

146. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 12. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

XXIV. Zur Kenntniss des Oxyanthrachinons und des Alizarins.

In einer vorläufigen Notiz theilte ich vor einiger Zeit (diese Ber. VIII, 157) mit, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Willgerodt aus einer Alizarinpaste No. 1 aus der Fabrik von Meister, Lucius & Brüning in kleinen Mengen eine neue Substanz erhalten habe, welche wir nach einer vorläufigen Untersuchung als ein Dioxychinon des Chrysens ansprachen. — Wenn wir nach den früheren Untersuchungen der HH. Liebermann, Schunk, Perkin, Reverdin und Kopp (diese Ber. IV, 108 — 359 — 887 — 978) und nach den ausführlichen Mittheilungen der HH. Gräbe und Liebermann (Lieb. Ann. 160, 141) auch von vorn herein vermuthen mussten, in diesem Körper Oxyanthrachinon unter Händen zu haben — und so war es, abgesehen von den a. a. O. angeführten Analysen, namentlich der über 300° C. liegende Schmelzpunkt unserer Substanz, der uns veranlasste, dieselbe für vom Oxyanthrachinon verschiedenen zu betrachten. Denn nach der Angabe von Boettger und Petersen (diese Ber. VI, 19) soll der Schmelzpunkt des Oxyanthrachinons bei 202° C., nach den neueren Untersuchungen von Baeyer und Caro (diese Ber. VII, 970) dagegen bei 268—271° C. liegen.

Bei eingehenderer Untersuchung haben wir nun aber gefunden, dass die von uns erwähnte Verbindung doch nichts Anderes als Oxyanthrachinon ist, denn bei neuerdings angestellten Analysen, zu denen ein mehrfach und sorgfältig gereinigtes Präparat verwendet wurde, ergab sich ein Kohlenstoffgehalt von 75 pCt. und ein Wasserstoffgehalt von 4.2 pCt., während die Formel des Oxyanthrachinons 75 pCt. C und 3.6 pCt. H verlangt. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat bei einer Temperatur von 180—200° C. gelang es uns leicht, kleine Mengen in Alizarin überzuführen, und bei der Destillation mit Zinkstaub wurde Anthracen mit dem Schmelzpunkt 208° (uncorrig.) erhalten. — Ferner haben wir eine Dinitrophenylverbindung durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Dinitrophenylchlorür dargestellt, welche bei der Analyse

61.3 pCt. C

2.9 pCt. H

7.4 pCt. N

ergab: Zahlen, die mit einem Derivat des Chrysezarins nicht wohl in Einklang gebracht werden können; dagegen für den Dinitrophenyläther des Oxyanthrachinons sehr genau stimmen; denn die Formel $C_6 H_3 (NO_2)_2 C_{14} H_7 O_3$ verlangt

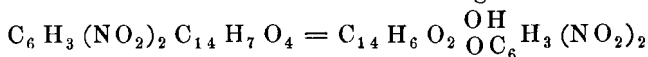
61.5 pCt. C
2.5 pCt. H
7.1 pCt. N.

Bei wiederholter Schmelzpunktbestimmung des gereinigten Oxyanthrachinons fanden wir, denselben mit dem Normalthermometer des hiesigen Instituts bestimmt, sogar noch höher liegend als früher angegeben wurde, nämlich bei 323° C. Wenn wir nun auch mit demselben Thermometer den Schmelzpunkt eines Anthracens bei 210° C. und den eines Anthrachinons bei 273° C. fanden, so wollen wir es doch nicht unterlassen, für die Temperatur 323° einen Vorbehalt zu machen, da für diese hohen Temperaturen absolut genaue und sichere Thermometer schwer zugänglich sind, doch werden wir in kürzester Zeit mit einem zuverlässigen Instrument diese Lücke auszufüllen suchen. — Jedenfalls liegt der Schmelzpunkt über 300° C., also weit höher als er von den Herren Baeyer und Caro angegeben wurde.

Als wir die durch Schmelzen unseres Oxyanthrachinons erhaltene Substanz, die in allen ihren Eigenschaften auf Alizarin hinwies, behufs ihrer Identificirung mit letzterem auf ihren Schmelzpunkt prüften, waren wir nicht wenig überrascht, denselben, abweichend von allen bis jetzt über das Alizarin gemachten Angaben, über 280° C. liegend zu finden. — Wir haben in Folge dessen aus einer ganzen Reihe von Alizarinsorten (die wir theils der Güte des Hrn. Schaal aus der Alizarinfabrik des Hrn. Bayer, theils der Güte des Hrn. Pfeifer aus der „Alizarin- und Anilinfarbenfabrik“ in Elberfeld verdanken, theils aus der Fabrik von Meister, Lucius & Brüning bezogen haben) reines Alizarin auf verschiedene Weisen dargestellt und dessen Schmelzpunkte, ob sie sublimirt oder aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt und somit selbst wasserhaltig waren, durchgehends bei 289 — 290° (NB. nach unserem Normalthermometer) liegend gefunden. Wenn wir nun auch hier wieder die Möglichkeit einer kleinen Fehlerquelle unseres Thermometers vor der Hand zugeben wollen, so kann doch kein Zweifel darüber bestehen, dass der Schmelzpunkt des Alizarins bis jetzt immer um ein Bedeutendes zu niedrig angegeben ist. — Nach einem genaueren Studium der Literatur des Alizarins sind wir übrigens zu der Ueberzeugung gekommen, dass der Schmelzpunkt dieses sonst so vielfältig studirten Körpers merkwürdiger Weise eigentlich niemals bestimmt worden ist, sondern dass die Angaben, die ihn auf 215° C. legen, von einem Versehen herrühren dürften, welches durch die Mittheilung Schunks aus dem Jahre 1848 veranlasst ist, vergl. Ann. Chem. Pharm. 66, 174, wo es heisst: „Bei 215° beginnt das Alizarin zu sublimiren.“

Schliesslich möchten wir erwähnen, dass wir auch den Dinitrophenyläther des Alizarins dargestellt haben, der durch Erhitzen von

überschüssigem Dinitrophenylchlorür (Dinitrochlorbenzol) mit Kaliumalzarat leicht entsteht und die Zusammensetzung



hat.

Gefunden: 58.7 pCt. C, 3.0 pCt. H, 7.1 pCt. N.

Berechnet: 59.1 pCt. C, 2.45 pCt. H, 6.9 pCt. N.

Mit der Untersuchung dieser Verbindung und ihrer Umsetzungen sind wir gegenwärtig beschäftigt.

XXV. Ueber Schwefelverbindungen der Isopropylreihe.

Die Untersuchungen über den Thioisopropylalkohol und die Isopropylsulfonsäure, von denen ich schon früher (diese Ber. V, 659) Mittheilung machte, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Kührtze weiter fortgesetzt.

Der Thioisopropylalkohol wird aus dem Isopropyljodid in reichlicherer Menge erhalten, wenn man das letztere mit wässriger Kaliumsulfhydratlösung unter Zusatz von etwas Alkohol behandelt, als wenn man, wie früher angegeben, eine alkoholische Kalilösung, die mit SH_2 gesättigt ist, angewendet. In letzterem Fall erhält man, wie ich damals hervorhob, neben dem Thioalkohol immer bedeutende Mengen eines höher siedenden Produktes, welches wir jetzt als Isopropylsulfid erkannt haben.

Der Thiopropylalkohol ist leichter als Wasser und in diesem in geringer Menge löslich; von Alkohol und Aether wird er in jedem Verhältniss aufgenommen.

Gefunden: 47.3 pCt. C, 10.8 pCt. H, 41.9 pCt. S.

Berechnet: 47.3 pCt. C, 10.5 pCt. H, 42.1 pCt. S.

Durch Oxydation mittelst Chromsäure — die in solcher Menge angewandt wurde, dass auf ein Mol. des Thioalkohols gerade ein oxydirendes Sauerstoffatom kam — das einfache Thioacetone darzustellen, ist uns trotz vieler Versuche nicht gelungen. Es bildet sich allerdings dabei ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{S}$:

Gefunden: 48.5 pCt. C, 8.2 pCt. H

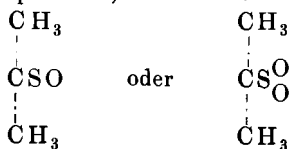
48.4 pCt. C, 8.3 pCt. H.

Berechnet: 48.6 pCt. C, 8.1 pCt. H.

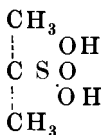
Diese Verbindung siedet aber weit über 100°C . und besitzt nicht die Eigenschaften der gewöhnlichen Acetone. Wir fanden den Siedepunkt bei $165\text{--}170^\circ \text{C}$. liegend, hatten aber so geringe Mengen für diese Bestimmung zur Verfügung, dass wir kein grosses Gewicht auf die Genauigkeit derselben legen können. Ich hege keinen Zweifel, dass diese durch Oxydation aus dem Thioisopropylalkohol erhaltene Substanz identisch ist mit der von Wislicenus entdeckten Verbind-

dung (Zeitschrift Chem. 1869, 324), welche er Duplosulfacetone¹⁾ genannt hat. Wislicenus fand den Siedepunkt bei 180° C.

Bei der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure geht das Duplothioacetone unter ähnlichen Erscheinungen wie der Thioisopropylalkohol — indem vorübergehend eine tiefdunkelrothe Färbung eintritt — in Isopropylsulfonsäure über. Meine Vermuthung, dass bei dieser Reaction andere Oxydationsprodukte, etwa ein Sulfonoxyd:



oder eine zweibasische Sulfonsäure von der Formel:



entstehen möchte, hat sich somit nicht bestätigt.

Das Isopropylsulfid: $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$, das, wie erwähnt, als Nebenprodukt erhalten wurde, siedet bei einer Temperatur von 116—120° C.

Gefunden: 60.8 pCt. C, 12.3 pCt. H.

Berechnet: 61.0 pCt. C, 11.9 pCt. H.

Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert es gleichfalls Isopropylsulfonsäure, dabei aber werden stets — und das ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Oxydation des Thioalkohols und des Duplothioacetons — beträchtliche Mengen von Oxalsäure gebildet; während natürlich auch hier immer Schwefelsäure entsteht.

Von der Isopropylsulfonsäure haben wir namentlich das Kupfer-, Blei-, Baryum- und Zinksalz näher untersucht und analysirt. Dieselben sind ebenso wie das Silbersalz und die Verbindungen mit den Alkalien in Wasser äusserst leicht löslich und kaum in deutlichen Krystallen zu erhalten.

Die Isopropylsulfonsäure selbst kann durch Eindampfen auf dem Wasserbad und Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, wie ich schon früher angegeben habe, im festen Zustand und zwar in Form einer strahlig-krystallinischen Masse erhalten werden, welche aber äusserst hygroskopisch ist und schnell an der Luft zerfliesst.

¹⁾ Ich möchte für diese Verbindung den Namen Duplothioacetone vorschlagen, da es praktisch sein dürfte, die Bezeichnung Thioverbindungen für solche Derivate zu gebrauchen, in welchen wir zweiwerthige Schwefelatome annehmen, während als Sulfo- oder Sulfonverbindungen nur solche Körper benannt werden, die wir als 4- oder 6-werthige Schwefelatome enthaltend betrachten.