



Zum Schluss sei noch bemerkt, dass schon seit längerer Zeit Bauer und ich mit einer eingehenderen Untersuchung über die Pimelinsäure und anderer Abkömmlinge des Camphers beschäftigt sind, welche, wie wir glauben, die hier angedeutete Ansicht bestätigen wird.

Wien, den 24. Mai 1870.

156. V. Wartha: **Mittheilungen aus dem techn. Laboratorium des k. ung Polytechnikums in Ofen.**

(Eingegangen am 27. Mai.)

I. Beiträge zur Kenntniss der Anthracen-Farbstoffe.

Die HH. Gräbe und Liebermann erwähnen in ihrer Abhandlung „Ueber Anthracen und Alizarin“\*), dass das Anthrachinon der Einwirkung von Oxydationsmitteln mit ungeheurer Energie widersteht; dass selbst alkoholische Kalilauge in zugeschmolzenem Glasrohr bei 200<sup>o</sup> nicht auf dasselbe einwirkt, und auch schmelzendes Kali keine Veränderung hervorbringt. Ich kann nur mittheilen, dass es mir gelungen ist, das Anthrachinon trotz seiner auffallenden Beständigkeit direct zu oxydiren, und will die hierauf bezüglichen Versuche kurz beschreiben.

Erhitzt man eine absolut alkoholische Lösung von reinem, mittelst Chromsäure erhaltenem, wiederholt sublimirtem, fast farblosem Anthrachinon mit festem Aetzkali in einem Probirrohr zum Kochen, so bemerkt man bald, dass die Lösung gelb wird und zwei Schichten bildet: eine untere, bestehend aus geschmolzenem Aetzkali, und eine obere, alkoholische Anthrachinonlösung. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die obere Lösung immer dunkler, schliesslich wird dieselbe, wenn nur noch wenig Alkohol vorhanden ist, ganz braunschwarz, und nun mischen sich die zwei Flüssigkeiten unter starker Gasentwicklung, die Masse wird schön grün, dann dunkelblau, und bei weiterem Erhitzen tritt endlich die charakteristische violette Farbe des Alizarinkalis auf. Nun lässt man erkalten, löst in Wasser, fällt die purpur-

\*) Ann. chem. pharm. VII. Suppl. Bd. 3. 286.

violette Lösung mit Schwefelsäure, extrahirt mit Aether, und kann nun aus der ätherischen Lösung mit wässrigem Kali das Alizarin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften abscheiden. Doch wird bei dieser Operation bei weitem der grössere Theil des Antrachinons nicht angegriffen; man kann dasselbe nur durch wiederholtes Schmelzen mit neuen Kali- und Alkohol-Mengen in Farbstoff umwandeln. Der Vorgang ist hier derselbe, wie bei der Darstellung der sogenannten Chinonsäure von Schoonbroodt\*), welcher beobachtet hat, dass diese Verbindung durch Erhitzen des Chinons mit Aetzkali unter Wasserstoffentwicklung entsteht. Dieser Körper hat die Zusammensetzung  $C_6H_2(OH)_2O_2$ ; also Bioxychinon. Setzt man der alkoholischen Antrachinon-Lösung etwas Zinnchlorür hinzu und erhitzt auf gleiche Weise mit festem Kali bis zum Schmelzen, so beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung. Ist Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden, so wird die untere geschmolzene Kalischicht viel früher grün, als beim Schmelzen ohne Zinnchlorür; die obere, alkoholische Flüssigkeit aber wird nach kurzer Zeit feurig blutroth, und bedeckt sich beim Erkalten und Offenstehenlassen oder beim Durchleiten eines Luftstromes mit einer braunschwarzen Haut, die durch Sebütteln der Flüssigkeit entfernt, sich immer so lange von Neuem bildet, als die Lösung noch jene intensiv rothe Farbe zeigt. Der abgeschiedene braunschwarze Niederschlag, abfiltrirt und gewaschen, wird durch festes Kali allein theilweise zu Alizarin oxydirt. Mit der näheren Untersuchung der dabei gebildeten Körper bin ich gegenwärtig beschäftigt. Lässt man die erwähnte blutrothe Kalilösung nicht erkalten, sondern erhitzt bis zum Schmelzen, so wird die ganze Masse grün, dann blau, schliesslich violett. Hat man Ueberschuss von Zinnchlorür zugesetzt, so bildet sich weniger, und manchmal gar kein Alizarin; in geringer Menge jedoch beigemischt, steigert Zinnchlorür die Ausbeute an Farbstoff. Die erwähnten Operationen indessen lassen sich mit nur kleinen Portionen sicher ausführen; arbeitet man mit grössern Mengen, so erhält man häufig nur braune oder rothbraune huminartige Substanzen, aber keinen, oder sehr wenig Farbstoff. Weit ergiebiger lässt sich die direkte Oxydation des Antrachinons so ausführen, dass man dasselbe wohl gemengt mit ungefähr dem doppelten Gewichte Natrium-Aethylat in schmelzendes Kali einträgt. Nach dem Zusatz der einzelnen Portionen dieses Gemenges findet starkes Aufschäumen statt, die Masse wird braunschwarz, später fast ganz schwarz. Man trägt nun unter fortwährendem Umrühren so lange ein, bis das Product ganz dick wird und am Rande der Porzellanschale die Schmelze in dünnen Partien schwarzviolett erscheint. Nach ungefähr viertelstündigem Schmelzen lässt man erkalten, fällt die braunviolette Lösung mit Schwefelsäure, und erhält so den un-

\*) Jahressb. 1861. 386.

reinen Farbstoff in Form brauner Flocken, welchem noch unzersetztes Antrachinon, sowie bei der Oxydation gebildete humusartige Körper beigemischt sind. Man schüttelt nun mit Aether, welcher nur Alizarin und etwas Anthrachinon aufnimmt, entzieht der aetherischen Lösung den reinen Farbstoff mit Natronlauge, und wiederholt mit derselben Portion Aether die angegebenen Operationen, so lange derselbe noch Farbstoff aufnimmt. Nun vereinigt man die Farbstofflösungen, fällt mit Schwefelsäure, filtrirt, wäscht und sublimirt nach dem Trocknen.

Die geringe Menge des dem Alizarin noch anhängenden Antrachinons lässt sich leicht durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade bis auf 180—200° sicher und vollständig entfernen; erst über diese Temperatur hinaus und bis gegen 300° sublimirt das Alizarin in den charakteristischen orangeröthen federartigen Nadeln. Ich verglich nun dieses Produkt der direkten Oxydation des Antrachinons mit reinem Pflanzen-Alizarin und dem sublimirten Präparate der HH. Meister, Lucius & Comp. in Höchst und konnte die vollständige Identität jener drei Präparate konstatiren. Da ich mir größere Quantitäten reines Pflanzen-Alizarin darstellen wollte, schlug ich ein Verfahren ein, das ich seiner ungemeinen Einfachheit wegen kurz anführen will.

Türkischroth gefärbte Baumwollstoffe werden am Besten mit einem Gemenge von Alkohol und starker Salzsäure im Wasserbad ausgezogen, die Lösung mit Kali gefällt, der prächtig purpurviolette Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure zersetzt; die so erhaltene orangegelbe Masse gewaschen und nach dem Trocknen sublimirt. Man erhält so in einer halben Stunde größere Mengen vom reinsten Alizarin. Auch kann man die gefärbten Stoffe nur kurze Zeit (2—3 Minuten) mit concentrirter Schwefelsäure behandeln, und dann die blutrothe Lösung mit Wasser fällen, um den Farbstoff zu erhalten, dem aber hartnäckig eine fettige Substanz, von der Beize herrührend, anhängt, die sich nur durch Behandeln mit Kali, abermaliges Zersetzen und nachheriges Sublimiren vollständig entfernen lässt.

Behandelt man mit Krapp gefärbte Stoffe mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich ein wolliger, holzgelber Niederschlag ab, der sich, gut gewaschen, ganz ausgezeichnet zum Färben gebeizter Stoffe verwenden lässt. Vielleicht könnte man dieses höchst einfache Verfahren im Grossen anwenden, um auf diese Weise aus alten, unbrauchbaren Stoffen ein ziemlich concentrirtes Farbmateriale in aussergewöhnlich reinem Zustand zu erhalten.

In ganz frisch bereiteter, absolut kohlenstofffreier Natronlauge löst sich das Pflanzen-Alizarin und mein direktes Oxydationsproduct mit prächtig rein indigoblauer Farbe; die Lösung in einem Uhrglas auf weisser Unterlage betrachtet zeigt eine eigenthümlich rasche Ver-

änderung; dieselbe wird an den Rändern sehr schnell violett, nach einigen Augenblicken schon zeigen sich carminviolette Flecken, welche dann rasch durch die ganze Flüssigkeit zunehmen und schon nach wenigen Minuten ist die Lösung rein carminroth, welche Farbe nach längere Zeit ansteht. Das Höchster Product zeigte gleich im ersten Moment der Lösung schon einen violetten Ton und wurde dann gleichfalls rasch carminroth; im nicht sublimirten Zustande löst sich dieses Präparat mit stark rothvioletter Farbe, welche beim Stehen über Nacht im offenen Uhrglase in einen gelbbraunen Ton übergeht.

Schliesslich noch einige Worte über Anthracen selbst. Nach Fritzsche's Angabe soll das aus einer im Sonnenlicht gebleichten Benzollösung abgeschiedene Anthracen prachtvolle violettblaue Fluorescenz zeigen; ich konnte das Entstehen dieser Krystalle ganz ausgezeichnet beobachten, als ich Anthracen mit geschmolzenem Schwefel behandelte, wobei Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen.\*) Bei dieser Operation sublimirte nur ein Theil des überschüssigen Anthracens in schönen Krystallen, welche nun jene violettblaue Fluorescenz zeigten, während dasselbe Anthracen ohne Behandlung mit Schwefel wiederholt umkrystallisirt, dann im luftleeren Raume sublimirt, schneeweisse oder ganz farblose Krystalle lieferte, die absolut nichts von jener schönen Fluorescenz zeigten, und nur an einigen Krystallblättchen konnte man an den Kanten bei günstiger Beleuchtung den bekannten grünen Reflex beobachten. Die Sublimation im luftleeren Raume kann ich überhaupt nicht genug anempfehlen, besonders für grössere Mengen von Alizarin; ein weites Rohr, dessen hinterer Theil mit der zu sublimirenden Substanz gefüllt ist, liegt von heissem Sand umgeben und ist mit einer Sprengel'schen Quecksilberpumpe oder Bunsen'schen Wasserpumpe in Verbindung gesetzt. Es geht nun so die Sublimation ganz ausgezeichnet vor sich; ich erhielt reines Alizarin in 3–4" dicken Rinden mit schön facetirter Oberfläche und dunkelfeuerrother Farbe; bei langsamem, vorsichtigem Erhitzen bilden sich manchmal halbzolllange, ziemlich dicke, stänglige Nadeln von derselben dunklen Farbe, die zerrieben ein orange gelbes Pulver liefern.

## II. Ueber Reindarstellung des Anthracens (von A. Schuller).

Hat man grössere Quantitäten von rohem, noch mit öligen Substanzen verunreinigtem Anthracen zu reinigen, so lässt sich dies durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol (seiner relativ geringen Löslichkeit wegen) nur mit grossem Zeit- und Mühe-Verlust ausführen. Auch Sublimation jener unreinen Masse ist bei grösserer Quantität nur schwer auszuführen; am besten gelingt die Reinigung durch fol-

\*) Mit der Untersuchung der dabei entstehenden Schwefelverbindungen ist gegenwärtig mein Assistent, Hr. A. Schuller, beschäftigt.

gende Operation: In einer geräumigen Retorte wird Anthracen vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt, die Retorte mit einer grossen tubulirten Glasglocke oder einem ähnlichen irdenen Gefässe, dessen Bodenöffnung mit einem feinen Drathgitter geschlossen ist, in Verbindung gesetzt. Nun bläst man mittelst eines starken Blasebalges einen kräftigen Luftstrom in die Retorte und treibt auf diese Weise das Anthracen in ganz erstaunlich kurzer Zeit fast vollständig rein und trocken ab. Es verdichtet sich in der Glocke als schwachgelbliche, schneeartige Masse; dieselbe Menge Anthracen, zu deren Reinigung durch Umkrystallisiren oder Sublimiren auf gewöhnliche Weise einige Tage erforderlich sind, erhält man nach dem eben mitgetheilten Verfahren in eben so viel Stunden; dabei bekommt man das Anthracen in einer ganz pulverigen Form, in der es besonders leicht Oxydationsmitteln zugänglich ist. Auch Antrachinon, aus rohem Anthracen dargestellt, kann man auf diese Weise als hellgelbes, den Schwefelblumen ähnliches Pulver erhalten; nur verstopft Antrachinon den Hals der Retorte leichter als Anthracen, was durch entsprechende Vorsichtsmaassregeln zu beseitigen ist.

Ofen, den 24. Mai 1870.

### 157. F. Melms: Ueber das Azotoluol und einige seiner Abkömmlinge.

(Aus dem Berl. Univers. Laboratorium, LII. Eingegangen am 29. Mai.)

Die dem Azobenzol und seinen Derivaten in der Toluyldreihe entsprechenden Körper sind bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, die Kenntniss derselben ist gleichwohl sehr fragmentarisch geblieben, und ich habe deshalb neue Versuche über diese Verbindungen angestellt, deren Ergebniss ich der Gesellschaft vorzulegen mir erlaube.

Ausgangspunkt der Arbeit war ein schön krystallisirtes Nitrotoluol, welches im Zustande nahezu vollendeter Reinheit aus der Fabrik der HH. Martius und Mendelsohn bezogen wurde.

#### 1. Azotoluol.

Werigo und Jaworsky erhielten das Azotoluol durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des Nitrotoluols unter zeitweisem Zusatz von Essigsäure. Die rothe Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aether ausgezogen, und die nach Verdunsten desselben erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Jaworsky erwähnt dabei der geringen Ausbeute an Azotoluol, welche sich leicht durch die Anwendung eines sehr unreinen Nitrotoluols erklärt.