

Wir sind damit beschäftigt, das Nitrosophenol einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen und beabsichtigen auch die Nitrosoderivate der andern Phenole darzustellen.

Strassburg, den 4. Juli 1874.

278. Adolf Baeyer und Heinrich Caro: Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die synthetische Bildung von Anthracenderivaten ist in letzter Zeit so vielfältig beobachtet worden, dass die Auffindung neuer Wege zu diesem Ziele nicht mehr überraschen kann; indessen bieten die folgenden Mittheilungen doch einiges Interesse dar, weil sie die von Grimm und dem Einen von uns¹⁾ als vereinzelte Thatsache beobachtete Entstehung des Chinizarins aus Hydrochinon und Phtalsäure zu einer allgemeinen Reaction erheben und dadurch erlauben, in die Natur der Anthrachinonderivate tiefer einzudringen, als es bisher möglich war.

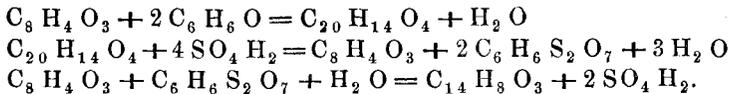
Die Phtalsäure wirkt, wie a. a. O. auseinandergesetzt ist, in zwei verschiedenen Verhältnissen auf Phenole ein, indem ein Molekül Phtalsäure sich entweder mit 2 Molekülen Phenol zu einem Phtalein oder mit einem Phenol zu einem Anthrachinonabkömmling verbindet. Diese beiden Reactionen waren damals nur beim Hydrochinon beobachtet, während von den übrigen Phenolen nur die Phtaleine bekannt waren; jetzt ist die Anthrachinonbildung auch beim Phenol und auch beim Brenzkatechin festgestellt. Die Bedingungen, unter denen diese Erscheinungen vor sich gehen, sind: höhere Temperatur, mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel; bei mässigem Gebrauche dieser Agentien entstehen Phtaleine, bei gesteigertem Anthrachinone. Die Phenole theilen sich indessen ihrem Verhalten nach in 2 Klassen; Resorcin und Pyrogallussäure geben schon ohne Anwendung von Schwefelsäure Phtaleine, es ist aber bisher nicht möglich gewesen, daraus Anthrachinon herzustellen; Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin dagegen wirken auf Phtalsäure erst nach Zusatz von Schwefelsäure ein, erzeugen dann aber je nach den Verhältnissen sowohl Phtaleine, als auch Anthrachinone.

I. Phtalsäure und Phenol.

Erwärmt man Phenol mit Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure gelinde, so färbt sich die Flüssigkeit rothgelb, unter

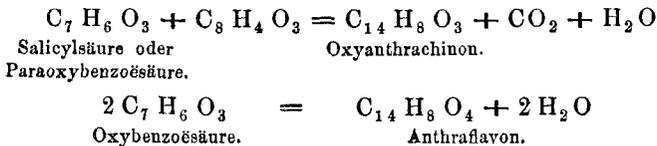
¹⁾ Diese Berichte VI, 506.

Bildung von Phenolphtaleïn, welches bei Zusatz einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure ohne Aenderung der Farbe in Phenolphtaleïnsulfosäure übergeht. Erhitzt man nun stärker, so verschwindet diese Färbung und macht erst einer dunkelrothen, dann braungelben Platz, welche mit der Dauer der Einwirkung und der Höhe der Temperatur zunimmt. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich jetzt gelbe oder bräunliche Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser ein dem Monooxyanthrachinon ähnliches Verhalten zeigen. Die Bildung des Phenolphtaleïns ist für diese Reaction unwesentlich, da Phenol zu einem hinreichend heissen Gemisch von Phtalsäure und Schwefelsäure gebracht, dasselbe Verhalten zeigt, ohne vorher durch das Phtaleïn hindurchzugehen. Da ferner Phenolsulfosäure, Phenoldisulfosäure und Oxysulfobenzid ein gleiches Ergebniss liefern, so kann man annehmen, dass das Phenolphtaleïn beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Phtalsäure und eine Sulfosäure des Phenols zerfällt, welche Substanzen bei höherer Temperatur allmählig, unter Verdrängung der Sulfogruppe durch die Phtalsäure, zu Oxyanthrachinon zusammenreten. Diese Reactionen würden folgenden Gleichungen entsprechen:



Anisol verhält sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Phtalsäure ebenso wie Phenol, indem die Methoxyl- in die Hydroxylgruppe verwandelt wird. Selbst Anissäure gibt Oxyanthrachinon unter Abspaltung der Kohlensäure und der CH_2 -Gruppe. Weniger merkwürdig ist die Entstehung des Oxyanthrachinons aus Salicylsäure, da diese Säure beim Erhitzen mit Schwefelsäure bekanntlich sehr leicht in Phenol und Kohlensäure zerfällt. Zu erwähnen ist aber, dass die Reaction, besonders bei Anwendung von kleinen Mengen, glatter verläuft, als beim Phenol selbst.

Hiernach ist es also möglich, aus den drei isomeren Oxybenzoë-säuren Anthrachinonderivate darzustellen, nur muss bei der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure Phtalsäure hinzugezogen werden, während die Oxybenzoësäure nach Barth allein schon Anthraflavon liefert:



Das aus Phenol erhaltene Oxyanthrachinon ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus zwei isomeren Verbindungen, die in wechselnden Verhältnissen auftreten. Man erkennt dies sogleich an dem Verhalten gegen verdünntes Ammoniak und Barytwasser: der eine

Theil ist in beiden Lösungsmitteln leicht mit rothgelber Farbe löslich, der andere ist in Ammoniak beinahe unlöslich und giebt mit Barytwasser einen dunkelrothen Lack. Die erstere Substanz ist das bekannte Oxyanthrachinon, die letztere eine neue isomere Verbindung, das Erythroxyanthrachinon.

Oxyanthrachinon.

Zur Darstellung des Oxyanthrachinons aus dem Gemenge der beiden Isomeren wurde die Rohsubstanz zuerst mit verdünntem Ammoniak mehrmals ausgekocht, das dunkelrothe Filtrat mit Salzsäure versetzt und der ausgeschiedene gelbe Niederschlag nach dem Auswaschen mit kohlen saurem Baryt und viel Wasser mehrmals ausgekocht. Das dunkelrothgelbe Filtrat setzte beim Stehen unter Abschluss der Luft gelbe Nadeln ab, die zum grössten Theil aus Erythroxyanthrachinon bestanden; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab, mit Salzsäure versetzt, einen gelben, gelatinösen Niederschlag, der beim Kochen compacter wurde und aus heissem Alkohol sich umkrystallisiren liess. Beim Erkalten der Lösung schied sich eine verhältnissmässig nicht beträchtliche Menge vereinzelter Nadeln und Blättchen von rein schwefelgelber Farbe ab, die nach dem Trocknen bei 120° folgende Zahlen gaben:

	Berechnet.	$C_{14}H_8O_3$	Gefunden.
C	75		75.2
H	3.6		3.8

und in allen Stücken mit dem von Graebe und Liebermann beschriebenen Oxyanthrachinon übereinstimmen.

Erythroxyanthrachinon.

Der in verdünntem Ammoniak unlösliche Theil wurde in heissem Alkohol gelöst und mit Barytwasser versetzt, der ausgeschiedene dunkelrothe Niederschlag nach dem Auswaschen mit Salzsäure behandelt und der so erhaltene gelbe Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit gelbrothen, dendritisch verwachsenen Nadeln, die nach dem Trocknen einen schönen rothgoldenen Glanz annehmen. Diese Substanz ist mit dem Oxyanthrachinon isomer, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	Berechnet.	$C_{14}H_8O_3$	Gefunden.		
C	75		74.7	74.2	73.8
H	3.6		3.7	3.7	3.7.

Der Kohlenstoffgehalt ist bei der zweiten und dritten Bestimmung wahrscheinlich deshalb zu gering gefunden, weil die Substanz sehr

leicht sublimirt und äusserst schwer vollständig zu verbrennen ist; in Bezug auf die Zusammensetzung kann übrigens hieraus nicht der geringste Zweifel anstehen, da das Dioxyanthrachinon nur 70 pCt. C. verlangt.

Die Eigenschaften der beiden Oxyanthrachinone weichen in vielen Beziehungen bedeutend von einander ab, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Erythroxyanthrachinon.

Krystallisirt aus Alkohol in zusammengewachsenen pomeranzengelben Nadeln, in heissem Alkohol leichter löslich, als in kaltem.

Schmilzt bei 173 — 180°, fängt schon bei 150° an zu sublimiren und verdichtet sich in langen, rothgelben Nadeln von der Farbe des in sehr feinen Nadeln sublimirten Alizarins. Beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr verdichtet sich der Dampf in Oeltropfen.

In verdünnter Kalilauge leicht mit rothgelber Farbe löslich.

In verdünntem Ammoniak beinahe unlöslich, in concentrirtem sehr wenig mit röthlicher Farbe.

Giebt mit Baryt- und Kalkwasser einen dunkelrothen, in Wasser beinahe unlöslichen Lack, der durch Kohlensäure zersetzt wird, zersetzt Kohlensäuren Baryt nicht beim Kochen mit Wasser.

Giebt mit Thonerde keine gefärbte Verbindung.

In Alkohol und Aether mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich.

Das Absorptionsspectrum der alkalischen Lösung zeigt nichts Bemerkenswerthes, das der Lösung in Schwefelsäure aber einen Streifen.

Oxyanthrachinon.

Krystallisirt aus Alkohol in einzelnen rein schwefelgelben Nadeln oder Blättchen, in heissem Alkohol nicht viel leichter löslich, als im kalten.

Schmilzt bei 268—271°, sublimirt viel schwerer, in gelben Blättchen, auch beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr.

Ebenso.

In Ammoniak leicht mit rothgelber Farbe löslich.

Löst sich leicht in Baryt- und Kalkwasser mit rothgelber Farbe, löst Kohlensäuren Baryt beim Kochen mit Wasser auf.

Ebenso.

Ebenso.

Die Absorptionsspectren der alkalischen Lösung und der Lösung in Schwefelsäure zeigen keinen Streifen.

Herr Professor Kundt, welcher die Güte gehabt hat, die beiden

Substanzen in optischer Beziehung zu vergleichen, theilt uns über das Verhalten der Lösungen in concentrirter Schwefelsäure Folgendes mit:

Steinheil'scher Spectralapparat, Natronlinie auf 172° der Scala gestellt.

Erythroxyanthrachinin.
Mittlere Concentration.

Der blaue Theil des Spectrums ganz absorbirt. Grenze der Absorption ziemlich scharf bei 192° . Alsdann noch ein matter, aber deutlicher schmaler Absorptionsstreifen bei 185° im Grün.

Oxyanthrachinin.

Mittlere Concentration.

Der blaue Theil des Spectrums ganz absorbirt. Grenze der Absorption bei 180° , nicht so scharf abgeschnitten. Kein Streifen zu sehen.

Ganz schwache Concentration.

Es geht noch blau hindurch, das Maximum der Absorption liegt ungefähr bei 210° .

Das Erythroxyanthrachinin ist also durch das Vorhandensein eines Absorptionsstreifens im Spectrum der Schwefelsäurelösung leicht von dem in optischer Beziehung sonst sehr ähnlichen Oxyanthrachinin zu unterscheiden.

Ganz schwache Concentration.

Der äusserste blaue Theil des Spectrums geht durch; Maximum der Absorption ungefähr bei 120° .

Das rothe Oxyanthrachinin steht durch die Bildung von Baryt- und Kalklacken dem Alizarin viel näher, als das Oxyanthrachinin, die Stellung der Hydroxyle in beiden entspricht übrigens der Stellung je eines Hydroxyls im Alizarin. Das rothe Oxyanthrachinin giebt nämlich wie das gelbe beim Schmelzen mit Kali Alizarin, nur verschmilzt es sich schwieriger. Die so erhaltenen Alizarine sind ihrem optischen Verhalten nach identisch.

II. Phtalsäure und Brenzkatechin.

Bringt man Brenzkatechin mit Schwefelsäure und Phtalsäureanhydrid zusammen, so färbt sich die Masse bei gelinder Erwärmung schön rosenroth und giebt dann, mit Wasser versetzt, eine farblose Flüssigkeit, welche durch Kali prächtig blau wird. Es ist hierbei offenbar das Phtaleïn des Brenzkatechins entstanden, welches demnächst gründlicher untersucht werden soll.

Steigert man die Temperatur bis 140° , so färbt sich das Gemenge der drei Substanzen braun, und nach einiger Zeit fällt Wasser daraus eine braunschwarze Masse, welche nach starkem Auswaschen mit Wasser sich zum Theil in Alkohol löst. Der nach dem Verdunsten des Alkohols aus diesem Extracte erhaltene Rückstand giebt beim Sublimiren Alizarin. Dieses Alizarin färbt gebeizten Kattun ähnlich,

wie diejenige Sorte des künstlichen Farbstoffes, welche unter dem Namen „Alizarin für Roth“ bekannt ist, das Roth ist stark gelblich und das Violett fahl, während das Krappalizarin und das künstliche „Alizarin für Violett“ ein bläuliches Roth und ein bläuliches schönes Violett geben.

Herr Professor Kundt, welcher die Absorptionserscheinung der vier Sorten Alizarin in alkoholischem Kali gelöst untersucht hat, fand die Absorptionsstreifen absolut identisch und schreibt die abweichenden Färbungen des Brenzkatechinalizarins und des künstlichen „Alizarin für Roth“ der Anwesenheit eines gelben Farbstoffes zu. Bis auf Weiteres muss man also annehmen, dass es nur ein Alizarin giebt, und dass dies ein Derivat des Brenzkatechins ist.

Das Guajakol verhält sich gegen Phtalsäure und Schwefelsäure ähnlich wie das Brenzkatechin, die Protocatechusäure giebt Spuren von Alizarin, indem der grösste Theil der Substanz anderweitig zer setzt wird.

III. Phtalsäure und Hydrochinon.

Den Beobachtungen Grimm's ist noch hinzuzufügen, dass alle Substanzen, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Hydrochinon oder die Sulfosäuren desselben liefern, auch im Stande sind, Chinizarin zu geben. So verhält sich z. B. die Chinasäure, welche, mit Schwefelsäure erhitzt, α -Hydrochinonbisulfosäure giebt. Ferner das thiochronsaurer Kali, indem daraus zuerst die β -Hydrochinonbisulfosäure Graebe's entsteht. Die Sulfosäuren selbst liefern natürlich dasselbe Resultat. Auffallend ist dabei der Umstand, dass die beiden isomeren Bisulfosäuren genau dasselbe Chinizarin erzeugen. Wollte man annehmen, dass die Phtalsäure bei der Verdrängung der beiden Sulfogruppen an die Stelle derselben tritt, so müsste man nämlich aus diesem Verhalten schliessen, dass die eine der beiden isomeren Bisulfosäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die andere übergeht.

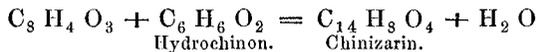
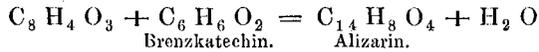
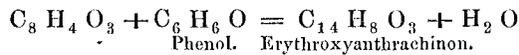
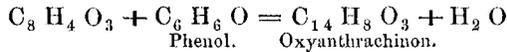
Das Chinizarin verhält sich gegen Thonerde- und Eisenbeizen nicht wie Alizarin, sondern färbt dieselben nur sehr schwierig und mit ganz anderen Nüancen. Thonerdebeize wird schwach bläulich-rosa, Eisenbeize schiefergrau gefärbt, dagegen nimmt das Gemenge beider — der Mordant für Alizarinbraun — eine ziemlich lebhaft Violett nuance an, die indessen die Schönheit des Alizarinvioletts nicht erreicht.

IV. Phtalsäure und andere Benzolderivate.

Phtalsäure scheint auch mit anderen Benzolderivaten, welche nicht der Phenylgruppe angehören, die Anthrachinoncondensation zu geben; so erhält man z. B. beim Erhitzen mit Chlorbenzolsulfosäure und Schwefelsäure ein anthrachinonähnliches Produkt. Diese Versuche sind indessen noch nicht weiter verfolgt.

V. Theoretisches.

Nach den eben mitgetheilten Beobachtungen hat man bisher vier verschiedene Anthrachinonderivate aus Phtalsäure und Phenolen erhalten, nämlich:



Da diese vier Körper demselben Anthracen entsprechen, muss der Eintritt der Phtalsäure in die Benzolgruppe in allen Fällen in derselben Weise vor sich gegangen sein, und es kann nur ein Unterschied in der Stellung der Hydroxylgruppen vorkommen. Bei den zweifach hydroxylierten Derivaten kann man ferner mit Gewissheit behaupten, dass die Anthrachinone die Hydroxyle in derselben relativen Stellung enthalten, wie die angewandten Phenole, so dass im Alizarin die beiden Hydroxyle in der Brenzkatechin-, im Chinizarin in der Hydrochinonstellung sich befinden. Endlich müssen beide Hydroxyle in einem Benzol vereinigt sein. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, kann man aus den vorhandenen Thatsachen einige Schlüsse auf die Natur der hydroxylierten Anthrachinone ziehen.

In Bezug auf die Constitution des Anthrachinons sind noch zwei Fragen zu erledigen, nämlich die Natur der die beiden Benzole verbindenden Gruppe $\text{C}_2 \text{O}_2$, und ferner die Stellung der beiden C-Atome in dem einen Benzol, während die Art der Einfügung in dem anderen durch die Bildung von Phtalsäure aus Alizarin und durch die Synthese des Alizarins aus Phtalsäure hinreichend festgestellt ist.

Der erste Punkt kommt hier nicht in Betracht; was den zweiten betrifft, so haben Arno Behr und W. A. van Dorp¹⁾ nachgewiesen, dass das bindende Kohlenstoffpaar in dem einen Benzol nicht die Parastellung einnehmen könne. Die Existenz der beiden isomeren Oxyanthrachinone liefert einen neuen Beweis dafür, da ein Paraderivat nur ein Monosubstitutionsprodukt besitzen kann, wenn die beiden ursprünglichen Substituenten, wie es im vorliegenden Fall sein musste identisch sind.

Ob die Stellung der $\text{C}_2 \text{O}_2$ -Gruppe 1, 2 oder 1, 3 ist, bleibt nach den vorliegenden Thatsachen unentschieden, indessen dürfte das glatte Zerfallen des Anthrachinons in Benzoesäure beim Erhitzen desselben mit Kalilauge für die 1, 2 Stellung sprechen.

¹⁾ Diese Berichte VII, 16.

Für die Stellung der Hydroxylgruppen sind folgende Thatsachen bemerkenswerth:

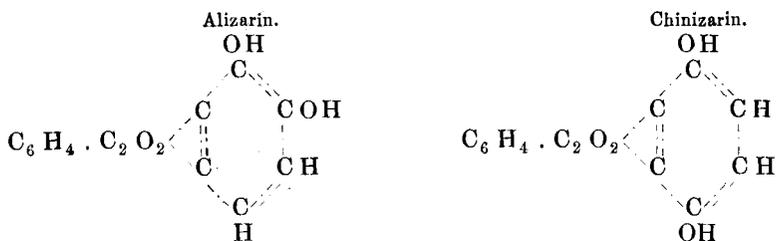
1. Es giebt zwei isomere Monoxyanthrachinone.
2. Brenzkatechin und Phtalsäure liefern Alizarin.
3. Beide Oxyanthrachinone geben beim Schmelzen mit Kali dasselbe Alizarin.
4. Es ist nur ein Alizarin bekannt.
5. Hydrochinon und Phtalsäure geben Chinizarin.

Hieran lassen sich verschiedene Betrachtungen anknüpfen, je nachdem man die 1, 2 oder 1, 3 Stellung für die $C_2 O_2$ -Gruppe annimmt. In der folgenden Zusammenstellung entspricht 1, 2 dem Brenzkatechin und 1, 4 dem Hydrochinon.

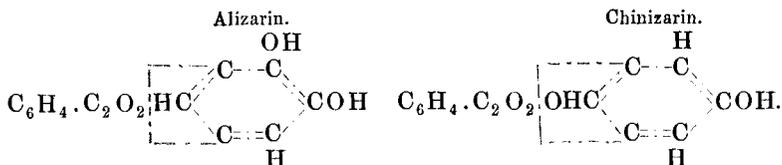
- | | |
|--|--|
| <p>Für $C_2 O_2$ in der 1, 2 Stellung.</p> <p>ad 1. Die beiden möglichen Monoxyverbindungen sind bekannt.</p> <p>ad 2. u. 4. Von den zwei möglichen Brenzkatechinderivaten (Alizarinen) ist eins bekannt.</p> <p>ad 3. Das eine Oxyanthrachinon kann ein Alizarin, das andere zwei geben, aus beiden ist nur eins erhalten, dieses kann die Hydroxyle nur in der Stellung 3, 4 und nicht in der Stellung 4, 5 enthalten, weil eins von den beiden isomeren Oxyanthrachinonen das Hydroxyl in der Stellung 3 oder 6 enthalten muss, dies aber unmöglich in Alizarin 4, 5 geben kann, wenn nicht eine Umlagerung stattfindet.</p> <p>ad 5. Das einzige mögliche Hydrochinonderivat (Chinizarin) ist bekannt, nur ein Oxyanthrachinon kann Chinizarin geben.</p> | <p>Für $C_2 O_2$ in der 1, 3 Stellung.</p> <p>ad 1. Von den drei möglichen Fällen sind zwei bekannt.</p> <p>ad 2 u. 4. Der einzig mögliche Fall ist bekannt.</p> <p>ad 3. Von den drei Oxyanthrachinonen können zwei Alizarin geben.</p> <p>ad 5. Das einzige mögliche Chinizarin ist bekannt, es kann aus zwei isomeren Oxyanthrachinonen entstehen.</p> |
|--|--|

Man sieht aus dieser Uebersicht, dass die Stellung der Hydroxyle im Alizarin und im Chinizarin vollständig bestimmt ist, mag nun die Gruppe $C_2 O_2$ in der 1, 2 oder in der 1, 3 Stellung sich befinden, so dass zur Erledigung dieser Frage nur noch der letztere Punkt in Betracht kommt.

Für den Fall $C_2 O_2$ (1, 2) ist die Formel für das



Für den Fall $C_2 O_2$ (1, 3) ist die Formel für das



Wir behalten uns die weitere Verfolgung der Einwirkung der Phtalsäure auf Benzolderivate und verwandte Substanzen vor.

Strassburg und Mannheim, den 4. Juli 1874.

279. Hermann Vogel: Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Wirkung des Sonnenspektrums, der Absorption und anomalen Dispersion.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In weiterem Verfolg meiner bereits früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Spektralversuche (s. diese Berichte VI, S. 1302, VII, S. 545) haben sich noch verschiedene merkwürdige Resultate ergeben. Hierher rechne ich zunächst die Wirkung der Quantität des zum Bromsilber gesetzten Farbstoffs. Auf den ersten Blick sollte man glauben, viel hilft viel, dieses ist jedoch durchaus nicht der Fall, sondern bei gewissen Farbstoffen das Gegenteil.

Namentlich gilt dieses für das Naphtalinroth und das Methylrosanilinpikrat und Aldehydgrün. Ich stellte z. B. 4 Collodien her, indem ich zu je 80 Cub.-Cent. Bromcadmiumcollodion 7, 14, 28 und 56 Tropfen Naphtalinroth setzte (anscheinend eine gesättigte Lösung, die ich von Hrn. Professor Hofmann erhielt).

Die mit diesen 4 Collodien gefertigten Bromsilberplatten verhielten sich eigenthümlich. Unter gleichen Verhältnissen zeigte die am stärksten gefärbte nur eine schwache Empfindlichkeit für das Indigo des Spektrums, aber durchaus keine Empfindlichkeit für's Gelb. Die nächst schwächer gefärbte Platte zeigte eine kräftigere Wirkung im Indigo, diese setzte sich bis nahe F fort, verschwand dieselbe, zeigte