

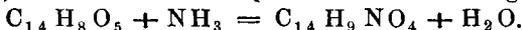
292. C. Liebermann und O. Fischer: Ueber die Umwandlung von Oxyanthrachinonen in einander.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Seitdem durch eine ganze Reihe von Synthesen eine grosse Zahl von Oxyanthrachinonen bekannt geworden ist, unter denen sich viele Isomere befinden, und namentlich seit man weiss, dass wichtige, wie die färbenden, Eigenschaften dieser Verbindungen von der Stellung ihrer Hydroxyle abhängen, ist die Erforschung dieser Stellungen und somit auch die Zusammengehörigkeit der einzelnen Verbindungen unter einander von besonderem Interesse geworden. Auch ist zur Aufklärung derselben schon Einiges geschehen; so wurde z. B. bereits von Graebe und dem Einen von uns Monooxyanthrachinon in Alizarin, von de Lalande Alizarin in Purpurin, von Baeyer Chinizarin in Purpurin verwandelt. Vor Kurzem hat der Eine von uns gemeinsam mit H. Troschke einen allgemeiner erscheinenden Weg für den allmählichen Abbau der Oxyanthrachinone angegeben, auf welchem man vom Alizarin durch Alizarinamid zum Monooxyanthrachinon gelangte.

Als Fortsetzung dieser Versuche haben wir zunächst die Einwirkung des Ammoniaks auf Purpurin studirt.

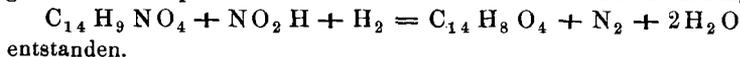
Erhitzt man sublimirtes Purpurin ¹⁾ mit wässrigem Ammoniak einige Stunden bei 150°, so entsteht ein durch Säure in violetten Flocken ausfällbares Purpurinamid. Es ist offenbar dieselbe Verbindung, welche schon Schützenberger und Stenhouse in Händen hatten, die ihnen jedoch wegen ungenügender Reinheit einen zu niedrigen N-Gehalt ergab. Man reinigt und trennt sie von unverändertem Purpurin durch Barytwasser; nur das Salz des Purpurinamids geht mit purpurner Farbe in Lösung. Die purpurrothe Farbe dieser Lösung steht zu der violetten des Alizarinamidbariums in derselben Beziehung wie die der alkalischen Lösung des Purpurins und Alizarins. Nach Fällen mit Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz leicht rein in braungrünen, metallisch-glänzenden Nadeln. Sie haben die Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_4$ (gef. 65.42 und 65.94 pCt. C, 4.07 pCt. H und 5.96 pCt. N, ber. 65.88 pCt. C, 3.53 pCt. H und 5.49 pCt. N) und bilden sich entsprechend der Gleichung:



Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch kochende alkoholische Purpurinamidlösung erhält man unter Entweichen von N eine durch Sublimation zu reinigende Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Bioxyanthrachinons besitzt (gef. 69.80 pCt. C und 3.54 pCt. H, ber. 70.00 pCt. C und 3.33 pCt. H).

¹⁾ Im Allgemeinen verwendeten wir käufliches Purpurin, das vorher von in Baryt löslichen Verbindungen befreit wurde. Man erhitzt dann zur Zerstörung der fremden Substanzen auf 200° statt 150°.

Sie ist leicht mit gelber Farbe in Alkohol, gelbroth in Barytwasser löslich und färbt Beizen nicht an. Sie sublimirt in langen, gelbrothen Nadeln und ist mit dem zuerst von Schützenberger im Krapp aufgefundenen Purpuroxanthin identisch. Sie ist nach der Gleichung:



Schon früher hat Schützenberger diese Verbindung künstlich aus Purpurin durch Reduction mit Zinnsalz in alkalischer Lösung erhalten, und neuerdings hat Rosenstiehl sie durch Oxydation in Purpurin übergeführt. Nachdem Baeyer vor Kurzem auf einem neuen Wege gezeigt hat, dass die drei Hydroxyle des Purpurins sich in demselben Benzolkern befinden, beweisen diese Bildungen und Umwandlungen des Purpuroxanthins übereinstimmend, dass dasselbe das dritte Bioxyanthrachinon ist, dessen beide Hydroxyle sich im nämlichen Kern befinden. Wir haben dies weiter durch Oxydation der Verbindung mit Salpetersäure bestätigt, indem wir hierbei, neben harziger Substanz und Oxalsäure, Phtalsäure erhielten.

Schützenberger's schöne Reaction zur Ueberführung von Purpurin in Purpuroxanthin ist merkwürdigerweise, vielleicht wegen ihres unerwarteten Verlaufs, bisher weniger als sie es verdient beachtet worden. Wir haben uns mittelst derselben leicht Purpuroxanthin verschaffen können, das sich nach Lösen in Baryt, Fällern mit Säure und Sublimiren als fast rein erwies (gef. 70.49 pCt. und 3.60 pCt. H, ber. 70.00 pCt. C und 3.33 pCt. H). Die Acetylverbindung, welche in hellgelben, bei 183 — 184° schmelzenden Nadeln krystallisirt ($\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_4$ gef. 66.80 pCt. C und 3.89 pCt. H, ber. 66.67 pCt. C und 3.74 pCt. H) haben wir deshalb dargestellt, weil Rosenstiehl die Identität des Purpuroxanthins mit Perkins noch immer nicht genügend aufgeklärter Anthraflavinsäure vermuthet. Da Acetylanthraflavinsäure jedoch nach Perkin bei c. 228° schmilzt, so sind beide Verbindungen nicht identisch.

Die Reduction mittelst Zinnchlorür in alkalischer Lösung haben wir auf andre Oxyanthrachinone auszudehnen versucht, bisher aber nur beim Alizarin Resultate erhalten, welches Monoxyanthrachinon (gef. 75.16 pCt. C und 3.64 pCt. H, ber. 75.00 pCt. C und 3.57 pCt. H) nach der Gleichung:



liefert. Die Ausbeute ist jedoch ungenügend, weil das Alizarin der Hauptmenge nach in sein Wasserstoffadditionsproduct übergeführt wird.

Auch die Amidirung ist schwierig allgemein durchzuführen. Purpuroxanthin giebt eine Amidverbindung $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{O}_3$ (gef. 69,45 pCt. C und 4.01 pCt. H, ber. 70.29 pCt. und 3.87 pCt. H) auf der es uns bisher nicht gelang die Amidgruppe zu eliminiren. Monoxyanthrachinon wird nicht mehr in eine Amidverbindung verwandelt,

sondern bleibt unverändert. Dagegen geht die Chrysophansäure derartige Verbindungen ein, über welche wir demnächst weitere Mittheilung machen werden.

Berlin, Organ. Labor. d. Gewerbe-Akademie.

293. P. von Rakowski und W. Leppert. (Berichtigung.)

(Eingegangen am 17. Juli.)

Erst nach Veröffentlichung unserer Notiz „Ueber Hydrochinon-carbonsäure“ haben wir bemerkt, dass wir die Arbeit von Demole¹⁾: „Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe“ übersehen haben, und beeilen wir uns zu erklären, dass Demole schon vor unserer Arbeit die Frage, ob bei Oxysalicylsäure durch Erhitzen Umlagerungen auftreten, experimentell behandelt, und zuerst constatirt hat, dass Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkte 183° bei der Destillation Hydrochinon, oder ein Gemenge von Hydrochinon mit Brenzcatechin liefert.

294. A. Oppenheim und S. Pfaff. (Berichtigung.)

Ein dem von uns angegebenen Schmelzpunkten der Anissäure sehr nahekommender („183°, eher etwas darüber“) findet sich schon in einer Anmerkung unter Lossen's Abhandlung über die Structur des Hydroxylamins (Ann. Chem. Pharm. B. 175, S. 292); ein Umstand, auf den wir freundlichst aufmerksam gemacht werden und der uns bei Anstellung unserer Versuche (diese Ber. VIII, S. 890) entgangen war. In unserer Notiz muss es in Beobachtung D. 2) statt 180°.2 vielmehr 183°.2 heissen, wie sich übrigens aus dem Zusammenhange von selbst ergibt.

Correspondenzen.

295. R. Gnehm, aus Zürich, am 4. Juli 1875.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 28. Juni.

Hr. Friese berichtet über die Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Natriumnitromethan.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Kopp wiederholte Hr. Weimann einen Versuch, den Hugo Fleck in seinem Buche über

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1486.