

Thein, bleibt farblos.

Veratrin, röthlich braun.

Atropin, missfarben gelblich braun.

Solanin, anfangs gelb, schliesslich bräunlich.

Emetin, braun.

Colchicin, zuerst grün, dann schmutzig braun.

Anilin, erst nach längerer Einwirkung von den Rändern aus blau.

Coniin, hellgelb.

Piperin, färbt die Schwefelsäure blutroth und wird durch Ceroxyd dunkelbraun, fast schwarz.

Die weiteren Resultate der fortgesetzten diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen werden später mitgetheilt werden. —

177. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Anthrachinon.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann.)

In der Sitzung vom 11. April 1870 haben wir gelegentlich eines Vortrages über Fabrication von künstlichem Alizarin, und zwar nur mündlich erwähnt, dass Anthrachinon, obwohl sehr indifferent gegen Kali, dennoch bei längerem Schmelzen damit auf 250^o angegriffen würde. Wir haben damals keine näheren Angaben gemacht, weil wir uns vorgesetzt hatten, diese Reaction genauer zu studiren. Da nun aber, wie u. A. die Abhandlung von Wartha (d. Ber. III. 545) zeigt, sich Andere nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich mit der von uns begonnenen und noch nicht völlig abgeschlossenen Arbeit beschäftigen, so sehen wir uns zur kurzen Mittheilung der folgenden Beobachtungen gezwungen, deren weitere Ausarbeitung wir uns vorbehalten.

Erhitzt mau Anthrachinon und Kali in einer Silberschale auf 250^o, so wird die Masse bald blau, als ob sie Alizarin enthielte, fügt man aber Wasser zu dieser Schmelze hinzu, so entfärbt sich die Lösung, und man erhält fast nur Anthrachinon, welches sich in Flocken abscheidet. Bei lange fortgesetzter Einwirkung wird das Chinon stärker angegriffen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich alsdann das unzersetzte Anthrachinon ab, auf Zusatz von Säure zur filtrirten Lösung zeigt sich ein reichlicher farbloser Niederschlag, der mit Wasserdämpfen übergeht, und nur eine Spur eines bräunlichen Farbstoffs (Alizarin?) hinterlässt. Die im Verhältniss zum zersetzten Anthrachinon in sehr bedeutender Menge abgeschiedene Säure ist Benzoesäure, deren Bildung als einziges Spaltungsproduct des Anthrachinons darum interessant ist, weil sie es sehr wahrscheinlich macht, dass das Molecül des Anthrachinons in dieselben gleichen Hälften zerfällt, aus denen das Anthracen bei seiner Synthese aus Benzylchlorid entsteht.

Wenn man die Temperatur der Anthrachinon-Kalischmelze steigen lässt, so beobachtet man einen Moment, in welchem sich dieselbe mit einer grünschillernden Haut bedeckt. Giesst man um diese Zeit die Schmelze in Wasser, so färbt sich dasselbe prachtvoll kirschroth. Man filtrirt schnell und bemerkt nun, dass das rothe Filtrat sich sehr schnell unter Abscheidung weisser Flocken entfärbt. Lässt man die rothe alkalische Lösung in Säure tropfen, so erhält man einen citronengelben amorphen Niederschlag, der sich bald an der Luft verändert und weiss wird. Der entstehende weisse Körper giebt mit wässrigem Kali keine rothe Färbung mehr, und ist in diesem Reagens unlöslich. Er ist Anthrachinon.

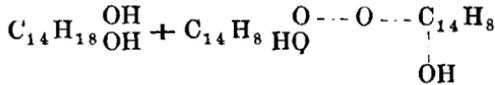
Man muss sich vor einem stärkeren Erhitzen der Kalischmelze hüten, da sonst heftige Wasserstoffentwicklung eintritt, mit der zugleich das Anthrachinon weiter zersetzt wird; dieses Endproduct haben wir noch nicht genauer untersucht.

Man kann die gelbe, in Alkalien mit rother Farbe lösliche Verbindung noch auf eine andere Art erhalten, nach welcher die Darstellung ohne alle Schwierigkeiten ist, und welche zugleich die Natur der Substanz aufklärt. Uebergiesst man ein Gemisch von Anthrachinon und Zinkstaub mit wässrigem Kali, so wird die Lösung schon in der Kälte roth.

Böttger hat diese Reaction schon früher beobachtet, ohne eine Erklärung dafür zu geben. Man vollendet die Einwirkung, indem man einige Minuten auf 100° erwärmt, wobei das Anthrachinon quantitativ umgewandelt wird. Da wo die Luft Zutritt hat, wird entweder Anthrachinon oder ein grüner intermediärer Körper abgeschieden. Man filtrirt und fällt bei Abschluss der Luft mit Säure. Der gelbe Niederschlag wird im Kohlensäurestrom auf ein Filter gebracht, das sich im Plantamour'schen Trichter befindet, und in demselben Gase getrocknet. Er löst sich sehr schwer in Schwefelkohlenstoff; von Alkohol und Aether wird er zwar mit gelber Farbe von prachtvoll grüner Fluorescenz gelöst, der grösste Theil aber dabei, wenn die Luft nicht abgehalten wurde, in Anthrachinon verwandelt. Aus heisser Carbonsäure erhält man ihn in kleinen gelben Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn violett, doch geht diese Färbung fast momentan in die gewöhnliche gelbe, von Anthrochinon in Schwefelsäure, über.

Wir haben auf die chinonartige Natur des Anthrachinons bisher nur aus seiner Zusammensetzung und directen Bildung aus Anthracen bei der Oxydation, aus seinem Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid und aus der Thatsache geschlossen, dass dasselbe durch Einführung zweier Hydroxyle Alizarin liefert, welches unbedingt als ein Chinon anzusehen ist. Der Nachweis, dass ein Anthrahydrochinon existire, zu welchem das Anthrachinon in demselben Verhältniss stehe, wie das gewöhnliche Chinon zum Hydrochinon, war uns bisher nicht gelungen;

wir erklärten unsere vergeblichen Versuche in dieser Richtung mit einer leichten Rückbildung von Anthrachinon, wofür das Verhalten des reducirten Alizarins (des Tetraoxyanthracens) sprach, da dieses an der Luft sehr bald wieder in Alizarin übergeht*). Die oben beschriebene Verbindung füllt diese Lücke aus, da sie nichts anderes als Anthrahydrochinon oder Anthrachinonhydron oder wahrscheinlich ein Gemenge beider



ist. Es ist möglich, dass die gelbe Farbe des Reductionsproducts und die rothe seiner kalischen Lösung von Anthrachinhydron herrührt, und dass das Anthrahydrochinon selbst farblos ist. Uebergießt man das trockne Reductionsproduct mit starkem Kali, so wird die Oberfläche für eine kurze Zeit prachtvoll dunkelgrün, wahrscheinlich von Anthrachinonhydron. Das Anthrahydrochinon absorbiert in alkalischer Lösung Sauerstoff; es reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit, wobei aber das gleichzeitig abgeschiedene Anthrachinon die Reduction undeutlich macht.

Die Entstehung der Substanz beim Schmelzen mit Kali erklärt sich leicht daraus, dass der in der Schmelze entwickelte Wasserstoff zur Reduction benutzt wird. Sie kann, obwohl schwierig in geringer Menge auch erhalten werden, indem man Anthrachinon mit Alkohol, Natriumamalgam und etwas Kali kocht.

Die angegebene Reductionsmethode scheint für die Darstellung von Hydrochinonen aus den Chinonen von hohem Atomgewicht allgemein anwendbar zu sein. Aus Bibromanthrachinon erhält man die Hydroverbindung nach dem Fällen mit Salzsäure in grünen Flocken. Das rothe Chrysochinon wird zu einer durch Säure farblos gefällten Verbindung reducirt, welche nicht ganz so luftempfindlich ist, wie die analoge des Anthracens, aber allmählig wieder in Chrysochinon übergeht. Sie löst sich mit schmutzig grüngelber Farbe in Schwefelsäure, die beim Schütteln mit Luft in einiger Zeit in die prachtvoll königsblaue übergeht, welche der Lösung von Chrysochinon in Schwefelsäure eigen ist.

178. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Alizarin und Purpurin.

(Vorgetragen von Hrn. Liebermann.)

Wir haben gefunden, dass man die Anthrachinonbisulfosäure aus Anthracen ohne Oxydation, durch directe Einwirkung eines Ge-

*) Wendet man zur Reduction von Alizarin Zinkstaub und Kali statt Natriumamalgam an, so erhält man eine gelbe Lösung, die mit Luft geschüttelt nur allmählig in die violette des alizarinsäuren Kalis übergeht.