

Trotzdem glaube ich dass die Reaktion mit einer Chlorentziehung beginnt, dass aber der durch diese Wegnahme gestörte Gleichgewichtszustand einiger Moleküle sich den übrigen mittheilt und so eine Reaktion einleitet, bei der das zugesetzte Metall keine Rolle mehr spielt. Vielleicht gelingt es mir auch, durch das Studium der hoch siedenden Produkte genügende Anhaltspunkte für die Erklärung der hier stattfindenden Vorgänge zu finden.

### 95. Th. Petersen: Zur Constitution des Alizarins und Naphtazarins.

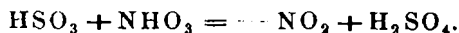
(Eingegangen am 27. März; vorlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von Graebe und Liebermann für das Anthracen als am wahrscheinlichsten aufgestellte Structurformel entspricht so gut dem Verhalten der Anthracenderivate, namentlich auch der überaus grossen Stabilität des Antrachinons, dass sie, als die wahrscheinlichste, vorläufig mit Recht allgemeine Anerkennung gefunden hat. Die genannten beiden Forscher nehmen weiter aus guten Gründen die beiden Hydroxyle des Alizarins in einer Benzolgruppierung und nicht auf beide äussere vertheilt an.

Es bleibt nun aber zu untersuchen und zu bestimmen übrig, welche von den vier Wasserstoffplätzen der einen äusseren Benzolgruppierung des Anthrachinons im Alizarin hydroxylirt sind. Sechs Fälle sind der Theorie nach möglich: 1 2, 1 3, 1 4, 2 3, 2 4, 3 4 (zunächst der Chinongruppierung 9 10 mit 1 angefangen). Von diesen Stellungen verdienen die genäherten 1 2, 2 3, 3 4 zunächst deswegen vorgezogen zu werden, weil bei electronegativen Substituierenden sich solcher zwei und mehrere, wie häufig in ähnlichen Fällen beobachtet worden (von Barth, Körner, wie Wichelhaus für das Dinitro- $\alpha$ Naphtol zeigte, wie ich selbst kürzlich bei Besprechung der Nitrochlorphenole ausführte u. s. w.), anzuziehen pflegen, wenn sie in eine schon substituirte Verbindung (hier das Anthrachinon) eintreten und keine so symmetrischen Plätze, wie es beim einfachen Benzol in der Stellung 1 4 z. B. der Fall ist, zur Besetzung mehr vorfinden. Ich bin aber in der Lage, ein directes Beweismittel für die benachbarte Stellung der beiden Hydroxyle im Alizarin vorbringen zu können.

Das von Boettger und mir unlängst beschriebene Dinitroanthrachinon entsteht offenbar aus jener Anthrachinondisulfosäure, welche dem Alizarin entspricht, es findet hier also dasselbe statt, was neuerdings mehrfach beobachtet worden (Schmitt und Glutz, Darmstädter und Wichelhaus, Petersen und Baehr-Predari), dass nämlich die Schwefelsäuregruppe durch  $\text{NHO}_3$ ,  $\text{Cl}$  u. s. w. zum Austritt

veranlasst, namentlich durch erstere leicht dazu genöthigt und gewässert eliminirt wird:



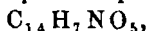
Diese Reaction würde auch zur Erklärung gewisser Platzwechsel von Substituierenden innerhalb eines Moleküls, wie ich es z. B. beim Uebergang des  $\beta$  in  $\alpha$ Chlordinitrophenol unter Mithilfe von Schwefelsäure beobachtete, geeignet erscheinen.

Ich babe weiter mit Boettger angegeben, dass der aus dem genannten Dinitroanthrachinon und conc. Schwefelsäure erhaltene violette Farbstoff der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$  entspricht und mehrere darnach mögliche Strukturformeln discutirt. Beim weiteren Studium dieses Körpers bin ich dahin gelangt, denselben als ein Dimidohydroxylanthrachinon zu erkennen, welche Constitution auch die grosse Farbkraft der Verbindung erklärt, wenn nämlich in dem an sich schon färbenden Dihydroxylanthrachinon noch eine, die Farbkraft gewöhnlich erhöhende wasserstoffarme Stickstoffgruppierung vorhanden ist. Wenn die beiden Imidogruppen aber aneinander gekettet sind, so müssen die beiden Nitrogruppen des Dinitroanthrachinons, woraus jene entstanden, benachbart gewesen sein.

Zu dem vorstehenden Resultate gelangte ich vermittelt eines interessanten Derivates von dem eben genannten Körper. Leitet man in des letzteren alkoholätherische Auflösung einen Strom von salpetriger Säure ein (der Aetherzusatz geschah, um Alkohol zu sparen, welcher stark salpetrige Säure absorhirt), so entfärbt sich die intensiv violette Flüssigkeit nach und nach, wird endlich hellbraun, während einzelne dunkelbraune Flocken und Körner sich ausscheiden. Man vertreibt den Aether und einen Theil des Weingeistes durch Erwärmen und giesst die concentrirte Lösung in eine grössere Menge Wassers, wobei hochgelbe bis orangerothe harzige Flocken ausfallen, welche gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet werden; da sie nämlich schon in gelinder Wärme zusammenbacken, so ist deren Trocknen auf dem Filtrum in der Wärme nicht rathsam. Sie schmelzen leicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten ein sprödes, etwas durchsichtiges braunes Glas darstellt. In höherer Temperatur sublimirt die Verbindung unter Verbreitung eines eigenthümlichen, safranartigen, gleichzeitig an Anthrachinon erinnernden Geruches in schönen gelben bis schwach hyacinthroth gefärbten, federförmig vereinigten und ästig verzweigten, anscheinend orthorhombischen, flachen Nadeln oder Blättchen von Glasglanz und grünlichgelbem Flächenschein, welche bei  $142^\circ$  erweichen, aber langsam zum völligen Schmelzen kommen. Sie sind fast unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, besonders erwärmtem (daraus auch in kleinen Kryställchen anschiessend), schwerer in Aether mit gelber, in conc. Schwefelsäure mit lebhaft orangerother, in kaustischem Kali mit himbeerrother Farbe (beim Stehen scheiden

sich hell rothe Flocken aus). Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht leicht Alizarin.

Die Analysen dieses Körpers entsprechen der Formel



welche ich um so weniger als ein Oximidodihydroxylanthrachinon zu deuten anstehe, als durch Graebe und Ludwig die Ueberführung des Diimido- $\alpha$ Naphtols in Oximido- $\alpha$ Naphtol bekannt geworden ist und die salpetrige Säure unter Umständen schwach oxydirend wirkt. Die Oximidogruppe in die Dioxygruppe überzuführen, werde ich noch versuchen. Wenn ferner beim Behandeln des violetten Farbstoffes mit conc. Salpetersäure alsbald Entfärbung stattfindet und aus der rothbraunen Lösung sodann durch Wasserzusatz gelbe bis orangefarbene, sehr electrische Flocken eines in Kali mit nicht besonders intensiver violettrother Farbe, übrigens auch in Wasser etwas löslichen Nitrokörpers fallen (daneben werden fette Säuren gebildet), — welcher bei der Analyse nur ein wenig mehr Kohlenstoff lieferte, wie ein Dinitrodihydroxylanthrachinon verlangt, — so erklärt sich dessen Bildung aus der Diimidoverbindung leicht, alle genannten Körper befinden sich aber auch in dem gehörigen Connex.

Es wirft sich weiter die Frage auf, welche Plätze nehmen die beiden genäheften Hydroxyle gegenüber der Dioxygruppierung im Alizarin ein. Ich glaube, es sind nicht zwei der Chinongruppe zunächst angelagert. Der Schwefelsäurerest pflegt sich im Allgemeinen lieber von dem Hydroxyl und auch wohl von der Chinongruppe zu entfernen; dass die den beiden Chinonsauerstoffen hier zunächst stehenden Wasserstoffplätze durch jenen Doppelsauerstoff eigenthümlich beeinflusst sind, ergibt sich auch daraus, dass Anthrachinon sich nicht durch Salpetersäure allein nitriert. Wenn im Gegentheil bei Behandlung des Anthracens mit Salpetersäure neben Anthrachinon ein anderes Dinitroanthrachinon (Fritsche's Reactif) entsteht, so kann man sich in diesem Falle wohl vorstellen, dass die Nitrirung an einem Eckplatze (1 oder 8) des einen äusseren Benzolrestes vor oder während der Chinonbildung ungehinderter vor sich geht, alsdann aber der einen Nitrogruppe sich alsbald eine zweite zugesellt. Zwei Stickstoffatome ziehen sich eben gerne an. Dem Gesagten entsprechend erscheint mir die Constitutionsformel 2 3 9 10 für das Alizarin am wahrscheinlichsten, der Ausdruck 3 4 9 10 aber nichts Besonderes für sich zu haben.

Bei der grossen Anzahl der nach der Theorie möglichen isomeren Disubstituirten des Anthrachinons (z. B. 16 mögliche dinitrirte, dihydroxylirte...) werden solche in der Alizarinstellung (Alizarin und Alizarin liefernde) wohl füglich am einfachsten als  $\alpha$  Verbindungen bezeichnet werden dürfen. Die Stellung 1 2 9 10, welche mir für das Fritsche'sche Reactif am wahrscheinlichsten erscheint, möchte

ich  $\beta$ Stellung nennen. Dieses letztere Dinitroanthrachinon liefert in der Kalischmelze kein Alizarin, auch keine Chrysophansäure, aber beträchtliche Mengen eines in Kali mit braunrother Farbe löslichen, durch Säuren in braunen Flocken wieder fällbaren, beim Erhitzen stark verkohlenden Körpers vom Charakter einer Säure, den ich noch nicht näher untersuchen konnte, worin aber möglicherweise ein Isomeres des Alizarins in der  $\beta$ Stellung enthalten ist. Mit conc. Salpetersäure in der Wärme behandelt, entsteht eine hyacinthrothe Auflösung, aus welcher durch Wasser eine in Aetzkali mit brauner Farbe lösliche sublimirbare Nitrosäure gefällt wird. Chrysamminsäure wird nicht gebildet.

Was ist nun Chrysophansäure und Chrysamminsäure? Auch über diese Frage sei mir eine kurze Betrachtung gestattet. Wenn erstere wirklich mit Alizarin isomer und ein substituirtes Anthrachinon ist, was nach den Auseinandersetzungen von Graebe und Liebermann sehr wahrscheinlich erscheinen muss, dann dürften hier die beiden Hydroxylgruppen auf beide äussere Benzolreste entfallen, in welchem Falle die Stellung 1 8 9 10 wohl die natürlichste ist. So würde es sich erklären, warum die Chrysophansäure leicht viermal nitriert werden kann, was Alizarin bekanntlich nicht thut; wenn nämlich die Substitution an einem Platze in jedem äusseren Benzolring des Anthrachinons in Gestalt der Hydroxylgruppe vorhanden ist, so wird sie sich bei der den Anthracenderivaten überhaupt eigenthümlichen Doppelgruppierung (2 4 6 . . .) augenscheinlich leichter fortsetzen, der eingeführten Nitrogruppe aber in Folge eines nun eingetretenen neuen Verwandtschaftsverhältnisses eine zweite anlagern und dergestalt ein Tetranitrohydroxylat des Anthrachinons entstehen. Die Formel 1 2 3 6 7 8 9 10 für Chrysamminsäure anzunehmen, scheint mir daher nicht ungerechtfertigt zu sein. Auch die bei Behandlung der Chrysamminsäure mit Salpetersäure auftretende Pikrinsäure findet dann eine gute Erklärung.

Strecker beschäftigte sich vor einiger Zeit mit der Nitriren des Alizarins. Er erhielt dabei einen gelben krystallinischen Körper, welcher in warmem Wasser unter Stickstoffentwicklung in ein glänzendes rothes Pulver, Nitrooxyalizarin oder Nitropurpurin sich verwandelte. Es scheint hiernach, dass die eine übrige Nitrogruppe in dieser Verbindung eine, so zu sagen isolirte Stellung, am wahrscheinlichsten 4, einnimmt. Der von viere noch übrige Platz (nach dem Vorgebrachten wohl 1) war vielleicht auch anfangs nitriert, aber die Nitrogruppe konnte sich zwischen den beiden Hydroxylen einerseits und der Chinogruppierung andererseits nicht halten; an ihre Stelle trat vielmehr ein drittes Hydroxyl. Wenn ich daher Pupurin 1 2 3 9 10 zu schreiben nicht anstehe, so geht das ganz in Uebereinstimmung mit meiner Alizarinformel von Statten, umgekehrt stützt aber

Strecker's Versuch die letztere wesentlich. Hierzu dürfte wohl noch zu bemerken sein dass beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntniss der Anthrachinonderivate kein Grund vorliegt, die dritte Hydroxylgruppe im Purpurin nicht in dem bereits zweimal hydroxylierten Benzolring anzunehmen.

Wir kennen nur ein Anthrachinon. Nach der Theorie sind ausser dem gewöhnlichem 9 10 noch drei denkbar, nämlich 1 2 (7 8), 2 3 (6 7) und 3 4 (5 6). Vielleicht wird man letztere drei unbekanntem noch einmal darstellen, so stabil wie das normale werden sie sich schwerlich erweisen. Naphtochinone sind nach der Structurformel des Naphtalins zwei möglich, nämlich 1 2 (3 4, 5 6, 7 8) und 2 3 (6 7). Vom Naphtochinon wissen wir noch wenig. Wenn die Chinongruppirung hier wie beim Anthrachinon die Kohlenwasserstoffanhäufung aufsucht, so erscheint die Stellung 1 2 als die normale, andererseits hat die Stellung 2 3 offenbar die grössere Symmetrie für sich. Wenn das Dinitro- $\alpha$ Naphtol von Martius, wie Wichelhaus kürzlich sehr wahrscheinlich gemacht hat, 2 3 4 (1 2 3) und zwar OH bei 2 (3) und  $2\text{NO}_2$  bei 3 4 (1 2) ist, so muss in den von Graebe und Ludwig daraus erhaltenen chinonartigen Verbindungen die Chinongruppirung bei 1 2 (3 4) angenommen werden. Eine weitere Frage ist es, ob sich alle Chinonkörper des Naphtalins von diesem Chinon oder nicht vielleicht theilweise von dem zweiten isomeren Chinon 2 3 ableiten. Letzteres scheint mir z. B. für eine Reihe von Derivaten, welche Graebe freilich auch aus Dinitro- $\alpha$ Naphtol, aber mit Hülfe sehr energisch einwirkender Reaktionsmittel erhielt, nicht unwahrscheinlich, da in denselben die neben der Chinongruppe substituirt Plätze dem Verhalten der betreffenden Verbindungen gemäss eher isolirt, als wie neben einander liegend erscheinen. Wie dem aber auch sein mag, die Phtalsäure liefernden disubstituirt Naphtochinone gaben nie Naphtazarin, die beiden Hydroxyle des Naphtazarins scheinen mir daher auf die andere Benzolgruppierung zu entfallen.\*)

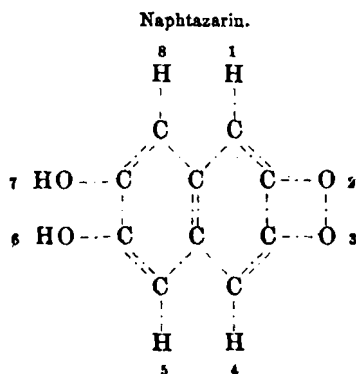
Ich habe gezeigt, dass die beiden Hydroxyle im Alizarin so gut wie gewiss benachbart und dabei mit einiger Wahrscheinlichkeit an den Plätzen 4 und 3 belegen sind. Wird diese Betrachtung auf das Naphtazarin angewendet und dasselbe von dem symmetrischen Dinitronaphtalin 2 3\*\*) abgeleitet, so ergibt sich in einfachster Weise dessen Constitution als 2 3 6 7, d. i. die symmetrische Dihydroxylchinonstellung im Naphtalin. Es wird aber auf diese Weise auch meine Alizarinformel gestützt und weiter deutlich, dass zwei benachbarte und gegenüber der Chinongruppirung möglichst symmetrisch situierte Hydroxyle für das hohe Farbvermögen in den alizarinartigen

\*) Dass Naphtazarin bei der Oxydation Phtalsäure liefert, ist nicht bekannt.

\*\*) Nach Wichelhaus ist auch das normale Nitro- $\alpha$ Naphtol 2 3.

Körpern von Einfluss sind. Ich bin ferner der Ansicht, dass, gerade wie bei der üblichen Alizarinbereitung, so auch bei der Naphtazarindarstellung nach Roussin's Methode zunächst eine Disulfosäurebildung vor sich geht, im weiteren Verlaufe der Reaction dann durch Abspaltung von  $2SO_2$  die beiden Hydroxyle hergestellt werden, die conc. Schwefelsäure aber unter Mithilfe der schwefligen Säure und des Zinks eine gänzliche Veränderung der beiden Nitrogruppen bewirkt, an deren Stelle zwei Sauerstoffe in der Chinongruppirung treten.

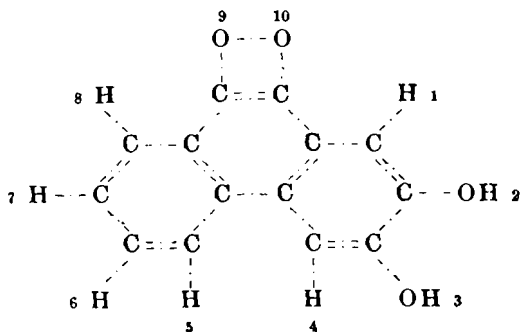
Wird das  $\alpha$ Dinitroanthrachinon nur kurze Zeit mit conc. Schwefelsäure bis zur Braunfärbung der Lösung und nicht bis zur Entwicklung von schwefliger Säure erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten nette, kurzsäulenförmige, hellgelbe, kleine Krystalle aus, welche ich für  $\alpha$ Dinitroanthrachinondisulfosäure halte\*), die beiden Schwefelsäurereste bei 6 und 7, d. i. in der Alizarinstellung. Die Leichtigkeit, womit aus dem oben beschriebenen Oximidodihydroxylantrachinon oder  $\alpha$ Oximidoalizarin in der Kalischmelze Alizarin erhalten wird, macht das Vorhandensein der beiden Hydroxyle schon in dem violetten Farbstoff gewiss sehr wahrscheinlich. In soweit wäre die Reaction in Uebereinstimmung mit der Naphtazarinbildung. Die Chinongruppirung ist aber hier schon vorhanden, im weiteren Verlauf des Processes werden daher die Nitrogruppen wohl verändert, nämlich meinen Versuchen gemäss in die Imidgruppen verwandelt, aber nicht eliminirt. Auch bei der Naphtazarinbildung geht die Dioxigruppierung wohl aus einer Dimidogruppierung hervor. In graphischer Darstellung gebe ich noch einige der discutirten Structurformeln.\*\*)



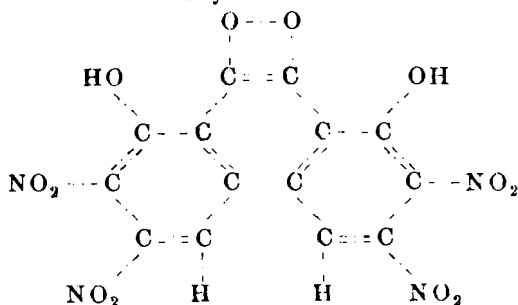
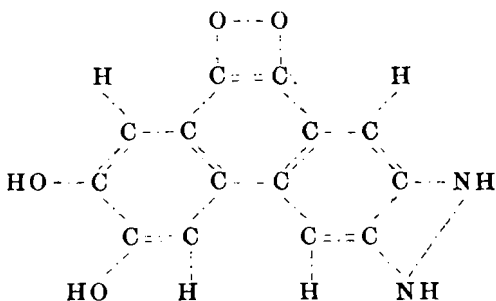
\*) Bei nicht lange genug fortgesetzter Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf  $\alpha$ Dinitroanthrachinon enthält der ausgebrachte Farbstoff auch Antheile einer Sulfosäureverbindung.

\*\*) Für die gegebenen Erklärungen ist es gleichgültig, ob die Erlenmeyer'sche oder Berthelot'sche Naphtalinformel gewählt wird.

Alizarin.



Chrysamminsäure.

 $\alpha$  Diimidalizarin.

Bezüglich des von Boettger und mir kürzlich beschriebenen Dioximidoanthrachinons erlaube ich mir noch eine kurze Bemerkung. Dieser Körper ist offenbar das erste Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das Diamidoanthrachinon, daneben entsteht mehr oder weniger eines braunen, stärker explodirenden, nicht mit violetter Farbe in Wasser, aber unter Aufschäumen und Stickgasentwicklung grossen Theils mit brauner Farbe in Kali löslichen, in der Kalischmelze Alizarin liefernden Azokörpers, den wir neuerdings aus in Chloroform

gelöstem Diamid fast rein erhalten. In Chloroform ist das Diamid nämlich weit löslicher als in Aether oder Essigäther, die Wirkung der salpetrigen Säure auf eine solche Lösung daher energischer. Unsere Analysen von dieser Azoverbindung passen gut auf Tetraazoanthrachinonnitrit  $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} N_2 \cdot NO_2 \\ N_2 \cdot NO_2 \end{array} \right.$ . Der noch heftiger explodirende, nur einmal erhaltene ähnliche Azokörper ist wahrscheinlich Tetraazoanthrachinonnitrat  $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} N_2 \cdot NO_3 \\ N_2 \cdot NO_3 \end{array} \right.$  gewesen. Auch die stickstoffhaltigen Derivate sind bei den kohlenstoffreicheren aromatischen Stoffen weit mannichfaltiger als bei den kohlenstoffärmeren.

Frankfurt a. M., den 25. März 1871.

#### 96. Julius Thomsen: Ueber die Neutralisationswärme der im Wasser löslichen anorganischen und organischen Basen.

(Eingegangen am 27. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Aus einer grösseren Reihe von Untersuchungen über die Neutralisation der Basen werde ich hier einige Resultate mittheilen, welche ein grösseres Interesse dadurch darbieten, dass sie einen Beitrag zur Beurtheilung der Constitution der organischen Basen enthalten. Die Untersuchung bildet eine Fortsetzung meiner früheren Arbeiten über die Neutralisation, welche sich in Pogg. Ann. Bd. 138 S. 65, 201, 497, Bd. 139 S. 193 und Bd. 140 S. 88 und 497 befinden, und deren wichtigste Zahlenwerthe ich in diesen Berichten III., 187 tabellarisch zusammengestellt habe. Während die citirten Untersuchungen den Hauptzweck hatten, die Verschiedenheit des Charakters der Säuren nachzuweisen, und die Neutralisationsverhältnisse von mehr als dreissig Säuren zum Natriumhydrat enthielten, hat im Gegentheil die neuere Untersuchung zum Zweck, die Verschiedenheit der Basen nachzuweisen und enthält als Grundlage die Neutralisationsverhältnisse von über zwanzig Basen anorganischer Natur. Indem ich mir vorbehalte, über die Methode der Untersuchung in den leider immer langsam erscheinenden vollständigen Mittheilungen in den Annalen genau zu berichten, werde ich hier nur hervorheben, dass die Genauigkeit meiner Versuche jedenfalls ebenso gross ist, wie diejenige, mit welcher die Mehrheit der Atomzahlen sich bestimmen lassen. Von Zeit zu Zeit wiederhole ich stets einige meiner früheren Bestimmungen, um mich von der Unveränderlichkeit der Bestimmungen zu überzeugen, und die Uebereinstimmung der Zahlen bürgt dafür, dass die Genauigkeit meiner Zahlen fast nur von der Genauigkeit abhängig ist, mit welcher