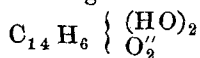


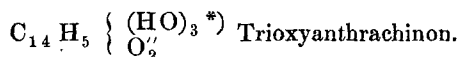
Vorträge.

28. C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber Farbstoffe aus der Anthracengruppe.

In der Sitzung vom 7. März haben wir mitgetheilt, daß es uns gelungen ist, durch Einwirkung von Zinkstaub auf Alizarin Anthracen zu erhalten, und daß wir in Folge hiervon dem Alizarin die Formel



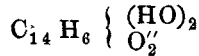
beilegen. Mit Hülfe desselben Reagens haben wir aus dem, dem Alizarin nahestehenden Purpurin gleichfalls Anthracen dargestellt, welches durchaus mit dem Derivat des ersteren Farbstoffes identisch ist. Das Purpurin leitet sich daher von demselben Kohlenwasserstoff ab wie das Alizarin und ist nach der Formel $C_{14} H_8 O_5$ zusammengesetzt, welche genau mit Schützenberger's zahlreichen „mit sehr reinem Material ausgeführten“ Analysen übereinstimmt. Auch Strecker, der in Folge unserer ersten Mittheilung kürzlich Analysen des Alizarins veröffentlichte, welche unsere Formel dieses Körpers vollkommen bestätigen, hat, gestützt auf die Aehnlichkeit des Purpurins mit dem Alizarin, für das erstere dieselbe Formel aufgestellt. Da das Purpurin sich gegen reducirende Substanzen wie das Alizarin verhält, d. h. als erstes Reductionsproduct eine farblose Verbindung liefert, welche schon durch den Sauerstoff der Luft zu Purpurin reoxydirt wird, so betrachten wir es gleichfalls als ein Derivat des Anthrachinons, nämlich als



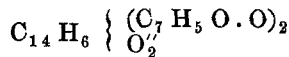
Mit der Untersuchung der Krappfarbstoffe haben wir die einer Reihe anderer Farbstoffe verbunden, von denen wir eine gleiche Abstammung vermutheten, und bisher gefunden, daß wenigstens noch zwei derselben mit den obigen in eine Klasse gehören. Die aus dem Rhabarber gewonnene Chrysophansäure liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen, und es ist damit auch für diese Säure die Frage nach der Anzahl der Kohlenstoffatome ihres Molecüls entschieden zu Gunsten der von Gerhardt aufgestellten Formel $C_{14} H_{10} O_4$ und gegen die später von Rochleder und Pilz adoptirte $C_{10} H_8 O_3$. Jedoch ist die aus der Gerhardt'schen Formel entspringende Auffassung der Chrysophansäure als Tetraoxyanthracen sehr unwahrscheinlich, da

*) Als Anthrachinon ist offenbar seiner Bildung und Zusammensetzung nach der von Anderson durch Oxydation des Anthracens dargestellte und von ihm Oxanthracen genannte Körper $C_{14} H_8 O_2 = C_{14} H_8 [O_2]$ anzusehen.

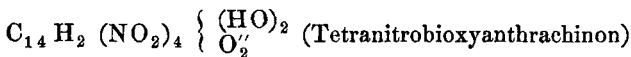
diese Säure sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, als auch in ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel sich ganz den Chinonen anschliesst, und ferner beim Behandeln mit Benzoylchlorid, wie Warren de la Rue und Hugo Müller fanden, und bei Einwirkung von Chloracetyl (nach Rochleder) nur zwei Atome Wasserstoff durch Benzoyl oder Acetyl ersetzt. Endlich geben einige von uns ausgeführte Analysen für diese Formel etwas zu wenig Wasserstoff (statt 4,14—4,0—4,1), wogegen sie für die Formel $C_{14}H_8O_4$ im Durchschnitt 0,7% H zu viel geben. Bedenkt man, dass viele der älteren Analysen des Alizarins mit demselben Fehler behaftet waren, und berücksichtigt man die schwierige Reindarstellung der kostbaren Chrysophansäure, so muss man den oben angeführten Gründen ein um so größeres Gewicht beilegen, und bis zur weiteren analytischen Entscheidung die wahrscheinlichere Formel $C_{14}H_8O_4$ annehmen, welche sie als ein Isomeres des Alizarins, als Bioxyanthrachinon:



hinstellt; eine Isomerie, welche offenbar auf einer relativ verschiedenen Stellung der Chinongruppe (O''_2) und der beiden Hydroxyle beruht. Das von Hugo Müller durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chrysophansäure erhaltene Product gab ihm bei der Analyse Zahlen, genau zu der Formel



passend. Für diese Formel spricht ferner die Bildung der Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ aus Chrysophansäure (H. Müller), und diese Beobachtung beweist andererseits, dass auch die Chrysamminsäure ein Derivat des Anthracens ist, und ihr die rationale Formel



zukommt.

Hiermit stimmt die von uns beobachtete Thatsache überein, dass auch das Aloin, welches beim Behandeln mit Salpetersäure Chrysamminsäure liefert, bei Einwirkung des erhitzten Zinkstaubs Anthracen giebt.

Von anderen ähnlichen Farbstoffen haben wir noch die Gentiansäure ($C_{14}H_{10}O_5$) und das Euxanthon ($C_{20}H_{12}O_6$) der Behandlung mit Zinkstaub unterworfen. Beide lieferten aber kein Anthracen, sondern andere aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Natur wir bisher nicht genauer festgestellt haben.

In unserem letzten Vortrage haben wir darauf hingewiesen, dass dem Anthracen als Derivat des Alizarins, welches Phtalsäure liefert,

nicht die Formel $C_6H_5 - C \equiv C - C_6H_5$ zukommen könne. Inzwischen haben Limpricht und Schwanert in ihrer schönen Untersuchung: „Ueber einige Verbindungen der Toluolgruppe“, einen directen Beweis für diese Ansicht beigebracht, indem sie nachwiesen, daß der Körper, welchem unzweifelhaft diese Constitution zukommt, ein vom Anthracen wesentlich verschiedener Kohlenwasserstoff ist, welchem sie den Namen Tolan beigelegt haben.

29. C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber den Zusammenhang zwischen Molecularconstitution und Farbe bei organischen Verbindungen.

Durch die vorhergehende Untersuchung über Alizarin und Purpurin veranlaßt, theilen wir im Folgenden eine Anschauungsweise über das Wesen gefärbter Körper mit, zu der wir durch die Arbeiten des Einen von uns über Chinon geführt wurden, und für welche die in unserer Mittheilung über Farbstoffe aus der Anthracengruppe angeführten Resultate eine neue und wesentliche Stütze liefern.

Wenn man die gefärbten Metallsalze farbloser organischer Säuren unberücksichtigt läßt, so ergiebt sich die allgemeine Regel, daß alle gefärbten organischen Verbindungen, soweit sie überhaupt in Bezug auf ihr Verhalten gegen Reductionsmittel untersucht sind, durch diese entfärbt werden. Hierbei nehmen sie entweder direct Wasserstoff auf, ohne daß dabei andere Elemente aus dem Molecül austreten, und dies ist der allgemeinere Fall, oder es wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, was nur bei den Nitro- und Nitrosokörpern stattfindet. Diejenigen Farbstoffe, zu welchen sich Wasserstoff hinzuaddirt, müssen entweder Elemente mit unvollständig gesättigten Valenzen besitzen, oder es sind in ihnen irgend welche Atome in einer innigeren Lagerung, als zu ihrem Zusammenhange im Molecül nothwendig ist, enthalten. Wir werden uns im Folgenden nur auf die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Verbindungen beschränken und für dieselben zeigen, daß wir schon Anhaltspunkte genug besitzen, um einen Einblick in den Zusammenhang zwischen der Gruppierung der Atome und der Eigenschaft, nur gewisse Lichtstrahlen zu reflectiren, also gefärbt zu erscheinen, zu gewinnen.

Von den gefärbten Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, können wir nur von den Chinonen sagen, daß uns ihre Constitution mit einiger Wahrscheinlichkeit bekannt sei. Hierher gehören sowohl das Chinon und seine zahlreichen Substitutionsproducte, als auch die Chinone des Naphthalins (Chloroxynaphthalinsäure etc.) und die des Anthracens (Farbstoffe des Krapps etc.). Sie