Stehen etwas dunkler wird, aber keine Stickstoffentwicklung wahrnehmen läßt. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag verpufft selbst nach Wochen ebenso heftig, wie kurz nach der Darstellung.

Durch längeres Stehenlassen in schwefelsaurer Lösung oder längeres Aufbewahren in trockenem Zustand wird die Diazoverbindung leichter angreifbar. In Natronlauge löst sie sich erst rotviolett und mit zunehmender Stickstoffentwicklung blau. Die daraus mit Säure erhaltene Fällung liefert beim Sublimieren prächtige Nadeln von Alizarin. Auch beim Umkochen mit Säuren oder mit Alkohol entsteht Alizarin.

Anthragallol, das man entsprechend dem Purpurin hätte erwarten können, wurde nicht erhalten.

Auch hier wurde der Körper zur Analyse verwendet, welcher bei der quantitativ durchgeführten Diazotierung¹ erhalten wurde. Das ziegelrote, trockene Pulver zeigt einen Zersetzungspunkt, der bei 135° liegt. Bei der Prüfung auf Schwefel ergab es sich als vollkommen schwefelfrei; und zwar mußte die Substanz mit Salpetersäure vollständig oxydiert werden, da beim Erhitzen ein Verpuffen eintritt, also ein Schmelzen mit metallischem Kalium kaum durchführbar ist. Die Oxydation mit Salpetersäure geht leicht und glatt vor sich.

0,1967 g Substanz gaben 18,3 ccm N bei 28° und 715 mm Druck = 9,53 % N.

Berechnet für

9,86 % N.

Der Gehalt an Stickstoff ist etwas zu niedrig, doch ist das leicht erklärlich, da die Substanz am Licht nachdunkelt.

Beide Diazoverbindungen zeigen ähnliches Verhalten, wenn man sie aus ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser ausfällt. Die braungelbe, bezw. gelbe Farbe des Diazoalizarinsulfates wird braunviolett bezw. rot. Es macht den Eindruck, als ob auch die Salze der Diazoverbindung ebenso leicht zersetzt, d. h. hydrolytisch gespalten werden, wie die Salze des Amidoalizarins.

Befeuchtet man nämlich reines, trockenes α -Diazoalizarinsulfat auf Kongopapier mit etwas Alkohol, so wird dieses kaum blau gefärbt, weil die Diazoverbindung mit wenig Alkohol, ebenso wie salzsaures α -Amidoalizarin nicht hydrolysiert. Befeuchtet man aber mit einem Tropfen Wasser, so wird das Kongopapier stark blau, das Diazoalizarinsulfat unter Abspaltung der Schwefelsäure bräunlich. Übergießt man das trockene α -Diazoniumsulfat mit Wasser im Reagenzröhrchen und filtriert, so gibt das Filtrat die Schwefelsäurereaktion. Der braune, ungelöste Rückstand stellt aber die freie Diazoverbindung dar,

weil erst beim Erwärmen reichlich Stickstoff entwickelt wird, und leicht und glatt Purpurin entsteht. Die α -Diazoverbindung verpufft auch kaum, sondern liefert das rote Purpurinsublimat.

Anders verhält sich das β -Diazalizarinsulfat; bei diesem wird schon durch Alkohol die Schwefelsäure abgespalten. Die trockene Verbindung verpufft heftig unter vollkommener Zerstörung. Außerdem ist die frisch dargestellte Verbindung sehr widerstandsfähig gegen Reagentien, erst nach längerem Aufbewahren wird die Diazoverbindung leichter angreifbar.

3. Versuche zur Herstellung von Azofarbstoffen aus den Diazoverbindungen des Alizarins.

Mit dem α -Diazalizarinsulfat ließen sich alkalisch keine Kupplungsversuche durchführen, da Alkalien in der Kälte eine stürmische Stickstoffentwicklung hervorriefen. In saurer Lösung konnten keine Kupplungserscheinungen wahrgenommen werden.

Das β -Diazalizarin ist in alkalischer Lösung beständiger und löst sich klar mit roter Farbe. Versetzt man nun mit alkalischer R-Salzlösung (β -Naphtholdisulfosäure R), so scheidet sich ein geringer, dunkel gefärbter Niederschlag aus, den man durch Aussalzen vermehren kann. Die Untersuchung ergab, daß er Stickstoff und Schwefel enthielt, daß also anscheinend eine Kuppelung, wenn auch eine sehr unvollständige, gelang. Der entstandene „Farbstoff“ ist aber wenig beständig, denn beim Versuche des Ausfärbens, wobei sehr minderwertige Töne erzielt wurden, ist noch eine Stickstoffentwicklung zu beobachten. Dennoch hat die Ausfärbung keine Ähnlichkeit mit Alizarin, so daß die Bildung eines neuen Farbstoffes nicht bezweifelt werden kann.

Diese Diazoverbindungen weichen also wesentlich ab von denjenigen der Benzolreihe. Der Grund dieses eigentümlichen Verhaltens kann erstens liegen in dem Charakter des Anthrachinonmoleküls, zweitens in den durch die beiden Hydroxylgruppen verstärkten sauren Eigenschaften des Dioxyanthrachinons. Die verschieden leicht stattfindende Hydrolyse der Diazoniumsalze ist dann in der relativen Entfernung der Amido- bzw. Diazogruppen von den Hydroxylen zu suchen.

Die Diazogruppen können hier ebenso leicht wie bei anderen Diazoniumsalzen beim Behandeln mit Jodkalium, durch Jod ersetzt werden. Die resultierenden Jodalizarine liefern braune Farbtöne beim Ausfärben auf gebeiztem Zeuge.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der Diazoverbindungen der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe miteinander, so zeigt sich, daß die Zersetzlichkeit abnimmt mit der zunehmenden Größe des Moleküls. Beim Naphtalin- und Anthracenkern ist außerdem eine ziemliche Variation möglich in bezug auf die relative Entfernung der Diazogruppe von sauren Gruppen. Je größer diese Entfernung, desto gemäßigter ist die Zersetzung der Diazoverbindung. Die Beständigkeit wird erhöht durch Einführung saurer Reste. Da diese Erscheinungen an den Diazoverbindungen der Benzolreihe am eingehendsten untersucht sind, ist es nicht schwer, hier einige Beispiele dafür anzugeben.

Das freie Diazobenzol, von Griess¹⁾ aus Diazobenzolkalium mit Essigsäure erhalten, ist ein Öl, welches sich nur wenige Minuten unzersetzt hält. Das Bromdiazobenzol läßt sich in Form feiner, gelber Nadeln abscheiden, die weit beständiger sind, als das Diazobenzol.²⁾ Das salpetersaure Diazobenzol ist bekanntlich sehr explosiv. Das salpetersaure Bromdiazobenzol ist viel beständiger und weniger explosiv als obiges. Das schwefelsaure Bromdiazobenzol ist so beständig, daß es aus wäßriger Lösung durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert erhalten werden kann. Das salpetersaure Dibromdiazobenzol kann sogar durch Eindampfen der wäßrigen Lösung bei gelinder Wärme in Kristallen erhalten werden.

Zur Vervollständigung folgen noch zwei Beispiele aus der Naphtalinreihe.

Die 1,4-Diazonaphtalinsulfonsäure, durch Diazotieren der Naphtionsäure erhalten, ist gegen Reibung und Stoß unempfindlich und verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung von sehr voluminöser Kohle. Die 1,8-Diazonaphtalinsulfonsäure verpufft beim Erhitzen nicht, sondern verwandelt sich dabei unter Stickstoffentwicklung in Naphtosulton.

Das β -Diazoalizarin nähert sich also seinem Verhalten nach mehr den Diazoverbindungen der Naphtalinreihe. Beim α -Diazoalizarin tritt der Charakter einer Diazoniumverbindung aber mehr zurück.

¹⁾ Ann. Chem. 137, 58 (1866).

²⁾ Kekulé, Lehrbuch II, S. 733.

4. Sulfurierung von α -Amidoalizarin.

Erwärmt man nach dem Verfahren des D.R.P. Nr. 82938¹⁾ der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst α -Amidoalizarin mit der 10fachen Menge konzentrierter rauchender Schwefelsäure, deren Gehalt an SO_3 20—40 % beträgt, bis sich eine Probe nach dem Kochen mit Wasser vollkommen auflöst, so ist die Sulfurierung beendet. Beim Eingießen in Wasser oder Aufgießen auf Eis fällt ein rotbrauner, flockiger Niederschlag aus, den man zweckmäßig von der überschüssigen Schwefelsäure abfiltriert. Das rot gefärbte Filtrat enthält nicht viel von der Sulfonsäure. Der rotbraune Niederschlag (wahrscheinlich ein Schwefelsäureäther) geht bei richtiger Sulfuration fast vollkommen beim Aufkochen mit Wasser mit karmoisinroter Farbe in Lösung, wobei die α -Amidoalizarinsulfonsäure entsteht.

Das saure, klare Filtrat wird mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, wobei sich der Sättigungspunkt scharf erkennen läßt an dem Auftreten des blauvioletten Kalksalzes. Man setzt etwas Alkohol zu, um den Gips vollständig zur Abscheidung zu bringen, und nutscht ab. Das karmoisinrote Filtrat wird eingedampft, wobei die Säure in braunen Krusten erhalten wird, die sich leicht in Wasser lösen. Aus Alkohol umkristallisiert, stellt die Sulfonsäure körnig kristallinische Massen dar, die sich unterm Mikroskop als ein Aggregat von warzigen Kristallen zu erkennen geben. In Äther sind sie fast unlöslich.

Die freie α -Amidoalizarinsulfonsäure gibt mit Chlorcalciumlösung keine Fällung, weil das Kalksalz in Säuren leicht löslich ist. Mit Chlorbaryum erhält man einen dunkelvioletten Niederschlag des Baryumsalzes, das kalt fast unlöslich, in Wasser ziemlich löslich ist, und daraus umkristallisiert werden kann. Von konzentrierter Salzsäure wird es gelbrot gelöst. Das auf gleichem Wege erhaltene Silbersalz ist rotbraun und in heißem Wasser leicht löslich. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil wieder aus. In Alkohol ist es schwer löslich. Es bildet mikroskopisch kleine Nadeln, die zu Aggregaten ver-

¹⁾ Vergl. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV, 329.

wachsen sind. Zur Analyse wurde das Baryumsalz aus heißem Wasser umkristallisiert und getrocknet.

0,3404 g des Salzes wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst, und zur Zerstörung der organischen Substanz vorsichtig etwas Kaliumchlorat zugesetzt. Der größte Teil der Säure wird auf dem Wasserbad verdampft, ein paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und nach einigem Aufkochen filtriert.

Es ergaben sich 0,0944 g $\text{BaSO}_4 = 16,34\%$ Ba.

Berechnet für $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_7\text{NS})_2\text{Ba}$: 16,71 % Ba.

In ähnlicher Weise wurde auch die Schwefelbestimmung ausgeführt. Die Substanz wurde, wie oben, in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Kaliumchlorat vollständig zersetzt, die Säure auf dem Wasserbad möglichst eingengt und alsdann die mit Wasser wieder verdünnte Lösung heiß mit Chlorbaryum versetzt.

0,3840 g Substanz gaben 0,2138 g BaSO_4 , entsprechend 7,65 % Schwefel; berechnet für Amidoalizarinmonosulfonsäure 7,95 % S.

Zur Feststellung der Konstitution der Sulfonsäure wurde eine Probe mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxydiert. Allein dieses Oxydationsmittel erwies sich sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung als zu kräftig. Es wurde daher eine weitere Probe mit Salpetersäure behandelt. Außer einer starken Stickoxydentwicklung und langsamem Farbenübergang von Rot zu Gelb machte sich der Geruch nach Blausäure bemerkbar. Die goldgelbe, stark salpetersaure Lösung wurde auf dem Wasserbad möglichst zur Trockene eingedampft und durch wiederholten Zusatz von Salpetersäure von harzigen Beimengungen befreit. Das Oxydationsprodukt war nicht vollständig zur Trockene zu bringen. Eine kleine Probe desselben erwies sich als stickstofffrei. Es wurde durch Aufkochen mit Kreide gereinigt, und lieferte einen hellgelben, kristallinischen Körper, der unter starkem Schäumen bei 180° — 185° schmolz. Der zweite Teil des Oxydationsproduktes wurde zwischen zwei Uhrgläsern langsam sublimiert. Das Sublimationsprodukt bestand aus langen, fast farblosen Nadeln. Das Aussehen, sowie der Schmelzpunkt von 128° — 129° ließen keinen Zweifel bestehen, daß hier Phtalsäureanhydrid vorlag, was noch durch die Fluoresceinschmelze bewiesen wurde.

Im Filtrat des Oxydationsproduktes wurde mit Chlorbaryum eine starke Fällung von schwefelsaurem Baryum erhalten. Damit ist die Stellung der Sulfogruppe und die

Konstitution dieser α -Amidoalizarinmonosulfonsäure aufgeklärt und bewiesen. Es war vorauszusehen, daß die Sulfongruppe in den schon teilweise substituierten Kern eintreten werde, und da hier nur eine Stelle noch frei ist, so kann die Sulfonsäure nur folgende Konstitution haben:

Sie ist demnach 1,2-Dioxy-4-amidoanthrachinon-3-sulfonsäure.

Bei der Darstellung dieser Sulfonsäure in größeren Mengen fällt es auf, daß die Sulfurierungsschmelze nie vollständig in Lösung gebracht werden kann. Es bleibt stets ein kleiner Teil zurück, den man dem Aussehen nach für unverändertes Ausgangsmaterial halten könnte; allein die Lösung desselben in konzentrierte Schwefelsäure ist nicht rot, sondern bräunlich, ähnlich der Lösung der oben beschriebenen Sulfonsäure (in konzentrierter Schwefelsäure). In Wasser ist der Körper nahezu unlöslich; er löst sich karmoisinrot in Alkohol und Alkalien. Er ist nach dem Auswaschen und Trocknen schwefelhaltig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man eine dunkelbraune Kristallmasse, die beim Sublimieren schweflige Säure abspaltet, nach längerem, wiederholten Eindampfen mit Salpetersäure aber Phtalsäure liefert, so daß es den Anschein erweckt, die Sulfongruppe werde bei der Oxydation abgespalten.

Wird die α -Amidoalizarinsulfonsäure diazotiert und die Diazoverbindung verkocht, so entsteht nach D.R.P. Nr. 97 688 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning Purpurinsulfonsäure.

Wir können dieses bestätigen, erhielten dabei aber gleichzeitig Alizarinsulfonsäure.

Wir verfahren bei der Darstellung der Purpurinsulfonsäure in der Weise, daß wir die in stark saurer Lösung erhaltene Diazoverbindung 1—2 Tage lang stehen ließen und dann auf dem Wasserbade auf 50°—60° erwärmten.

Es machte sich dabei ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar, dessen Verschwinden die beendigte Reaktion anzeigt. Mit Alkali versetzt, gab eine Probe eine rotviolette Lösung. Um die Säure rein zu erhalten, wurde mit einer konzentrierten Lösung von Chlorkalium versetzt, solange noch ein Niederschlag des in kaltem Wasser schwer löslichen purpurinsulfonsauren Kaliums entstand. Das einmal aus Wasser umkristallisierte Salz wurde getrocknet und analysiert.

0,710 g des Salzes lieferten 0,1624 g Kaliumsulfat, d. i. 10,29 % Kalium.

Berechnet für $C_{14}H_7O_8SK$: 10,47 % Ka; beim Erhitzen des Salzes sublimiert Purpurin (Schmelzp. 255°—257°).

Das gelbe, schwefelsaure Filtrat, welches beim Abfiltrieren des purpurinsulfonsauren Kaliums erhalten wurde, wurde mit Calciumkarbonat möglichst neutralisiert, der Gips abgenutscht und die gelbe Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Es entstand eine beträchtliche Fällung eines violetten Baryumsalzes, das sich in Mineralsäuren gelb löste, in Essigsäure aber unlöslich war.

In der Erwartung, durch Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Purpurinsulfonsäure zu erhalten, wurde das Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und gab einen orangegelben Brei, der leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther war. In Alkalien löste er sich rotviolett, in Ammoniak oder Sodalösung rot. Mit Chlorkalium entstand nur eine Trübung. Purpurinsulfonsäure lag also hier nicht vor.

Es wurden nun mit dieser Säure einige Sublimationsversuche angestellt.

Die Säure für sich erbitzt, lieferte kein Sublimat. Die Sublimation des Kalium- und Ammonsalzes ergab Alizarin. Es lag hier also eine Alizarinsulfonsäure vor, die sich in beträchtlicher Menge neben der Purpurinsulfonsäure bildete. Dieses unerwartete Auftreten von Alizarinsulfonsäure und das Verhalten des α -Diazalizarinsulfates beim Umkochen in alkalischer Lösung veranlaßte uns, auch das gleiche zu versuchen mit der diazotierten α -Amidoalizarin-3-sulfonsäure.

Es wurde in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natrium-

nitrit unter Kühlung diazotiert, bis ein Tropfen der Lösung Jodkaliumstärkepapier blau färbte. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch in Natronlauge gegossen. Es entstand eine blauviolette Lösung, aus welcher sich lebhaft Stickstoff entwickelte. Eine Stunde lang wurde kalt gerührt und dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Umkochung beendet. Sodann wurde mit Schwefelsäure eben neutralisiert, wobei die Lösung zu einem roten Brei erstarrte. Letztere löste sich in Natronlauge blauviolett, in Sodalösung rot, in Säuren gelb. Die schwach saure Lösung gab mit Chlorkalium nur eine Trübung; durch Zusatz eines großen Überschusses von konzentrierter Chlorkaliumlösung und etwas Alkohol entstand eine gelbe, kristallinische Fällung des Kaliumsalzes, das sich aber beim Verdünnen mit Wasser sehr leicht löste.

Der Hauptteil des Natronsalses wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und mit Alkohol das Glaubersalz gefällt und abfiltriert. Nach dem Einengen und wiederholten Behandeln mit Alkohol wurden alle anorganischen Salze entfernt. Zuletzt hinterblieb beim Eindampfen eine gelbe, dicke Lösung, in welcher mit Äther ein gelber Niederschlag gefällt wurde. Dieser war frei von anorganischen Bestandteilen und löste sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, in Ammoniak und Sodalösung rot, in Natronlauge rotviolett. Die Säure zeigte das gleiche Verhalten wie die aus dem Alizarinrot S (alizarinmonosulfonsaurem Natron) dargestellte Alizarinsulfonsäure. Es wurde nun durch Aussalzen mit Chlorkalium das Kaliumsalz dargestellt, das sich von dem der Purpurinsulfonsäure äußerlich gar nicht unterscheidet, und analysiert.

0,4792 g des Salzes, im Exsikkator getrocknet, verloren beim Erhitzen im Thermostaten auf 105°

$$0,0200 \text{ g Wasser} = 4,27 \% \text{ H}_2\text{O}.$$

Mit Salpetersäure befeuchtet und mit Schwefelsäure abgeraucht, hinterblieben 0,1145 g Kaliumsulfat = 10,72 % Ka.

Berechnet für das Kaliumsalz der Alizarinsulfonsäure mit 1 Mol. Kristallwasser, ergeben sich folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} &4,59 \% \text{ Wasser,} \\ &10,89 \% \text{ Kalium.} \end{aligned}$$

Die Analysen der Salze der Alizarin-, sowie der Purpurinsulfonsäure sind hier nicht ausschlaggebend, denn die theore-

tischen Werte differieren nur sehr wenig. Sicherem Aufschluß, welche der beiden Säuren vorliegt, liefert ein Sublimationsversuch. Jede der beiden Säuren spaltet dabei schweflige Säure ab und liefert dann den charakteristischen Bestandteil, Purpurin bezw. Alizarin.

Ebenso führt zum Ziel das Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure oder Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck. Auch durch dieses Verfahren wird die Sulfogruppe abgespalten, und es hinterbleibt Purpurin bezw. Alizarin. —

Wie eingangs betont, entsteht neben der Purpurinsulfonsäure auch die Alizarin-3-sulfonsäure, welche beim Aussalzen mit Chlorkalium dem Kaliumsalz der Purpurinsulfonsäure beigemischt ist.

Diese Purpurinsulfonsäure scheint mit derjenigen identisch zu sein, welche man durch Sulfonieren des Purpurins und durch Oxydation von Alizarinsulfonsäure mit Salpetersäure (D. R. P. 84774) erhält.

Die Alizarin-3-sulfonsäure zeigt gleiche Reaktionen und Eigenschaften wie diejenige, welche durch Sulfurieren von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure erhalten wird.

München, den 20. August 1906.