

## Ueber das $\alpha$ -Diamidoanthrachinon;

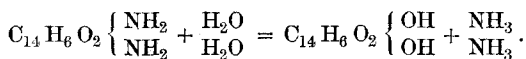
von

Dr. Hugo von Perger.

Durch Einwirkung eines Gemenges von starker Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf reines Anthrachinon lässt sich bekanntlich leicht das von Fritzsche<sup>1)</sup> unter dem Namen „Oxybinitrophoten“ oder „Reactiv“ beschriebene Binitroanthrachinon, mit theoretischer Ausbeute, erzeugen. R. Böttger gewann aus demselben durch Behandlung mit Reductionsmitteln das  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon, welches, gelegentlich der interessanten Untersuchungen über die Stickstoffabkömmlinge des Anthrachinons von R. Böttger und Th. Petersen, eingehend studirt worden ist.<sup>2)</sup>

Für die Constitution dieses bis vor Kurzem allein bekannten Diamidoderivates sind zwei Reactionen charakteristisch; erstens das Verhalten der alkoholischen Lösung gegen Salpetrigsäureanhydrid, wodurch Anthrachinon rückgebildet werden kann, und zweitens das Verhalten beim Schmelzen mit Alkalien, durch welchen Process Alizarin entsteht.

Die letztgenannte von R. Böttger und Th. Petersen durch Analysen festgestellte Reaction liess die Ansicht zu, dass die im  $\alpha$ -Diamid enthaltenen Amidoradicale in der alkalischen Schmelze direct durch Hydroxyl ersetzt werden, demnach dieses Diamid das dem Alizarin correspondirende sei:



Die Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf chemisch reines Alizarin<sup>3)</sup> führten durch Auffindung des

<sup>1)</sup> Dies. Journ. **56**, 287.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **160**, 148.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] **15**, 224 und **18**, 126.

in Alkohol mit blauer Farbe löslichen „Orthodiamidoanthrachinons“ (Alizarindiamid) zu dem Schlusse, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon eine Umlagerung stattfindet, und die Hydroxyle nicht an Stelle beider Amidradicale treten, mithin das  $\alpha$ -Diamid einer anderen Reihe von Disubstitutionsprodukten des Anthrachinons angehöre, als das Alizarin. Für diese Ansicht sprechen noch andere Momente, welche ich mir schon früher<sup>1)</sup> anzudeuten erlaubt habe.

Das vielseitige Studium der Darstellung der Hydroxylderivate des Anthrachinons hat gelehrt, dass Alizarin stets aus Monosubstitutionsprodukten bei dem Schmelzprocesse sich bilde, indem ein OH an Stelle des substituierenden Radicales, das andere für Wasserstoff durch „directen Austausch“ eintritt.<sup>1)</sup>

Das Verhalten des  $\alpha$ -Diamidoanthrachinons gegen schmelzende Alkalien entspricht dieser Thatsache, sobald die Alizarinbildung die Folge einer Umlagerung ist, sobald ein Amidradical durch Wasserstoff, das andere durch Hydroxyl ersetzt wird und das zweite eintretende Hydroxylradical einen neuen Wasserstoff im Anthrachinonmolekül substituirt.

Für dieses ange deutete Verhalten eine Stütze zu finden, welche zugleich auch einen Einblick in die Constitution des  $\alpha$ -Diamidoanthrachinons gewähren konnte, unternahm ich die nachstehenden Versuche, welche, so einfach sie auch sind, bei ihrer Durchführung mannigfache Schwierigkeiten boten, da bei den eingeleiteten Processen stets schwer zu entfernende Nebenprodukte auftraten. Der Erfolg der Arbeit steht in keinem Vergleich zu der Zeit, welche sie beansprucht hat. Die Darstellung einer  $\alpha$ -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure sollte die Möglichkeit bieten, zu einer Anthrachinonmonosulfonsäure gelangen zu können, welche, mit der bekannten isomer oder identisch, die Gewinnung von Hydroxylderivaten erhoffen liess, aus deren Natur ein Schluss auf die Constitution des  $\alpha$ -Diamidoanthrachinons gezogen werden konnte.

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 18, 150.

Die Darstellung des  $\alpha$ -Diamidoanthrachinons ist von R. Böttger und Th. Petersen genau angegeben worden<sup>1)</sup>: Das reine Dinitroanthrachinon wird entweder mit Ammonium- oder Natriumsulfhydrat, oder mit einer Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge reducirt, und das Rohprodukt durch Sublimation gereinigt.

Ausser nach diesen beiden Methoden gelingt die Erzeugung noch auf eine andere sehr einfache Art, welche von Herrn Joseph Fischer (Chemiker der österr. Alizarinfabrik G. Przibram) aufgefunden, von ihm mir mitgetheilt worden ist. Wird reines Binitroanthrachinon mit überschüssigem Ammoniak in geschlossenen Röhren mehrere Stunden zwischen 190—200° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen des Rohres bedeutender Druck, in der Röhre findet sich eine braunrothe Lösung, welche beim Verdunsten braune, grünen Oberflächenreflex zeigende Kryställchen ausscheidet; an den Wänden des Rohres sitzen reichliche Mengen ähnlich aussehender Krystalle. Das oben genannte Etablissement stellte mir freundlichst eine Partie des derart erzeugten Produktes zur Disposition, welches durch Erhitzen von 50 Grm. reinen Dinitroanthrachinon mit 500 Cc. Aetzammoniak (25 %) durch 5 Stunden bei 195° erhalten worden war. Das durch Eindampfen getrocknete Rohprodukt löste sich theilweise mit braunrother Farbe in kochender Alkalilauge, Salzsäure schied aus der Lösung braunrothe Flocken, welche in kalter Natronlauge und in Barytwasser in geringer Menge löslich sind. Wird das trockne Rohprodukt der Sublimation unterworfen, so sublimiren beiläufig 66 pCt. desselben, und zeigt das gewonnene  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon einen Schmelzpunkt von 227—228° (das reine  $\alpha$ -Diamid schmilzt bei 236°). Eine Partie des Rohstoffes wurde im Apparate von Drechsel mit Essigäther erschöpft; 69—70 pCt. der angewendeten Masse lösten sich mit schön rother Farbe auf; nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein rothbrauner Körper zurück, aus welchem durch Sublimation (Ausbeute 80 pCt.)  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon vom Schmelzpunkte 234° gewonnen

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 160, 148.

212 v. Perger: Ueber das  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon.

wird. Der in Essigäther unlösliche Rückstand stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das sich nur in concentrirter Schwefelsäure (mit gleicher Farbe) aufzulösen vermag, und seinem ganzen Verhalten nach grosse Aehnlichkeit mit dem Körper zeigt, welcher bei langwährender Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin sich bildet, demnach auch ein Condensationsprodukt wie der genannte Körper sein dürfte. Diesem soeben skizzirten Verhalten nach entstehen bei der Reaction des Ammoniaks auf Dinitroanthrachinon hauptsächlich drei verschiedene Substanzen: 1) Eine in kaltem Barytwasser mit brauner Farbe lösliche (3—4 pCt.), welche mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung behandelt, eine gelbe Lösung, unter Abscheidung eines harzartigen Körpers, bildet; wird diese Lösung gekocht, so entwickelt sich Stickstoff, durch Wasser werden gelbe Flocken eines stickstoffhaltigen in Alkalien braun löslichen Körpers gefällt. 2) Ein in Essigäther ebenfalls löslicher Körper (64—65 pCt.), welcher bei Sublimation  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon liefert, das durch mehrmaliges Krystallisiren rein erhalten werden kann. Schmelzpunkt  $236^{\circ}$ .

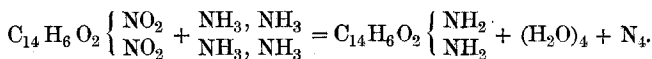
0,213 Grm. Substanz gaben 0,5495 Grm  $\text{CO}_2$  und 0,0847 Grm. Wasser. 0,253 Grm. des Körpers auf Stickstoff geprüft lieferten 0,4623 Grm. Platinsalmiak; daraus:

Gefunden.		für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2 \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$	berechnet.
70,35	—	C	70,588
4,41	—	H	4,202
—	11,46	N	11,764
		O	13,445
			<hr/> 99,999

3) Entsteht, wie schon erwähnt, der nur in Schwefelsäure lösliche Stoff (20—25 pCt.), der um so mehr beträgt, je länger das Erhitzen währt.

Das Hauptprodukt ist unter angedeuteten Verhältnissen jedenfalls  $\alpha$ -Diamid, dessen Ausbeute sich durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur etc. gewiss noch steigern lassen dürfte. Der sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf Di-

nitroanthrachinon abspielende Hauptprocess lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Wird Dinitroanthrachinon mit Zinkstaub gemengt und dann mit Ammoniaklösung übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine stürmische Reaction ein. Durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser oder Anwendung verdünnten Ammoniaks lässt sich die Reaction mildern. Bei einem derartigen Vorgange entsteht erst  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon und später  $\alpha$ -Diamidohydroanthrachinon, das in Wasser mit brauner Farbe löslich ist.

Die resultirende Flüssigkeit wird abfiltrirt, und aus dem braunen Filtrate scheiden sich dann beim Schütteln mit Luft braunrothe Flocken aus, welche, sublimirt oder mit Essigäther gereinigt, den Schmelzpunkt des reinen  $\alpha$ -Diamids ( $236^\circ$ ) besitzen.

Diese mir von J. Fischer mitgetheilten Methoden, sowie die von R. Böttger und Th. Petersen angegebenen, habe ich zur Erzeugung reinen  $\alpha$ -Diamids in Anwendung gebracht und vor derselben auf die Reinheit elementar-analytisch untersucht.<sup>1)</sup>

#### $\alpha$ -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

Reines  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon löst sich in concentrirter englischer Schwefelsäure leicht mit gelbrother Farbe auf;

<sup>1)</sup> Hier erwähne ich die zahlreichen Versuche, welche ich unternahm, um ein Acetylderivat des  $\alpha$ -Diamidoanthrachinons zu gewinnen.  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon acetylirt sich sehr leicht, ein kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid genügt schon, um eine gelbbraune Masse zu erhalten, welche sich in Aether mit rein gelber Farbe auflöst und aus demselben in hochgelben Krystallen erhalten werden kann. Ob kürzere oder längere Zeit erhitzt wird, stets bildet sich neben dem Acetylderivat Anthrachinon, das vollständig von der Acetylverbindung zu trennen mir nicht gelang. Je nach der Dauer der Einwirkung des Anhydrids ist der Schmelzpunkt des Rohproduktes  $210^\circ$ ,  $200^\circ$ ,  $180^\circ$ . Durch andauerndes Krystallisiren aus Aether gelingt es, ein Produkt zu gewinnen, dessen Schmelzpunkt bei  $154^\circ$  liegt, aber noch immer keine Garantie voller Reinheit bietet.

wendet man eine reine Schwefelsäure an, welche 2—3% wasserfreie Säure enthält, und erhitzt kurze Zeit bis 180°, so färbt sich die Lösung grünbraun, und beim Eingiessen in Wasser entsteht eine braune Fällung, die nicht mehr unverändertes  $\alpha$ -Diamid ist, sondern neben diesem Körper eine in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem Wasser mit blutrother Farbe lösliche  $\alpha$ -Diamidosulfonsäure enthält. Um die Bildung dieser letzteren, überhaupt den ganzen Process näher kennen zu lernen, wurde eine gewogene Menge des  $\alpha$ -Diamids mit einer Schwefelsäure von obiger Zusammensetzung (10fache Menge) im Oelbade bis 160° erhitzt, die entstandene Lösung in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Flocken auf einem Filter gesammelt und gewaschen. Die vom Filter genommene rothe Masse wurde dann mit Wasser so lange ausgekocht, bis sie statt der ursprünglich schön rothen Lösung nunmehr eine schwach roth gefärbte abgab. Die erhaltenen Lösungen wurden eingengt und erkalten lassen, wodurch sich fast vollständig die gelöste  $\alpha$ -Diamidosulfonsäure in rothbraunen, grünen Reflex zeigenden Flocken abscheiden liess. Die Ausbeute betrug 27—30 pCt. des angewendeten  $\alpha$ -Diamids.

Das derart gewonnene Sulfonsäurederivat ist nicht rein; es enthält kleine Mengen von  $\alpha$ -Diamid, welche beim Eindampfen und Kochen der Lösung wieder rückgebildet werden (6 pCt.), und Spuren eines in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Körpers. Der nach voller Erschöpfung mit kochendem Wasser bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wodurch ein Theil desselben (9 pCt. vom angewandten  $\alpha$ -Diamid) mit violetter bis blauer Farbe gelöst wurde. Der abermals bleibende Rückstand gab an Alkohol unverändertes  $\alpha$ -Diamid ab (25 pCt.), und schliesslich blieb als Hauptmasse der Reaction ein schwarzer, nur in concentrirter Schwefelsäure löslicher Körper zurück.

Diese flüchtige Untersuchung erwies, dass zwar die gewünschte Diamidosulfonsäure sich gebildet hatte, dass aber, trotz kurzer Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure, bei 160° hauptsächlich wieder Condensationsprodukte entstehen, wie sie auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Bi-

nitroanthrachinon, des Ammoniaks auf Binitroanthrachinon, auf Alizarin und, wie E. Dittrich und ich neuerdings gefunden haben, bei Einwirkung des Ammoniaks auf Anthraflavinsäure<sup>1)</sup> sich bilden. Um die Ausbeute an Diamidomonosulfonsäure zu bessern, wurden nun eine Reihe von Versuchen durchgeführt, welche ergaben, dass bei Anwendung einer an wasserfreier Schwefelsäure reichen Schwefelsäure die Reaction im gewünschten Sinne erfolgt. Lässt man auf ein Theil  $\alpha$ -Diamid zwei Theile rauchender Schwefelsäure einwirken, die 27—30 pCt.  $\text{SO}_3$  gelöst enthält, so tritt schon bei Zimmertemperatur heftige Reaction ein; das Thermometer steigt bis  $120^\circ$ . Giesst man nach wenigen Minuten die Masse in kaltes Wasser, so scheiden sich die entstandenen Produkte bis auf eine geringe Quantität von  $\alpha$ -Diamidoanthrachinonsulfonsäure, welche die Lösung roth färbt, nach dem Erkalten aus. Die Fällung, auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgekocht, giebt 70 pCt. (auf angewendetes  $\alpha$ -Diamid berechnet) in Lösung; der Rückstand (30 pCt.) besteht aus unverändertem Diamid und Spuren von Condensationsprodukten.

Die Lösung der gewonnenen Sulfonsäure ist prächtig roth, sie wurde mit Bleicarbonat versetzt, gekocht und filtrirt; die kirschrothe Lösung enthält das Bleisalz der neuen Säuren, das, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Darstellung der Säuren auf einfachem Wege ermöglicht. Die Säure wurde aus Alkohol krystallisirt.

Die mit der gewonnenen Sulfonsäure durchgeführten Analysen, als auch die Aequivalentbestimmung mit dem Barytsalze ergaben, dass nicht bloß  $\alpha$ -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure, sondern auch grössere Mengen von Diamidodisulfonsäure gebildet worden waren (83 pCt. Mono- und 17 pCt. Disulfonsäure bei einem Versuche). Wendet man auf einen Theil reinen Diamidoanthrachinons nur 0,8 bis 1 Theil der starken Schwefelsäure an, so gelingt es, wenn die Reaction so rasch als möglich unterbrochen wird,

---

<sup>1)</sup> Mit Darstellung dieser Derivate sind wir gegenwärtig beschäftigt und behalten uns weitere Mittheilungen darüber vor.

30—40 pCt. des angewendeten Diamids in nahezu reine Diamidoanthrachinonsulfonsäure zu verwandeln. Ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser gestattet sowohl die Trennung von der überschüssigen Schwefelsäure, als auch von den kleinen Mengen gebildeter Disulfonsäure, welche in Wasser leichter löslich ist. Ganz auf die gleiche Art, wie im früheren Falle, wurde das Bleisalz erzeugt, zersetzt und die Säure aus Alkohol krystallisirt. Derart gewann ich ein Produkt, das bei der Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0,249 Grm. Substanz gaben bei  $110^{\circ}$  getrocknet 0,478 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0762 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2525 Grm. Substanz gaben bei  $110^{\circ}$  getrocknet 0,4862 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0805 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. 0,1614 Grm. Substanz gaben bei  $110^{\circ}$  getrocknet 0,3108 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0513 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

(Die Proben entstammten zwei verschiedenen Versuchen.)

IV. 0,1221 Grm., mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,1666 Grm. Platinsalmiak.

V. 0,2015 Grm., auf Schwefel untersucht, gaben 0,1524 Grm. Bariumsulfat.

Daraus:

Gefunden.					für $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$ $\begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{OH} \text{ berechn.} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$
52,35	52,51	52,52	—	—	C 52,830
3,40	3,54	3,53	—	—	H 3,145
—	—	—	—	—	O 25,157
—	—	—	8,53	—	N 8,805
—	—	—	—	10,385	S 10,063
					100,000

Die reine Säure stellt eine rothbraune krystallinische Masse dar, welche sich in Wasser mit einer Farbe auflöst, welche der alkalischen Lösung des rohen Corallin ähnlich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst die Sulfonsäure gelbbraun, dieselbe ist in kaltem Alkohol schwerer als in heissem löslich.

Essigäther und Eisessig, letzterer schwieriger, lösen gleichfalls den Körper, der in Aether, Petroleumäther, Benzol und Nitrobenzol unlöslich ist. Essigsäure-Anhydrid wirkt auf denselben beim Erwärmen ein, und es entsteht ein



Acetylderivat, welches in Wasser mit brauner Farbe löslich ist. Die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung der  $\alpha$ -Diamidomonosulfonsäure giebt folgende Reactionen:

Aetznatron- und Aetzkallilösungen erzeugen kirschrothe Farbe, aus der Lösung scheidet sich bei grösserer Alkalicität das entsprechende Salz in braunen Flocken oder Kryställchen aus.

Durch Barytwasser entsteht ein in überschüssigen Fällungsmitteln nicht ganz unlöslicher Niederschlag von braunrother Farbe. Durch Kalkwasser, so wie durch Ammoniak tritt geringe Farbenveränderung ein. Bariumchlorid erzeugt eine braune, in der Kälte fast unlösliche Fällung, welche sich aus heissem Wasser in kleinen Krystallen ausscheidet. Das Bleisalz der Säure ist weitaus leichter löslich, als die Bariumverbindung. Bariumacetat erzeugt einen braunen Niederschlag, ebenso Eisenacetat und Ferrichlorid. Durch salpetersaures Silber entsteht eine braune Fällung, die in heissem Wasser roth löslich ist.

Das durch Füllen mit Bariumchlorid erzeugte, mehrmals krystallisirte Barytsalz ergab bei der Analyse folgendes Resultat: aus 0,1674 Grm. Substanz erhalten 0,2648 Grm.  $\text{CO}_2$ , 0,0399 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,0515 Grm.  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

Gefunden.	Berechnet für $\left(\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\begin{Bmatrix}\text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2\end{Bmatrix}\right)_2\text{Ba}$ .	
43,14	C	43,58
2,648	H	2,335
—	N	7,263
—	S	8,300
—	O	20,752
18,08	Ba	17,770
		<hr/> 100,000

Wird die Diamidomonosulfonsäure mit Aetzkali geschmolzen, so färbt sich die Schmelze bei 150—160° prächtig blau, auf Zusatz von Wasser wird die Farbe violett und scheiden sich dunkle Flocken aus, die mit Salzsäure rothbraun werden und in Aether mit brauner Farbe sich lösen. Dieses intermediäre Produkt dürfte seinem Verhalten nach  $\alpha$ -Diamidohydroxyanthrachinon sein; bei weiterem Schmelzen

tritt Zersetzung ein und entstehen neben Alizarin kleine Mengen von Isopurpurin. Die  $\alpha$ -Diamidosulfonsäure färbt Schafwolle rothbraun, aber ganz unecht.

Anthrachinonmonosulfonsäure aus  $\alpha$ -Diamido-  
anthrachinonmonosulfonsäure.

Die oben beschriebene reine Amidosäure wurde in Alkohol gelöst und in die Lösung salpetrige Säure eingeleitet; aus der dunkel werdenden Flüssigkeit scheidet sich eine schmutzig violette Fällung aus, die durch Filtriren von der Lösung getrennt und in Alkohol aufgenommen wurde.

Beim Kochen dieser Flüssigkeit entwickelt sich reichlich Stickstoff, auf Zusatz von Wasser entsteht eine Fällung von unreinem Anthrachinon, das durch die Reaction sich rückgebildet hatte. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte die von der violetten Fällung getrennte Lösung. Der Process bei Einwirkung der salpetrigen Säure verläuft nicht glatt; ausser Anthrachinon, kleinen Mengen von Schwefelsäure bilden sich noch Spuren anderer Substanzen, welche das Hauptprodukt der Reaction (Anthrachinonmonosulfonsäure) gelbbraun färben und die Reindarstellung desselben erschweren.

Die wässrige Lösung der gewonnenen Sulfonsäure wurde nach Trennung vom Anthrachinon mit Bleizucker versetzt und heiss filtrirt; das Filtrat scheidet nach längerem Stehen das unreine Bleisalz der Säure aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann dasselbe gereinigt werden; um es aber vollkommen rein zu erhalten, wurde es mit Sodalösung umgesetzt, vom fallenden Bleicarbonat die Lösung des Natronsalzes getrennt und die letztere mit überschüssigem Aetznatron versetzt; es scheiden sich die prächtigen silberglänzenden Kryställchen des anthrachinonmonosulfonsauren Natrons als dichte Fällung aus. Durch Filtriren werden diese von der Lauge getrennt, in Wasser gelöst und mit Bleizucker wieder in das Bleisalz umgesetzt, das nunmehr krystallisirt, gelblich weisse Farbe besitzt und chemisch rein ist.

0,1973 Grm., bei  $140^{\circ}$  getrocknet, gaben 0,3094 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0412 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , an Bleisulfat 0,0768 Grm. (38,925 pCt.  $\text{SO}_4\text{Pb}$ ); aus 0,2015 Grm. Substanz erhalten 0,0788 Grm.  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .

Gefunden.	Berechnet für $(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{SO}_3)_2\text{Pb}$ .	
42,76	C	43,021
2,32 <sup>1)</sup>	H	1,793
—	S	8,194
—	O	20,488
26,57    26,71	Pb	26,504

Die reine Anthrachinonmonosulfonsäure kann auf bekannte Art aus dem Bleisalz erhalten werden. Ihre wässrige Lösung giebt mit Barytsalzen weisse Fällungen des schwer löslichen monosulfonsauren Baryts. Das Natronsalz dieser Säure ist im überschüssigen Natronhydrat fast ganz unlöslich. Gerade dieses Verhalten spricht dafür, dass die Säure identisch mit der Anthrachinonmonosulfonsäure ist, welche sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon bildet; ich war nicht im Stande, die beiden Sulfonsäuren zu unterscheiden. Das Verhalten gegen schmelzende Alkalien beweist überdies die Identität vollständig. Das reine Natronsalz der dargestellten Anthrachinonmonosulfonsäure, mit Alkali geschmolzen, färbt sich rasch rothbraun, bei  $150^{\circ}$ — $160^{\circ}$  geht die Umsetzung in einen dem Alizarin gleichenden Körper glatt vor sich. Wird die Schmelze nach kurzer Zeit unterbrochen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, so scheiden sich gelbe Flocken ab, welche in Aether mit gelber Farbe sich lösen. Die ätherische Lösung wurde mit Barytwasser ausgeschüttelt, und aus diesem auf bekannte Art  $\alpha$ -Oxyanthrachinon dargestellt, dessen Gewinnung durch die Analyse bestätigt wurde.

0,134 Grm. des aus Aether ausgeschiedenen Körpers gaben bei der Verbrennung 0,0458 Grm. Wasser und 0,3668 Grm.  $\text{CO}_2$ .

Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{OH}$ .	
74,62	C	75,00
3,80	H	3,57
—	O	21,43
		<hr/> 100,00

<sup>1)</sup> Das etwas zu hohe Wasserstoff-Resultat erklärt sich durch die geringen Mengen, welche von diesem Element in der Verbindung enthalten sind.

Ganz auf gleiche Weise wurde aus der länger erhitzten Schmelze nach Zersetzung mit Salzsäure, Extraction mit Aether, Darstellung des Barytlackes und Zersetzen desselben mit Salzsäure, ein aus Aether und Alkohol krystallisirender Farbstoff erhalten, der nicht nur gleiche Zusammensetzung, auch ganz gleiche Eigenschaften mit chemisch reinem Alizarin zeigt, also mit demselben identisch ist.

0,1277 Grm. der orangen Kryställchen wurden zu 0,327 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,043 Grm. Wasser verbrannt.

Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ .	
69,83	C	70,00
3,74	H	3,33
—	O	26,67
		<hr/> 100,00

Das Färbevermögen dieses Alizarins ist, wie ein Vergleich lehrte, genau dasselbe, wie das des auf gewöhnliche Weise erzeugten Farbstoffes.

Früher wurde erwähnt, dass bei Anwendung von zwei Theilen rauchender Schwefelsäure auf einen Theil reines  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon sich ein Produkt bildet, welches neben der Monosulfonsäure des  $\alpha$ -Diamides auch Disulfonsäure enthält. Zu dieser Annahme berechtigten die zahlreich durchgeführten Analysen, von welchen ich nur eine beispielsweise hier anführen will.

0,249 Grm. Substanz gaben 0,451 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,075 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden.	Berechnet für		
	$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH}_2)_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ u. $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ .		
49,397	C	42,211	52,830
3,34	H	2,512	3,145
—	N	7,035	8,805
—	S	16,080	10,063
—	O	32,161	25,157
		<hr/> 99,999	<hr/> 100,000

Diese Analyse weist auf einen Gehalt von etwa 33 pCt. an Bisulfonsäure hin. Die Darstellung der Anthrachinon-sulfonsäure mit salpetriger Säure und das Schmelzen der

gewonnenen stickstofffreien Verbindungen mit Aetzkali hat diese Annahme auch vollkommen bestätigt; es wurde neben Alizarin ein Isopurpurin erhalten, welches von ersterem getrennt, die Eigenschaften des Flavopurpurins zeigte.

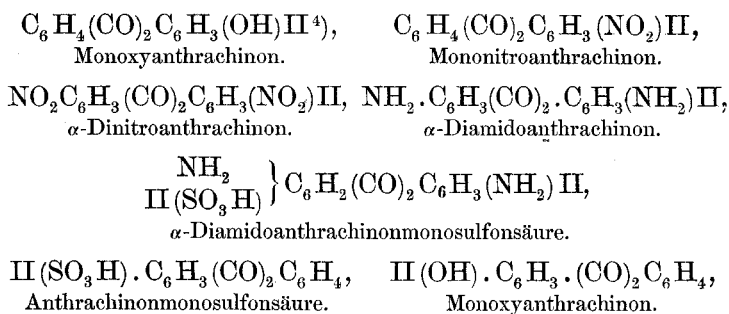
Aus den vorstehenden Untersuchungen folgt, dass das  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon sich gegen rauchende Schwefelsäure, bezüglich des Eintrittes eines Sulfonradicales genau so wie Anthrachinon verhält, demnach wenigstens ein Amidradical im  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon eine andere Stellung haben muss, als ein Hydroxyl im Alizarin. Wenn also aus  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon durch Einwirkung schmelzender Alkalien sich Alizarin bildet, was durch die Versuche von R. Böttger und Th. Petersen erwiesen ist, und was ich bestätigen kann, so muss diese Reaction mit einer Umlagerung verknüpft sein; darin liegt ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, dass aus den bei Schmelzprocessen mit Alkalien sich bildenden Produkten absolut nicht unter allen Verhältnissen ein Schluss auf die Stellung der Radicale im ursprünglichen Körper gezogen werden darf.

Aus dem  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon lässt sich auf zweifache Weise Alizarin erzeugen: 1) durch directes Schmelzen desselben mit Alkalien, 2) aus der  $\alpha$ -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure. Die aus der letzteren gewinnbare Anthrachinonmonosulfonsäure ist mit der bisher aus Anthrachinon direct erzeugten identisch und giebt, wie diese, beim Schmelzen Monoxyanthrachinon. Aus diesen Reactionen kann gefolgert werden, dass keines der im  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon enthaltenen Amidradicale dem Hydroxyl des Oxyanthrachinons entspricht. Aus dem  $\alpha$ -Diamid entsteht aber durch Oxydation in alkalischer Schmelze Alizarin, und wenn bei diesem Vorgange auch eine Umlagerung stattfindet, so kann sich dieselbe, in Folge der bisher bekannt gewordenen Thatsache, dass in der Schmelze stets nur ein Wasserstoff direct durch Hydroxyl ersetzt wird, nur auf ein Amidradical, nicht auf beide beziehen; daraus folgt aber, dass das eine Amid einem Hydroxyl des Alizarins entsprechend sein müsse.

R. Böttger und Th. Petersen haben aus Mononitro-

anthrachinon durch Schmelzen Alizarin erzeugt<sup>1)</sup>, es gelang ihnen, aus dem Monamidoanthrachinon, welches durch Reduction der erstgenannten Verbindung erhalten worden ist, eine Diazoverbindung darzustellen, die mit Wasser Monoxyanthrachinon lieferte.<sup>2)</sup> Aus Mononitroanthrachinon entsteht leicht  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon, aus diesem  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon<sup>3)</sup>. Diese Reactionen führen zu dem Schluss, dass das Nitroylradical des Mononitrosubstitutionsproductes dem Hydroxyl des Monoxyanthrachinons, folglich auch ein Amidradical im  $\alpha$ -Diamid demselben Hydroxyl entspricht.

Der Widerspruch in beiden Schlüssen ist nur scheinbar, beide Reactionen sind erklärlich, und sowohl das  $\text{SO}_3\text{H}$  der  $\alpha$ -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure, als das eine Amid des  $\alpha$ -Diamidoanthrachinons entsprechen dem Hydroxyl des Monoxyanthrachinons, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Brünn, Laboratorium der k. k. höheren Staatsgewerbeschule, im Februar 1879.

1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 147.

2) Daselbst.

3) Daselbst.

4) Die Bezeichnung ist wie früher, dies. Journ. [2] **18**, 189, gewählt.