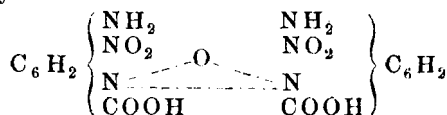
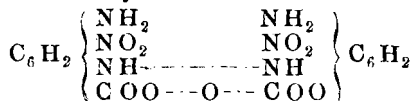


Verlust von Stickstoff entstehende Verbindung  $C_{14}H_{10}N_6O_9$ , entweder als eine Azoxyssäure



oder als Anhydrid einer Hydrazosäure



betrachten. Ihr Verhalten gegen Ammoniak und Säuren, welches das einer Säure ist, spricht mehr für die erste Auffassung. Vielleicht verbreiten auch hierüber weitere Versuche Licht.

Königsberg den 12. März 1871.

## 72. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

(Eingegangen am 13. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Das Anthrachinon nitriert sich bekanntlich nicht beim Behandeln mit Salpetersäure, wohl aber wird bei der Oxydation des Anthracens mit Salpetersäure neben Anthrachinon ein dinitriertes Anthrachinon erhalten, Anderson's Binitrooxanthracen, Fritsche's Oxybinitrophenen, welches mit Anthracen violette schiefrhombische Blätter bildet, sich überhaupt mit vielen Kohlenwasserstoffen zu charakteristischen Verbindungen vereinigt, daher auch den Namen „Reactif“ erhalten hat.

1. So indifferent sich das Anthrachinon gegen Salpetersäure allein zeigt, ebenso leicht wird es durch ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure nitriert, was schon Fritsche bekannt war und kürzlich Liebermann\*) bestätigte, auch der eine von uns schon vor einiger Zeit\*\*) angegeben hat. Der hierbei erhaltene Körper, welcher nach unseren neuerdings ausgeführten Analysen sich wirklich als ein Dinitroanthrachinon erwiesen hat, fällt aus seiner salpeterschwefelsauren Auflösung durch Eingiessen in Wasser in gelblichweissen Flocken aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer, noch schwerer in Aether löslich sind und aus diesen Lösungsmitteln in kleinen monoklinoëdrischen, körnigen, beinahe farblosen Kryställchen erhalten werden können. Bei etwa  $252^{\circ}$  backt es zu einer braunen Masse zusammen, woraus in höherer Temperatur allmählig, aber unter theilweiser Verkohlung des Rückstandes gelbe

\*) Diese Berichte III. 905.

\*\*) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868/69, 78.

bis bräunliche, nadelförmige, oft kreuzförmig oder schwalbenschwanzartig verwachsene, auch wohl sägenförmig aneinandergereihte Krystalle von ähnlichen Formen wie die aus Lösungsmitteln erhaltenen sublimiren. Mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen bildet dieser Körper, wie schon Fritsche angiebt, krystallisirte Verbindungen, welche wir indessen nicht näher untersuchten, da Fritsche sich die Bearbeitung dieses Gegenstandes vorbehielt. Auch wir haben eine ähnlich ausgezeichnete violette Verbindung, wie solche das Reactif mit Anthracen liefert, in diesem Falle nicht beobachtet.

Dieses Dinitroanthrachinon, welches beim Behandeln mit schmelzendem Aetzkali reichliche Mengen von Alizarin liefert, die beiden Nitrogruppen also offenbar in der Stellung der beiden Hydroxyle des Alizarins enthält, diente uns zur Gewinnung mehrerer bemerkenswerther neuer Abkömmlinge.

2. Dass dieser Nitrokörper mit Zink und Essigsäure eine rothe Lösung giebt, war schon Fritsche bekannt. Wir wandten zum Reduciren der Nitrogruppen zwei Reagentien an, welche wir überhaupt für ähnliche Fälle besonders empfehlen, nämlich eine kalische Zinnoxydullösung und eine Auflösung von krystallisirtem Natriumsulfhydrat, letztere dem zu gleichen Zwecken gebrachten Ammoniumsulfhydrat häufig vorzuziehen. Mit Hülfe dieser oder auch anderer Reductionsmittel verwandelt sich unser Dinitroanthrachinon leicht in das entsprechende Diamidoanthrachinon, dessen der eine von uns als „Anthracenorange“ bereits Erwähnung gethan hat.\*) Zu seiner Darstellung bedient man sich am besten einer Auflösung von Natriumsulfhydrat. Beim Erwärmen damit entsteht zuerst eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit, aus welcher sich das neue Amid als lebhaft zinnoberrothes Pulver sehr bald ausscheidet. In Weingeist, Aether, Essigäther und anderen Lösungsmitteln ist es mit hyacinth- bis himbeerrother Farbe mehr oder weniger leicht auflöslich, kaum in Wasser, reichlich in Säuren, namentlich concentrirten; aus verdünnten Säurelösungen scheidet es sich allmählig wieder pulvrig ab, seine basischen Eigenschaften sind überhaupt nur schwach. Es schmilzt bei  $236^{\circ}$  zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit mit grünlichem Oberflächenreflex nach dem Erkalten; schon unter dieser Temperatur sublimirt es in prächtigen, granatrothen, oft federförmig vereinigten flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Auch aus Weingeist und Aether krystallisirt es in kleinen Nadeln. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als lange rechtwinklige, wahrscheinlich rhombische Prismen (die beiden vertikalen Pinakoide mit der Endfläche). Beim Schmelzen mit ätzendem Alkali entsteht reichlich Alizarin.

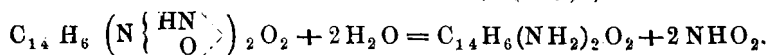
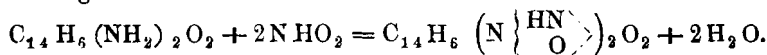
3. Es schien uns von Interesse, die Azotirung dieses Diamides

\*) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868/69, 78.

vorzunehmen. In saurer wässriger Lösung erschien solches wegen der geringen Auflöslichkeit des Amides in verdünnten Säuren unthunlich, auch eine concentrirte saure Lösung führte nicht zum Ziele, ebenso wenig eine alkoholische, in welcher sich zwar ein azotirter Abkömmling bildet, aber grösstentheils aufgelöst bleibt und durch längere Einwirkung der salpetrigen Säure unter Anthrachinonbildung zerlegt wird. In Anbetracht der schon von Griess\*) beobachteten ähnlichen Rückbildung von Benzol aus Salpetersäurediazobenzol in weingeistiger Lösung kann das nicht auffallen. Bei Anwendung von Aether oder Essigäther als Lösungsmittel haben wir dagegen einen eigenthümlichen Azokörper erhalten.

Leitet man einen Strom salpetriger Säure in die ätherische (oder essigätherische) Auflösung des Amides, so erfolgt alsbald die Ausscheidung eines zarten bräunlich-violetten, leicht veränderlichen und in etwas erhöhter Temperatur (68° beobachtet) unter starkem Aufblähen von voluminöser Kohle schwach verpuffenden Pulvers.

Analysen mehrerer Darstellungen entsprechen der Formel  $C_{14}H_8N_4O_4$ . In Weingeist und auffallender Weise schon in Wasser löst sich dieser Körper mit schön violetter Farbe, ist aber unlöslich in Aether. Wird seine violette wässrige (oder alkoholische) Auflösung gekocht oder längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, so fällt ohne merkliche Stickstoffentwicklung neben einem braunen Zersetzungsprodukt regenerirtes Diamid nieder. Wir glauben daher, unseren Körper als ein Dinitrosoamidoanthrachinon mit zweimal der einwerthigen Gruppe  $N \left\{ \begin{array}{l} H \\ NO \end{array} \right\}$  oder gemäss den Erfahrungen von Graebe und Ludwig bei gewissen Naphtolverbindungen als ein Dioximidoamidoanthrachinon mit zweimal der einwerthigen Gruppe  $N \left\{ \begin{array}{l} HN \\ O \end{array} \right\}$  ansprechen und den genannten Reaktionen folgenden Ausdruck geben zu müssen:



Den von Kekulé in seinem Lehrbuch bereits angeführten drei Fällen der Azotirung eines Diamides wäre demnach ein eigentümlicher vierter hinzuzufügen. Auch die Farbnatur würde sich bei dem neuen Derivate nach den Bemerkungen von Graebe und Liebermann\*\*) gut erklären; Stickstoff mit nicht zu vielem Sauerstoff und verhältnissmässig wenig Wasserstoff pflegt eben einen aromatischen Farbstoff zu veranlassen. Beim Behandeln mit Aetzkali erfolgt Alizarinbildung.

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 68.

\*\*) Diese Berichte I. 106.

Beim Einleiten eines kräftigen Stromes von salpetriger Säure in die essigätherische Auflösung des Diamides wurde einmal die Ausscheidung eines braunen harzigen, schon beim Reiben unter starker Stickgasentbindung, Aufblähung und Russbildung explodirenden, ebenfalls mit ätzendem Alkali Alizarin liefernden Körpers beobachtet. Er konnte nicht wieder erhalten werden, ist aber vielleicht Tetraazcanthracinonnitrit gewesen.

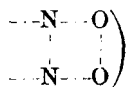
4. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten unseres Dinitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure, bei deren Einwirkung ein schöner, violetter Farbstoff in grosser Menge gebildet wird. Zur Darstellung desselben wird das Dinitroanthrachinon in einem Uebermass englischer Schwefelsäure (etwa 1 Th. in 18 Th.) aufgelöst und im Sandbade erwärmt. Bei ungefähr 200° beginnt eine mässige Entwicklung von schwefliger Säure, dabei wird die zuerst braungelbe Flüssigkeit tief braunroth. Bei heftiger werdender Reaction entfernt man eine Zeit lang die Wärmequelle, erwärmt darauf langsam weiter, bis die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen und die Entbindung von schwefliger Säure aufgehört hat. Die Masse wird sodann in kaltes Wasser geschüttet, die gefällten dunkel bräunlichrothen Flocken werden sehr gut ausgesüsst, wiederholt in verdünntem Alkali aufgelöst und durch Säure wieder gefällt, endlich aus weingeistiger Auflösung durch langsames Verdampfen wieder ausgebracht. Eine schwarze humöse Masse, sowie eine kleine Menge eines ähnlichen, aber mit noch mehr blauer Farbe und schwerer in Alkalien (wir bedienten uns mit gutem Erfolg des Ammons) löslichen Farbstoffes bleibt dabei zurück.

Der sehr beständige neue Farbstoff, welcher auch bei Behandlung von Anthrachinon mit einem Uebermass von concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure (etwa 16—18 Th. engl. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1.50) erhalten werden kann\*), ist ein wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, schwerer in Benzol mit prachtvoll rothvioletter Farbe löslich; er scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim langsamen Verdunsten krystallinisch körnig violetter, beim schnelleren Verdampfen, namentlich aus Weingeist, in violettbraunen, wie gewisse Goldkäfer metallisch glänzenden Krusten ab. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother, concentrirte Schwefelsäure mit tief hyazinthrother, Alkalien, auch Ammoniak (weniger lebhaft) mit violettblauer Farbe. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer violettrothen Flüssigkeit, aber nur ein kleiner Theil sublimirt violetterothen krystallinisch, das Meiste verkohlt dabei.

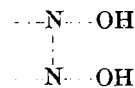
\*) Diese Reaction, deren inzwischen auch Graebe und Liebermann Erwähnung thaten, wurde schon vor zwei Jahren von H. Gutzkow in meinem Laboratorium beobachtet.  
Petersen.

Die Analysen entsprechen der Zusammensetzung  $C_{14}H_8N_2O_4$ . Dieser die Baumwolle auch ohne Beize violett färbende Körper entwickelt mit schmelzendem Aetzkali Ammoniak; die Masse bleibt lange violettblau (Alizarin konnte bislang darin nicht constatirt werden), bis sie sich unter Verkohlung weiter verändert. Bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure tritt allmähliche Entfärbung und Zersetzung ein.

Kürzlich hat nun Liebermann\*) gezeigt, dass bei der Behandlung von gewöhnlichem Dinitronaphtalin mit Schwefelsäure und wenig Zink (Roussin's Methode) wirklich Naphtazarin, ein Dihydroxynaphtochinon entsteht. Von ähnlicher Einwirkung ist die concentrirte Schwefelsäure wohl auch hier auf die Nitrogruppen, da die Chinon-Gruppierung aber schon vorhanden, so konnten die beiden Stickstoffgruppen wohl leichter, wenn auch verändert erhalten bleiben; vielleicht sind sie in Imidogruppen verwandelt und unser Farbstoff ein Diimidodihydroxylanthrachinon. Die Zusammensetzung passt auch auf ein Dinitrosoanthrahydrochinon oder Diazodioxyanthrahydrochinon (mit zwei Stickstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen in enger Verbindung



Zu einer solchen Auffassung liegt aber bis jetzt keine Berechtigung vor, bei der ersteren schon wegen der Unbeständigkeit der Nitrosogruppe, bei der zweiten wegen der eigenthümlichen Lagerung; überdies sind beide Formeln bei Berücksichtigung der schwierigen Hydrogenisirung des Sauerstoffpaares im Anthrachinon nicht wahrscheinlich. Weiter erscheint auch noch die doppelte Oximidogruppierung



im Anthrachinon denkbar, den neueren Arbeiten über indigoartige Farbstoffe gemäss endlich eine zu verdoppelnde Formel nicht unmöglich. Mit weiteren Versuchen zur Aufklärung der Natur dieses Farbstoffes ist der eine von uns noch beschäftigt.

Frankfurt a. M., 11. März 1871.

### 73. C. Liebermann: Bemerkung zu der Abhandlung der HH. Böttger und Petersen „über einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons“.

In der Untersuchung verschiedener Anthracenabkömmlinge behufs eines Nachtrags zu unserer Arbeit (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. 257) in Gemeinschaft mit Graebe begriffen, habè ich mich seit längerer Zeit mit dem Binitroanthrachinon (aus Anthrachinon) und dessen Reactionen

\*) Diese Berichte III. 905.