

trahirte. Wasserfreier Alkohol löst Nichts daraus auf, heisser von 90 pCt. sehr wenig, und scheidet beim Abkühlen eine Krystallisation aus. Mehrere auf letztere Weise erhaltene Krystallisationen erwiesen sich als Gemische einer organischen S-haltigen Substanz mit NH_4Cl . Die Analyse dieses Gemisches gab 15.07 S und 30.38 pCt. Cl, welche 45.7 pCt. NH_4Cl entsprechen. Zieht man diese Menge von 100 ab und berechnet den Rest auf procentischen Schwefelgehalt, so bekommt man 27.6 pCt. S; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\text{SO}_2\text{NH}_2$ verlangt 25.66 pCt. S. Letzteren Körper ist mir nicht gelungen in reinem Zustande herzustellen; es bleibt trotzdem kein Zweifel, dass sich eine solche Verbindung bei oben angeführter Reaktion bildet. Auch die Anwendung von Toluidin anstatt des Ammoniaks hatte keinen besseren Erfolg. Interessant ferner ist das Verhalten des Aethers gegen Phenol. Beide Körper bilden zusammengebracht eine klare Lösung, welche auf dem Wasserbade auf ca. 60°C erhitzt, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und HCl entwickelt. Die Produkte der Reaktion sind: ein dickes, tiefgetrübtes, aromatisch riechendes Oel, (neutraler Phenylschwefelsäureäther?) und zwei Sulfosäuren, welche ich nicht weiter untersucht habe.

Ich habe diese, freilich noch unbeendigten, Versuche angeführt, weil ich der Meinung bin, dass sie bei einer Untersuchung und Arbeit mit dem Chlorschwefelsäureäther, die ich leider nicht im Stande bin zu Ende zu bringen, als ein nicht unwichtiger Fingerzeig dienen könnten.

Im März 1873.

150. F. Grimm: Ueber das Phtaleïn des Hydrochinons und Chinizarin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. A. Baeyer.)

Hr. Prof. Baeyer erwähnt in seiner Abhandlung über Phenolfarbstoffe (diese Berichte IV 658), dass sich, analog den übrigen Phenolen, auch Hydrochinon mit Phtalsäure unter geeigneten Bedingungen direct verbindet. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass beim Erwärmen von Hydrochinon und Phtalsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf $130\text{--}140^\circ$, zwei Körper entstehen, nämlich das Phtaleïn des Hydrochinons, welches farblos ist und grosse Aehnlichkeit mit dem Phtaleïn des Phenols besitzt und ein rother Farbstoff, der als Isomeres des Alizarins besondere Beachtung verdient. Leider entsteht dieser Körper, für den der Name Chinizarin gewählt wurde, in sehr geringer Menge, da man 20—25 pCt. Phtaleïn, und nur 1—2 pCt. Farbstoff von der theoretischen Ausbeute erhält.

Phtaleïn des Hydrochinons.

Die braunrothe dickflüssige Schmelze, die man beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhält, wird

beim Auskochen mit Wasser allmählig fest und krystallinisch. Behandelt man sie nun mit absolutem Alkohol und verdünnt den alkoholischen Auszug mit Wasser, so schlägt sich zunächst wesentlich der Farbstoff nieder. Aus dem erwärmten Filtrat krystallisirt auf weiteres Zusetzen von Wasser das Phtaleïn fast vollständig aus und kann durch wiederholtes Aufnehmen mit wenig Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Aus mässig verdünntem Alkohol krystallisirt eine Verbindung des Phtaleïn mit Alkohol von der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_6O$.

Berechnet.	Gefunden.	
C_{22} 69.84	69.43	69.80
H_{18} 4.76	4.73	4.83

Beim Erhitzen auf $100 - 110^{\circ}$ geht ein Mol. Alkohol fort, und es bleibt ein Phtaleïn zurück von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5 = C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 - 2H_2O$.

Berechnet.	Gefunden.			
C_{20} 72.29	72.42	72.15	71.97	72.06
H_{12} 3.61	4.00	3.69	3.95	3.63

Der Gewichtsverlust der Alkoholverbindung bei 110° betrug 11.52 und 11.97 pCt. statt 12.17 pCt.

Der alkoholfreie Körper ist von rein weisser Farbe, schmilzt bei $232 - 234^{\circ}$ (uncorr.) und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblich gefärbten glasigen Masse. Erhitzt man ihn weiter, so zersetzt er sich vollständig unter Bildung eines braunen öligen Destillats und Hinterlassung reichlicher Mengen von Kohle. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in weissen, verfilzten Nadeln mit 1 Mol. Alkohol; bei starker Verdünnung mit Wasser krystallisiren aber perlmutterglänzende Blättchen aus, die keinen Alkohol, sondern 1 Mol. Wasser enthalten, das sie bei $160 - 180^{\circ}$ verlieren. (Gefundener Verlust = 4.07 und 4.09 pCt. statt 4.11).

In Aether ist das Phtaleïn äusserst löslich, scheidet sich daraus jedoch immer nur harzig ab. Aus der heissen essigsauren Lösung bekommt man beim Erkalten weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, denen wechselnde Mengen Essigsäure hartnäckig anhaften. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phtaleïn mit ziegelrother Farbe; Wasser scheidet es daraus unverändert wieder ab. Von verdünnter Kalilauge wird es mit violetter Farbe gelöst, die beim Eindampfen der Lösung verschwindet, nach dem Verdünnen mit Wasser aber wieder erscheint. Die alkalische Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne sich zu verändern. Säuren scheiden daraus das Phtaleïn wieder ab. Aus der ebenfalls violetten ammoniakalischen Lösung wird

das Ammoniak durch Kochen vollständig ausgetrieben, unter Abscheidung eines weissen Niederschlages von unverändertem Phtalein. Kocht man die Lösung in wässriger Kalilauge mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt, und Säuren scheiden daraus ein harziges, schwach gelb gefärbtes Reductionsprodukt aus, das in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnte.

Erwärmt man das Phtalein mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre auf 110° , so bekommt man eine aus Aether und Chloroform krystallisirende weisse Acetylverbindung, deren Analysen auf die Formel $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ deuten. Die aus verschiedenen Krystallisationen erhaltenen Zahlen weichen jedoch zu weit von einander ab, als dass ein sicherer Schluss daraus gezogen werden könnte.

Chinizarin.

Zur Gewinnung des Chinizarins zieht man die mit Wasser ausgekochte Schmelze von Phtalsäure, Hydrochinon und Schwefelsäure mit absolutem Alkohol aus, und fällt mit Wasser, oder man behandelt sie mit Benzin (Siedep. $110-120^{\circ}$) welches Chinizarin leicht, Phtalein nur wenig löst. In beiden Fällen wird es durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt, und hat dann die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4 = C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 - H_2O$

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	70.00 pCt.	69.92 pCt.
H_8	3.33	3.34

Das Chinizarin krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Benzin und Alkohol in tief rothen Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung fällt es beim Verdünnen mit Wasser in gelbrothen Flocken nieder, die beim Erwärmen auf $100-110^{\circ}$ dunkelroth und krystallinisch werden. Die Lösungen des Körpers in Aether und Schwefelsäure sind ausgezeichnet durch grügelbe Fluorescenz. Die ätherische Lösung ist im durchfallenden Lichte bräunlichgelb, die schwefelsaure hat eine eigenthümlich violette Farbe, die beim Verdünnen in ein helles Zwiebelroth übergeht. Aehnliche Fluorescenz zeigt die ätherische Lösung des von Stenhouse aus *Rubia Munjith* dargestellten Munjistin's. Möglicherweise steht daher dieser Körper zum Chinizarin in ähnlichem Verhältnisse wie Purpurin zum Alizarin. Beim Erhitzen sublimirt das Chinizarin in heller oder dunkler gefärbten Nadeln und federbartähnlichen Krystallen, ungefähr wie das Alizarin, mit Zurücklassung einer glänzenden Kohle. Der Schmelzpunkt des sublimirten Körpers liegt bei $194-195^{\circ}$ (uncorr.), der aus Alkohol erhaltenen Krystalle constant bei $192-193^{\circ}$ (uncorr.).

Mit Alkalien giebt Chinizarin blaue Lösungen mit einem schwachen Stich in's Violette, die ammoniakalische Lösung lässt die violette Fär-

bung mehr hervortreten, in noch stärkerem Grade thun dies die Lösungen in kohlen-sauren Alkalien. Mit Baryt geht der Farbstoff eine schön blauviolette Verbindung ein, mit Thonerde bildet er einen rothen Lack mit violetter Nuance, das Magnesiumchinizarat ist tief blauviolett. Die schwach alkalische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth, durch essigsäures Blei mit mattrother Farbe gefällt.

Lässt man die alkoholische Lösung einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich, und es scheidet sich ein blauvioletter bis schwarzer Niederschlag ab, der wieder mit blauer Farbe in Alkalien löslich ist, und wahrscheinlich das betreffende Salz darstellt. In der Siedhitze wird die alkalische Lösung durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber in Berührung mit Luft äusserst rasch die ursprüngliche Farbe wieder an.

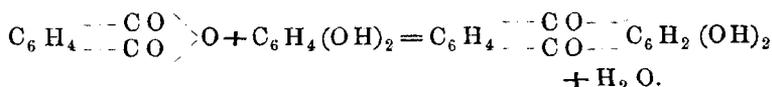
Das Chinizarin ist nicht nur isomer mit dem Alizarin, es steht zu ihm in der nächsten Beziehung, da es sich von Anthracen in derselben Weise ableitet wie dieser Farbstoff und nur durch eine Stellungsdifferenz davon verschieden zu sein scheint.

Leitet man nämlich die Dämpfe des Chinizarins über erhitzten Zinkstaub, so erhält man weisse, glänzende Blättchen, die nach dem Umsublimiren bei 210—212° schmelzen und mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung geben. Da die Blättchen beim Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig eine sublimirbare Verbindung von dem Schmelzpunkte 273° geben, welche ganz das Aussehen des Anthrachinons besitzt, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass das Chinizarin beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen übergeht.

Erinnert man sich ferner an die Aufklärungen, welche durch die Arbeiten Graebe's, van Dorp's und Fittig's in jüngster Zeit über die Constitution und die Bildungsweise des Anthrachinons gegeben worden sind, so sieht man leicht ein, dass bei der Einwirkung der Phtalsäure auf das Hydrochinon ein Derivat des Anthrachinons entstehen kann. Grade wie Benzoësäure unter geeigneten Bedingungen Wasser abgibt und wie bekannt nach folgender Gleichung:



Anthrachinon giebt, so greift hier das Phtalsäureanhydrid mit den beiden vom Carboxyl herstammenden CO-Gruppen in ein Benzol ein, welches 2 Hydroxylgruppen enthält, und giebt so ein zweifach hydroxy-lirtes Anthrachinon, das Chinizarin:



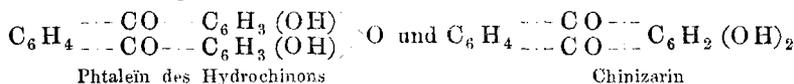
In Bezug auf die Constitution des Anthrachinons dürfte diese Reaction als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der besonders von Fittig vertretenen Ansicht erscheinen, dass das Anthrachinon

ein Doppelketon des Benzols ist. Was das Chinizarin selbst betrifft, so geht aus der Bildungsweise desselben hervor, dass die beiden CO in dem einen Benzol dieselbe Stellung einnehmen, wie in der Phtalsäure, und dass die beiden Hydroxylgruppen ebenso gruppirt sind, wie im Hydrochinon, unbekannt bleibt aber die Stellung, welche die beiden CO in dem zweiten Benzol sowohl zu einander als auch zu den Hydroxylgruppen einnehmen. Wenn daher die Bildung des Chinizarins aus Phtalsäure auch als erste Synthese eines Anthracenderivates aus Phtalsäure Interesse verdient, so lernt man doch in Bezug auf die Constitution des Kohlenwasserstoffes daraus nichts Neues, weil es ja längst bekannt ist, dass das Alizarin beim Behandeln mit Salpetersäure Phtalsäure liefert. Dagegen dürfte diese Reaktion von besonderem Interesse für die Kenntniss der hydroxylierten Anthrachinone sein, da es hierbei zum ersten Male möglich ist, die relative Stellung der Hydroxylgruppen in einem solchen Körper mit Bestimmtheit anzugeben.

Für die weitere Untersuchung der hydroxylierten Anthrachinone liegen nach dem eben Besprochenen zwei Aufgaben vor, einmal die Stellung zu bestimmen, welche im Anthrachinon die beiden von der Phtalsäure herrührenden CO-Gruppen in dem zweiten Benzol einnehmen, und die Vertheilung der Hydroxylgruppen zu untersuchen. Das letztere Problem kann auf analytischem oder, wie im Obigen gezeigt ist, auch auf synthetischem Wege in Angriff genommen werden. Hierfür bieten sich noch andere ähnliche Wege dar, wie z. B. die Einwirkung der Phtalsäure auf Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallussäure. Bisher hat man zwar dabei nur Phtaleine erhalten, es wäre aber wohl denkbar, dass durch eine Modification der Bedingungen auch Anthrachinonderivate erzeugt werden könnten. Die Beziehungen zwischen den Phtaleinen und dem Anthrachinon gestalten sich jetzt ausserordentlich einfach: bei den Phtaleinen greift ein jedes CO der Phtalsäure in ein besonderes Benzol ein, während beim Anthrachinon beide gleichzeitig in eins eintreten, so dass den Phtaleinen ein dem Anthrachinon ähnliches Phtalylketon zu Grunde liegt:



Die gleichzeitige Bildung eines Phtaleines und eines Anthrachinonderivates beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäure erklärt sich hiernach sehr gut folgendermaassen:



und entspricht dem Auftreten von Anthrachinon bei der Darstellung des Benzophenons.

Bei der grossen Aehnlichkeit des Chinizarins mit dem Alizarin können beide Körper sehr leicht mit einander verwechselt werden, und es ist daher leicht möglich, dass das Chinizarin bei genauerer Untersuchung in dem künstlichen Alizarin aufgefunden wird. Gebeizter Cattun wird von Chinizarin ähnlich wie von Alizarin gefärbt, die Verschiedenheit in den Nuancen haben aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Sehr gut eignen sich die optischen Eigenschaften des Chinizarins zur Erkennung, in alkalischer Lösung ist zwar die Farbe dem Alizarin sehr ähnlich und die Absorptionsspectren zeigen auch nur geringe Abweichung, dagegen verhalten sich beide Körper in Aether oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst ganz verschieden. Chinizarin zeigt nämlich in diesem Lösungsmittel eine starke grüngelbe Fluorescenz und sehr charakteristische Absorptionsspectren, während beides beim Alizarin nicht der Fall ist.

Um den Chemikern, welche sich mit der Auffindung des Chinizarin beschäftigen möchten, einen Anhalt zu geben, lasse ich hier vergleichende Beobachtungen über die Absorptionsspectren des Alizarins aus Krapp und des Chinizarins folgen, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Kundt verdanke, wobei bemerkt werden muss, dass das Alizarin nur durch Sublimation gereinigt worden ist und daher Purpurin enthalten haben kann. (Baeyer.)

Untersuchung der Absorptionsspectren von Alizarin und Chinizarin.

1. Sublimirtes Alizarin aus Krapp. 2. Chinizarin.

Alizarin.

Chinizarin.

Es stand beim Spectralapparat

D auf 172 der Scale, C auf 157.5, E 191, F 208.5 G 243.

1. Lösung in Natronlauge.

- | | |
|--|---|
| 3. Dunkle Streifen, die Mitten derselben bei | nur 2 direkte Streifen erkennbar.
Die Mitten lagen |
| 1. 166. | 1. bei 169. |
| 2. 177. | 2. bei 121. |
| 3. 190. Streifen 3 sehr matt. | |

2. Lösung in kohlenensaurem Kali.

- | | |
|--|--|
| 1. Dunkler Streifen eben angedeutet bei 166. | in starker Concentration nur ein Band, welches den ganzen blauen Theil absorbirt beginnend b. 167. |
| 2. und 3. zu einem breiten verwaschenen Band verschwommen, in dem nur mit Mühe die beiden Maxima der Dunkelheit erkennbar waren. | Bei geringerer Concentration 2 dunkle Streifen sehr matt. |
| | 1. bei (Mitte) 171. |
| | 2. bei 184. |

3. Lösung in Aether.

Stärkere Concentration; kein 3 Streifen sichtbar.
 Streifen sichtbar, der ganze blaue 1. Bei 195 } gut erkennlich.
 Theil absorbirt. Die Absorption 2. Bei 201 }
 beginnt bei 190. 3. Bei 209 etwas matter und etwa
 Schwächere Concentration; ein doppelt so breit als die vorigen.
 schwacher dunkler Streifen deut-
 lich sichtbar bei 193.

Dann beginnt wieder ein Streifen bei 205, und es scheint als ob hinter demselben noch ein Lichtmaximum kommt, auf welches dann wieder Absorption folgt.

4. Lösung in Schwefelsäure.

Ganz ausserordentlich matter In schwacher Lösung nur zwei
 Streifen bei 163; in starker Con- Streifen, in concentrirter drei.
 centration. Andeutung eines 1. Bei 183.
 Streifens bei 181. 2. Bei 197.
 Ein sehr matter Streifen in ver- 3. Sehr matt bei 212.
 dünnter Lösung bei 203.

Strassburg, März 1873.

151. Rich Wagner und B. Tollens: Ueber die aus β -Bibrompropionsäure zu erhaltende Monobromacrylsäure.

(Eingegangen am 7. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von G. Münder und dem Einen von uns¹⁾ durch Oxydation des Bibrompropylalkohols, (d. h. dem Additionsprodukte von Allylalkohol und Brom oder $C^3H^6Br^2O$) erhaltene Säure $C^3H^4Br^2O^2$ oder die β -Bibrompropionsäure bietet in mehrfacher Hinsicht Gelegenheit zu interessanten Untersuchungen. Einerseits kann sie analog der 2-fach gebromten Bernsteinsäure durch Verlust von Bromwasserstoff eine Säure $C^3H^3BrO^2$ oder Monobromacrylsäure liefern, und ferner vielleicht eine $C^3H^2O^2$ zusammengesetzte Säure, welche merkwürdige Eigenschaften darbieten muss, die sie den Propargylderivaten nähern werden. Andererseits ist die β -Bibrompropionsäure wichtig, weil ihre Structur analog der von einzelnen Chemikern immer noch nicht als

¹⁾ Nachrichten von der G. A. 1872. S. 423.