

auf Engelhardt und Latschinoff's Veranlassung über denselben Gegenstand gearbeitet, und er glaubt die dritte Modifikation beobachtet zu haben. Ich kann diese Angabe natürlich nicht bestreiten, und es ist sogar möglich, daß ich selbst diese Modifikation unter den Händen hatte. Da nämlich die Metasäure sich beim Erhitzen in Parasäure umwandelt, so ist es denkbar, daß die dritte Modifikation beim Schmelzen mit Kali zunächst in Metasäure übergeht, um erst nachher weitere Zersetzung zu erleiden; ein sicherer Nachweis der Existenz jener dritten Modifikation scheint mir indess in den von Solommanoff bis jetzt veröffentlichten Beobachtungen nicht enthalten zu sein. Daß ich selbst, nachdem Andere von dieser dritten Modifikation der Phenolsulfosäure Besitz ergriffen haben, über diesen Gegenstand nicht weiter arbeiten werde, versteht sich von selbst; aber es will mir scheinen, als hätten die HH. Engelhardt, Latschinoff und Solommanoff der Wissenschaft gegenüber die Verpflichtung übernommen, die Existenz und Bildung dieser dritten Modifikation endgültig festzustellen.

Auch über die Nitrophenolsulfosäure habe ich einige ergänzende Versuche anstellen zu müssen geglaubt. Man erinnert sich, daß ich diese Säure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die flüchtige Modifikation des Nitrophenols bereitet hatte. Später wurde eine Säure von derselben Zusammensetzung von Kolbe und Gauhe auf umgekehrtem Wege erhalten, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolsulfosäure, und zwar Parasäure. Ob diese beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Säuren identisch oder nur isomer sind, kann aus den veröffentlichten Beobachtungen nicht hergeleitet werden, da zufällig von beiden Seiten Salze mit verschiedenen Basen dargestellt oder wenigstens beschrieben worden sind. Einzelne der von Kolbe und Gauhe veröffentlichten Angaben stimmten mit meinen Beobachtungen nicht vollständig überein; die Identität beider Säuren schien mir indess, vom theoretischen Gesichtspunkt aus, höchst wahrscheinlich. Ich habe daher die Säure nach beiden Methoden nochmals dargestellt und die Ueberzeugung gewonnen, daß nach beiden Methoden genau dieselbe Nitrophenolsulfosäure erhalten wird.

116. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber künstliches Alizarin.

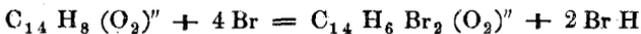
Nachdem der Inhalt unseres französischen Patents in die Oeffentlichkeit gedrungen ist, glauben wir nicht mehr zögern zu dürfen, der Chemischen Gesellschaft unser Verfahren, Alizarin aus Anthracen zu gewinnen, mitzutheilen und dadurch unsere kurze Notiz vom 11. Januar d. J. zu ergänzen. Wir werden dasselbe im Folgenden nur in

allgemeinen Zügen darlegen, indem wir die experimentellen Details und die Analysen für eine in Kürze erscheinende ausführliche Abhandlung über Anthracen und Alizarin reserviren.

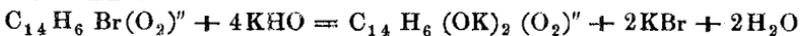
Durch die Reduction des Alizarins zu Anthracen und die theoretische Ansicht, daß das erstere eine Chinonsäure, wie Chloranilsäure und Chlornaphtalinsäure sei, hatte die Aufgabe, Alizarin künstlich darzustellen, eine ganz bestimmte Form erhalten und konnte mit größerer Aussicht auf Erfolg als früher in Angriff genommen werden. Wie ein Blick auf folgende Formeln



zeigt, handelte es sich darum, in das Anthracen, an Stelle zweier Wasserstoffatome, die für die Chinone charakteristische Gruppe $(\text{O}_2)''$ einzuführen und noch zwei andere Atome Wasserstoff durch zwei Hydroxyle zu ersetzen. Anderson hat durch Oxydation mit Salpetersäure aus Anthracen eine von ihm Oxanthracen genannte Verbindung erhalten, die unserer Ansicht nach, wie schon früher mitgeteilt, als das Chinon des Anthracens (Anthrachinon) $\text{C}_{14} \text{H}_8 (\text{O}_2)''$ anzusehen ist. Dasselbe entsteht auch durch andere Oxydationsmittel, wie chromsaures Kali und Schwefelsäure oder Essigsäure. Wir suchten nun in dieses Anthrachinon zwei Atome Chlor oder Brom einzuführen, um so zu den beiden noch fehlenden Hydroxylgruppen zu gelangen. Chlor wirkt nur sehr schwierig auf dasselbe ein; durch Brom aber gelingt die Substitution beim Erwärmen auf 100° . Erhitzt man Anthrachinon mit vier Atomen Brom in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbade, so verwandelt es sich in Bibromanthrachinon, während gleichzeitig Bromwasserstoff frei wird, der beim Öffnen der Röhre entweicht

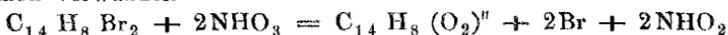


Das Bibromanthrachinon, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol oder durch Sublimation in hellgelben Nadeln erhalten wird, zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus. Beim Erhitzen mit ganz concentrirter Kalilauge tritt erst bei ungefähr 170° Einwirkung ein, wobei die Masse eine dunkelblaue Farbe annimmt. Dieselbe löst sich alsdann in Wasser mit der bekannten schönen violetten Färbung des alizarinsauren Kalis. Auf Zusatz einer Säure wird aus dieser Lösung das Alizarin in rothbraunen Flocken gefällt. Folgende Gleichung veranschaulicht die Entstehung des Kalisalzes von Alizarin aus Bibromanthrachinon.

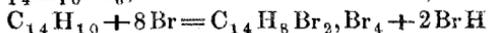


Nachdem es uns gelungen war nach der oben beschriebenen Methode Bibromanthrachinon zu erhalten und in Alizarin überzuführen, fanden wir noch einen zweiten Weg, das erstere darzustellen.

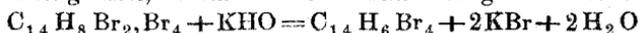
Wie wir schon früher mitgetheilt haben, wird Bibromanthracen durch Erhitzen mit Salpetersäure nach folgender Gleichung in Anthrachinon verwandelt



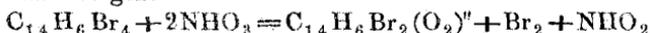
Wir vermutheten daher, daß man aus dem Tetrabromanthracen auf dieselbe Weise Bibromanthrachinon erhalten würde. Als Tetrabromanthracen $C_{14}H_6Br_4$ muß die von Anderson als $C_{14}H_8Br_4$ beschriebene Verbindung angesehen werden, wie auf das Bestimmteste aus unseren Analysen hervorgeht. Man erhält dasselbe auf einem indirecten Weg aus Anthracen, indem man zuerst nach Anderson's Angaben Brom in Dampfform und in der Kälte auf Anthracen einwirken läßt, bis kein Brom mehr aufgenommen wird. Es wird hierbei Bibromanthracentetrabromid $C_{14}H_8Br_2, Br_4$ und nicht Anthracenhexabromid $C_{14}H_{10}Br_6$, wie Anderson annahm, erhalten



Diese Verbindung, die durch gleichzeitige Substitution und Addition entsteht, wird durch alkoholische Kalilauge auf den Anthracentypus zurückgeführt, indem Tetrabromanthracen gebildet wird



Durch Oxydation mit Salpetersäure wird, wie wir vermutheten, dieses Tetrabromanthracen in Bibromanthrachinon verwandelt, welches wie das aus dem Anthrachinon dargestellte durch Erhitzen mit Kali in Alizarin übergeht



Wir haben dieselbe Reaction auch mit Chlor verwirklicht, indem wir Letzteres bei 150^0 auf Anthracen einwirken ließen und die gebildete Verbindung mit alkoholischer Kalilauge behandelten. Wir bekamen so Tetrachloranthracen, aus dem mit Salpetersäure zuerst Dichloranthrachinon und dann aus diesem durch Erhitzen mit Kali Alizarin erhalten wurde. Im Allgemeinen verliefen aber die Reactionen mit Chlor weniger gut wie mit Brom.

Schon in unserer ersten Notiz haben wir darauf hingewiesen, daß wir keine Verschiedenheiten zwischen natürlichem und künstlichem Alizarin aufgefunden haben, daß die so sehr charakteristischen Färbungen, die durch beide auf mit Thonerde und Eisen gebeitzter Baumwolle entstehen, vollkommen identisch sind. Wir glauben es daher mit ein und demselben chemischem Individuum und nicht mit isomeren Verbindungen zu thun zu haben, von denen eine außerordentlich große Zahl lenkbar ist und wovon in der Chrysothansäure, wie wir nachgewiesen, schon ein Beispiel vorliegt.

Zum Schluß wollen wir noch darauf hinweisen, daß unsere Darstellung des Alizarins das erste Beispiel der künstlichen Bildung eines im Pflanzenreich vorkommenden Farbstoffs ist.