

andererseits hat man den umgekehrten Versuch, die Nitrotoluole zu chloriren, noch nicht gemacht, obwohl auf diesem Wege, wenn die Reaction im vorausgesetzten Sinne ausführbar war, die theoretisch möglichen drei Nitrobenzylchloride nach Belieben erhalten werden konnten.

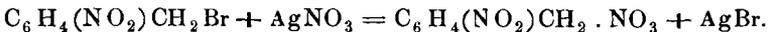
Ich versuchte zunächst Cl und Br auf Bromnitrotoluol einwirken zu lassen, weil diese Reaction, insofern sie zum Orthonitrobenzylchlorid führte, zunächst von Interesse war.

Während bei gewöhnlicher Temperatur Br und Cl auf Orthonitrotoluol überhaupt nicht einwirken und bei Siedetemperatur, wenn das Zuleitungsrohr in die Nitrotoluoldämpfe mündet, in Folge einer tiefer gehenden Reaction dickflüssige, nicht festwerdende Verbrennungsprodukte entstehen, wurde bei Temperaturen von 150—200° Cl und Br glatt aufgenommen. Das leicht flüssige Orthonitrotoluol verwandelte sich in ein schwerflüssiges, angenehm aromatisch riechendes, auf empfindliche Stellen der Haut brennend wirkendes, gelbes Oel, das nach längerem Stehen zu einem Haufwerk von feinen Nadeln erstarrte. Die Analyse gab genau stimmende Zahlen, und die Wechselersetzung mit essigsauerm Silber:

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AgC}_2\text{O}_2\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{AgCl}$$

lässt über die Natur der Krystallnadeln keinen Zweifel.

Orthonitrobenzylbromid ist dem Chlorid sehr ähnlich und kann auf dieselbe Weise dargestellt werden. Das Br scheint sehr lose gebunden zu sein. Eine alkoholische Lösung des Bromids mit AgNO_3 gekocht scheidet sofort AgBr aus, während in der Kälte die Zersetzung langsamer vor sich geht:



Das feste Nitrotoluol (Para) scheint derselben Reaction fähig zu sein und zu dem bekannten bei 71° schmelzenden Paranitrobenzylchlorid zu führen.

Ich beabsichtige die für die Bildung genannter Körper günstigsten Bedingungen genauer festzustellen und ihre Derivate, unter welche vor Allem die substituirte Benzylalkohole und Bittermandelöle zu rechnen sind, einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Chemisches Univers.-Laboratorium zu Bonn, d. 10. August 1875.

329. C. Liebermann und O. Fischer: I. Ueber Chrysophansäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer Abhandlung über Emodin¹⁾ hat der Eine von uns bereits darauf hingewiesen, dass die Chrysophansäure höchst wahrscheinlich

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte VIII, 970.

nicht wie bisher als ein Derivat des Anthracens, sondern des Methylanthracens zu betrachten sei. Wir haben seitdem diese Frage durch eingehende Versuche mit Sicherheit entschieden.

Vermittelt der Zinkstaubreaction erhält man aus Chrysophansäure einen Kohlenwasserstoff, welcher dem aus Emodin in allen Stücken gleicht. Da uns reichliche Mengen reiner Chrysophansäure zu Gebote standen, so waren wir in der Lage, auch den Kohlenwasserstoff sorgfältiger zu reinigen, als es beim Emodin hatte geschehen können. Aus alkoholischer Lösung wird derselbe in grossen Blättern erhalten, deren Gelbfärbung durch öfteres Umkrystallisiren verschwindet. Der Schmelzpunkt liegt bei 199° — 200° und dies scheint der richtige Schmelzpunkt des Methylanthracens zu sein (Weiler 198° — 201° , Fischer 200°). Die Analyse haben wir unterlassen, da der Unterschied in der Zusammensetzung der fraglichen Kohlenwasserstoffe gering ist, und die von Graebe und dem Einen von uns früher ausgeführten nahe mit Methylanthracen übereinstimmen.

	Berechnet $C_{14}H_{10}$.	Gefunden Gr. u. L.	Berechnet $C_{15}H_{12}$.
C	94.38	93.88; 93.92	93.75
H	5.82	5.82; 6.23	6.25.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wurde Anthrachinoncarbonsäure mit den bereits beschriebenen Eigenschaften erhalten. Nach dem Fällen der grünen Lösung mit Wasser wurde die Säure in Ammoniak aufgenommen, durch Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde sie in gegen 280° schmelzenden kleinen Krystallwärtchen erhalten. Zusammensetzung $C_{15}H_8O_4$. (Gef. 71.3 pCt. C und 3.3 pCt. H; ber. 71.4 pCt. C und 3.2 pCt. H.)

Auch hier wird selbst bei grossem Ueberschuss des Oxydationsmittels nicht aller Kohlenwasserstoff in die Säure übergeführt; ein Theil der Reactionsmasse bleibt in Ammoniak unlöslich und besteht aus Methylanthrachinon und Anthrachinon. Directe Versuche mit Methylanthrachinon ergaben, dass diese Substanz sich gegen Chromsäure vollkommen analog verhält und stets ein Rest sich der Oxydation zu Carbonsäure entzieht.

Sehr charakteristisch für Methylanthracen ist seine Ueberführung in Methylanthrachinon. Man verfährt ganz nach den Angaben des Einen von uns,¹⁾ indem man die Lösung von Methylanthracen in absolutem Alkohol mit starker Salpetersäure versetzt und bis zum Eintritt der heftigen Reaction auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Sublimation und dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir das Methylanthrachinon in rosettenförmig gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 161 — 163° lag; bei der Analyse

¹⁾ Fischer, diese Berichte VIII, 675.

ergab es die für $C_{15}H_{10}O_2$ berechneten Zahlen (gef. 80.8 pCt. C und 4.5 pCt. H, ber. 81.1 pCt. C und 4.5 pCt. H).

Nach diesen Erfahrungen kann der Zusammenhang der Chrysophansäure mit Methylantracen nicht mehr zweifelhaft sein, und sie muss demnach Bioxymethylantrachinon $C_{15}H_{10}O_4$ und nicht Bioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_4$ sein. Den beiden Formeln entspricht ein Unterschied in der Zusammensetzung, indem $C_{15}H_{10}O_4$ 70.87 pCt. C und 3.94 pCt. H, $C_{14}H_8O_4$ dagegen 70.00 pCt. C und 3.33 pCt. H verlangt.

Von der Chrysophansäure liegt eine sehr grosse Anzahl Analysen verschiedener Chemiker vor, welche im Kohlenstoff von 68—70 pCt., im Wasserstoffgehalt von 4.0—4.6 pCt. schwanken. Der niedrigere Kohlenstoffgehalt ist häufig nachweislich durch ungenügendes Trocknen veranlasst, wie dies z. B. Rochleder's spätere gegenüber seinen früheren Analysen zeigen. Gute Zahlen erhält man nur aus zuvor sublimirter Chrysophansäure, wobei wohl eine anders nicht trennbare geringe Verunreinigung zerstört wird. Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmt, wie das auch früher von Graebe und dem Einen von uns hervorgehoben wurde¹⁾, durchgehends schlecht mit der Formel $C_{14}H_8O_4$, dagegen gut mit unserer neuen überein.

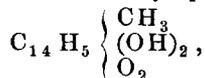
Bei der Analyse sublimirter, dann aus Alkohol umkrystallisirter, bei 130° getrockneter Chrysophansäure erhielten wir:

	Gefunden.			Berechnet $C_{15}H_{10}O_4$.
C	70.87	70.52	70.29	70.87
H	4.12	4.36	4.02	3.94.

Auch die schon von Pilz dargestellte und analysirte Acetylchrysophansäure haben wir nochmals untersucht. Sie bildet glänzende, hellgelbe, schmale Blättchen vom Schmelzpunkt 202—204°, der sich beim wiederholten Schmelzen wohl in Folge geringer Zersetzung der Substanz erniedrigt.

	Gefunden	Berechnet	Gefunden
	L. und F.	für $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$.	Pilz.
C	66.98	67.45	66.81
H	4.16	4.14	4.32.

Dies bestätigt die Formel der Chrysophansäure als



und diese steht daher zum Emodin in derselben Beziehung, wie das Alizarin zum Purpurin. Es ergibt sich hieraus die interessante Thatsache, dass während die Krappwurzel Anthrachinonfarbstoffe enthält, die zu einander in den Beziehungen einer einfachen Oxydationsfolge

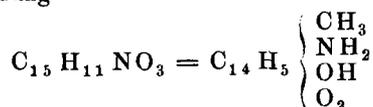
¹⁾ Annalen der Chemie Suppl.-Bd. VII, 307.

stehen, eine ähnliche Reihe in den Hauptfarbstoffen der Rhabarberwurzel von den Homologen des Anthrachinons vorkommt.

Weitere Untersuchungen sollen demnächst darüber entscheiden, ob die aus der Chrysophansäure entstehende Chrysaminsäure noch die Methylgruppe enthält, oder ob dieselbe bei der Oxydation abgespalten wird, wo dieser Säure dann die von Graebe und dem Einen von uns aufgestellte Formel bleiben würde. Die vorhandenen Analysen lassen die Frage noch nicht ganz spruchreif erscheinen.

II. Amide der Chrysophansäure.

Unsre Amidirungsversuche haben wir auch an der Chrysophansäure fortgesetzt. Sie wurde dazu in zugeschmolzenen Röhren mit wässrigem Ammoniak erhitzt. Bei 200° verkohlt zwar ein Theil der Substanz, es bildet sich aber wesentlich Chrysophansäureamid, während bei 150° zwar keine Verkohlung stattfindet, dagegen neben in Lösung befindlichem Chrysophansäureamid der Hauptmasse nach eine zweite in langen dunkeln Nadeln im Rohr ausgeschiedene Verbindung entsteht. Zur Gewinnung des Chrysophansäureamids wird der (aus der Behandlung bei 180—200° erhaltene) Rohrinhalt filtrirt und mit Säure gefällt, doch findet die vollständigere Abscheidung nur bei längerem Stehen statt. Der abfiltrirte Niederschlag wird hierauf einige Zeit mit schwach salzsäurehaltigem Alkohol erwärmt und mit Wasser gefällt. Von unveränderter oder zurückgebildeter Chrysophansäure trennt man durch Barytwasser in der Kälte, wobei das Amid als Bariumsalz mit rother Farbe in Lösung geht, während chrysophansaures Barium unlöslich zurückbleibt. Die aus dem Filtrat mit Säure gefällten gelbbraunen Flocken des Amids erscheinen beim Umkrystallisiren aus Alkohol als kleine, undeutliche, gelbe Blättchen. Sie haben die Zusammensetzung



(gefunden 70.7 pCt. C, 4.4 pCt. H und 5.5 und 5.8 pCt. N;
berechnet 71.2 - C, 4.3 - H und 5.5 pCt. N).

Durch Kochen mit Barytwasser, mit Alkalien oder verdünnten Säuren geht das Amid unter Ammoniakentwicklung in Chrysophansäure zurück.

Doch haben wir bei vielen Analysen nicht die obigen Zahlen, sondern mit steigendem Stickstoff- sinkenden Kohlenstoffgehalt gefunden. Dies rührt von der Existenz einer Verbindung des Amids mit NH_3 her, welche weder durch Lösen in Barytwasser noch durch Fällern mit Salzsäure sicher zersetzt wird; zur Gewinnung des reinen Amids

muss daher die oben angegebene Digestion mit warmem, salzsäurehaltigen Alkohol angewandt werden. Durch hierbei gleichzeitig eintretende theilweise Zersetzung des Amids zu Chrysophansäure wird natürlich die Ausbeute an Amid bedeutend beeinträchtigt.

Das Vorhandensein der NH_3 -Verbindung in der ursprünglichen Fällung zeigt z. B. folgende Analyse von nicht mit salzsäurehaltigem Alkohol digerirter Substanz:

Berechnet	$\text{C}_{15} \text{H}_9 (\text{NH}_2) \text{O}_3 \cdot \text{NH}_3$.	Gefunden.
	C 66.7	65.4
	5.2	4.6
	10.4	10.9.

Aehnliche Ammoniakverbindungen, bei welchen es durchaus unentschieden bleiben muss, ob man in denselben Ammoniaksalze oder eine besondere Art von Verbindungen zu sehen hat, haben wir bei den Amiden der Farbstoffe wiederholt beobachtet, so beim Alizarinimid ¹⁾ und dem Amid des Purpuroxanthins sowie dem weiter unten beschriebenen Chrysophansäureimid. So eigenthümlich sie erscheinen, so sind sie doch nicht ganz neu; zu ihnen gehört offenbar die von Schunk ²⁾ als Amidochrysamminsäure, von Mulder ³⁾ als Chrysammid bezeichnete, aus der Einwirkung von Ammoniak auf Chrysamminsäure entstehende Substanz. Mit Zugrundelegung der jetzt geltenden Chrysamminsäureformel ist letztere $\text{C}_{14} \text{H}_3 (\text{NO}_2)_4 (\text{NH}_2) \text{O}_3 \cdot \text{NH}_3$ zusammengesetzt; sie bildet gleichfalls ein lösliches Barytsalz und wird durch kalte verdünnte Säuren unverändert gefällt, während starke und warme Säure Chrysamminsäure zurückbildet.

Wirkt wässriges Ammoniak auf Chrysophansäure bei 150° ein, so ist, wie erwähnt, die neben dem Amid gebildete Verbindung in metallisch glänzenden Krystallnadeln im Rohr abgeschieden. Nach dem Auswaschen mit sehr verdünntem Ammoniak wird die Substanz mit Salzsäure angerieben, zur Trennung von Chrysophansäure in kaltem Barytwasser gelöst ⁴⁾ und wieder mit Säure gefällt. Die gelben Flocken verändern zum Zeichen, dass eine wenig stabile Verbindung mit Säure vorübergehend entsteht, beim Auswaschen mit Wasser ihre Farbe zu intensivem Zinnoberroth. Ist die Verbindung nicht aschefrei, so muss sie, da sie sich schwer umkrystallisiren lässt, nochmals mit Salzsäure behandelt werden. Die gefundenen Zahlen entsprechen nahezu der Formel $\text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{O}_3$ (gefunden 70.6 pCt. C, 4.6 pCt. H und 10.3 und 10.9 pCt. N; berechnet

¹⁾ Diese Berichte VIII, 382.

²⁾ Ann. d. Chem. Bd. 65, 236.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. Bd. 48, 6.

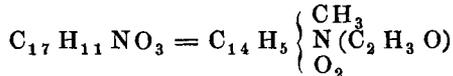
⁴⁾ Die Substanz widersteht bisweilen mechanisch dieser Lösung. Man löst dann zuerst mit Alkali und fällt mit Säure u. s. w.

71.4 pCt. C, 4.7 pCt. H und 11.1 pCt. N), welche sie als die Ammoniakverbindung eines dem Alizarinamid analogen Chrysophansäure-

imids, als $C_{14} H_5 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \\ O_2 \end{array} \right. . NH_3$ erscheinen lässt. Das freie Imid konnte

jedoch nicht erhalten werden, da, wenn man die Substanz zur Abspaltung des Ammoniaks mit Alkalien oder Säuren behandelt, sie stets unter Wasseraufnahme in Chrysophansäureamid und zuletzt in Chrysophansäure übergeht. Die Chrysophansäure konnte hierbei leicht durch ihr unlösliches Bariumsalz nachgewiesen werden, während der in Barytwasser lösliche Theil nach der Fällung mit Säure u. s. w. die Zahlen des Chrysophansäureamids gab (gefunden 70.5 pCt. C, 4.5 pCt. H und 5.3 pCt. N; berechnet 71.2 pCt. C, 4.3 pCt. H und 5.5 pCt. N). Ob dies Amid mit dem oben erwähnten identisch oder isomer ist, bleibt vvrläufig dahingestellt.

Dagegen gelingt es, aus der Ammoniakverbindung des Imids mit Essigsäureanhydrid schon durch Kochen am Rückflusskühler eine Substanz zu erhalten, welche als das acetylrte Imid zu betrachten ist. Sie überraschte uns sehr durch ihre äusseren Eigenschaften, indem sie dem Xylindein ungemein ähnlich sieht. Sie scheidet sich als in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum spurenweis lösliches dunkelgrünes Pulver ab. Chloroform löst sehr geringe Mengen; aus der grasgrünen Lösung schied sich die Substanz einmal in hübschen Nadeln von intensivstem, violetten Metallglanz ab. Durch Anwendung von Chloroform kann sie leicht von ihren Beimischungen getrennt werden, und erscheint nach dem Trocknen von schön violett metallglänzender Flächenfarbe. Ihre Analyse führt zur Formel



(berechnet 73.6 pCt. C, 4.0 pCt. H, 5.1 pCt. N; gefunden 73.3, 72.2 und 72.4 pCt. C, 3.7, 3.9 und 3.8 pCt. H, 5.9 und 6.2 pCt. N), deren genauere Deutung späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt. Von Natronlauge wird die Verbindung nicht zersetzt; conc. Schwefelsäure löst sie mit braungelber Farbe und zerlegt sie beim Erwärmen zu Chrysophansäure. Ebenso verhält sich Salpetersäure (Unterschiede vom Xylindein).

Isobuttersäureanhydrid löst beim Kochen Chrysophansäureimidammoniak mit rother Farbe auf, worauf sich blaugrüne Flocken einer jedenfalls analogen Verbindung abscheiden.

Berlin.

Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.