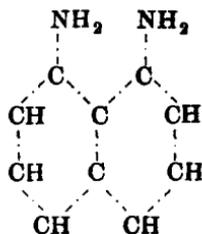
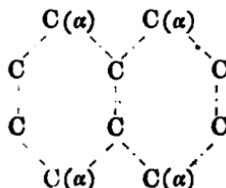


werden Das  $\beta$ -Diamidonaphtalin gleicht also in dieser Hinsicht sehr dem Orthophenylendiamin und verhält sich wie die Orthoverbindungen des Benzols, da nach Ladenburg nur die Orthoverbindungen solche condensirte Derivate liefern. Indessen muss da.  $\beta$ -Diamidonaphtalin als aus  $\beta$ -Dinitronaphtalin entstehend die Amidogruppen in verschiedenen Hälften des Naphtalinmoleküls enthalten. Das Amin kann darum keine wirkliche Orthostellung besitzen; die Amidogruppen können trotzdem eine möglichst benachbarte Stellung einnehmen, und bei Anwendung der Graebe'schen Naphtalinformel kommt man dadurch auf folgende Formel für das  $\beta$ -Diamidonaphtalin:



Es sollte darum die  $\alpha$ -Stellung folgende sein:



Um dies endgültig festzustellen, wäre es nöthig,  $\alpha$ -Derivate des Naphtalins in Benzolderivate gekannter Constitution überzuführen. Ich habe in dieser Hinsicht einige Versuche gemacht, die aber noch nicht endgültige Resultate geliefert haben.

Upsala, März 1877.

#### 141. E. Schunck und H. Roemer: Zur Kenntniss des Purpurins. Verwandlung des Purpurins in Chinizarin.

(Eingegangen am 26. März.)

Das Purpurin, jetzt seit nahezu 50 Jahren bekannt, ist seiner interessanten Eigenschaften wegen, und in Folge seiner Bedeutung als Farbstoff Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen. Doch weichen die Resultate derselben zum Theil merklich von einander ab. Die Analysen deuten alle auf eine mehr oder minder grosse Beimengung an Alizarin hin, ausgenommen etwa die von Schützenberger und Schiffert. Erst Graebe und Liebermann beseitigten jeden

Zweifel betreffs der Formel des Purpurins, indem sie es als Abkömmling des Anthracens und als ein Trioxyanthrachinon erkannten.

Die Methoden der Trennung des Purpurins vom Alizarin, welche man bis zum Jahre 1864 kannte, waren in der That sehr mangelhaft. Erst durch das Kopp'sche Verfahren ist es möglich geworden, die beiden Körper im Grossen leicht, wenn auch nicht scharf zu trennen. Das Handelsprodukt enthält gewöhnlich noch mehrere Procente an Alizarin, neben einigen anderen, jedoch verhältnissmässig leicht zu entfernenden Körpern. Selbst in einem Purpurin, welches in der Fabrik von Kahlbaum in Berlin sorgfältig gereinigt, unter Anderem zu wiederholten Malen aus Alaunwasser umkrystallisirt worden war und den Charakter ziemlicher Reinheit an sich trug, liessen sich durch die von uns auf Seite 175 dieses Jahrganges der Berichte angegebenen Methode, noch geringe Mengen von Alizarin nachweisen. Dieselben entfernten wir durch nochmaliges Aufnehmen in Alaun, unter Zurücklassung des darin schwer löslichen Antheils und darauf folgendes mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol. Dieses letztere ist zur Erlangung eines absolut reinen Produktes ganz unerlässlich.

Die Sublimation als Reinigungsmittel anzuwenden ist nur bei einem rohen Purpurin und bei geringen Mengen zu empfehlen. Sie liefert kein alizarinfreies Produkt, da das Alizarin bei ungefähr derselben Temperatur wie das Purpurin sublimirt.

Die Eigenschaften des Purpurins sind theils ungenau, theils nicht in dem Grade ausführlich angegeben (so ist z. B. der Schmelzpunkt noch nicht bekannt), wie es wohl bei einem Körper wünschenswerth ist, der schon jetzt so viele Isomere aufzuweisen hat. Wir haben dieselben deshalb an einem alizarinfreien Purpurin festgestellt, welches einen constanten scharfen Schmelzpunkt hatte, denselben, nachdem es durch die Acetylverbindung gegangen war.

Eine Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

C	65.33 pCt.,
H	3.47 -

Die Formel  $C_{14}H_8O_3$  verlangt

C	65.62 pCt.,
H	3.12 -

#### Eigenschaften.

Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe (nach Strecker und Wolff mit rother Farbe). Krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die 1 Molekül Wasser enthalten; ihre Farbe schwankt von orangeroth bis orangegeb. Aus starkem Alkohol krystallisiren kleinere, tiefroth gefärbte Nadeln, welche wasserfrei sind; die wasserhaltigen Krystalle werden bei 100° tiefroth und wasserfrei.

Sie verlieren an Gewicht:

Versuch I.	Versuch II.
6.56 pCt.	6.32 pCt.

Die Formel  $C_{14}H_8O_5 \cdot H_2O - H_2O$  verlangt eine Gewichtsabnahme von 6.56 pCt.

Das Purpurin fängt nicht wie Schützenberger angiebt bei  $250^{\circ}$  sondern bei  $150^{\circ}$  an zu sublimiren. Das Sublimat besteht aus federartigen und nadelförmigen Krystallen. Ein grosser Theil verkohlt. Sublimirtes Purpurin krystallisirt gewöhnlich ohne Wasser, nur sehr selten, unter nicht genau festzustellenden Bedingungen erhält man die langen, wasserhaltigen Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $253^{\circ}$ .

Mehrmaliges Sublimiren drückt denselben merklich herab, was auf eine Zersetzung hindeutet; krystallisirt man das Sublimat zu wiederholten Malen aus Alkohol um, so wird der Schmelzpunkt bei eben erwählter Temperatur wieder constant.

Löslich in kochendem Wasser mit tiefgelber, in's Rothe spielender Farbe. Beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Nadeln aus. Die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder.

Löslich in Aether mit tiefgelber Farbe. Fluorescenz. Zwei Absorptionsbänder, das eine fällt mit der *F*-Linie zusammen, das andere liegt dicht an der Linie *E*, nach dem rothen Theil des Spectrums hin.

Leicht löslich in kochendem Eisessig. Dieselben Bänder wie die ätherische Lösung. Beim Erkalten krystallisiren dunkelrothe Nadeln.

Löslich in Schwefelkohlenstoff mit gelber Farbe, beim Erkalten in Nadeln krystallisirend. Dieselben Bänder wie die ätherische Lösung.

Leicht löslich in siedendem Benzol mit dunkelgelber Farbe. Krystalle, Nadeln. Absorptionsbänder wie die der ätherischen Lösung.

Löslich in concentrirte Schwefelsäure mit rosenrother Farbe. Die Lösung zeigt drei Absorptionsbänder. Das eine liegt im Gelb, die beiden anderen stimmen mit denen der ätherischen Lösung überein.

Löslich in Kali- und Natronlauge mit hochrother Farbe, an den Rändern purpurn. Die Lösung zeigt zwei Bänder im Grün. In alkoholischer Natronlauge beinahe unlöslich.

Löslich in Natroncarbonat mit derselben Farbe und denselben Absorptionserscheinungen als in kaustischem Kali.

In Ammoniak ebenso.

Ganz unlöslich in kochendem Baryt- und Kalkwasser, einen purpurrothen Lack gebend.

Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Kupferacetat einen gelben Niederschlag.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothvioletten Niederschlag, löslich im grossen Ueberschuss des Fällungsmittels.

Mit kochendem Alaunwasser erhält man die bekannte gelbrothe, stark fluorescirende Lösung. Sie zeigt dieselben Bänder wie die alkoholische Lösung. Beim Erhalten scheidet sich ein Niederschlag aus, der zum Theil aus freiem Purpurin besteht, zum Theil aus einer Purpurin-Thonerdeverbindung. Versetzt man eine Lösung von Purpurin in Soda mit Alaun, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, so bildet sich der in Wasser und Soda ganz unlösliche, rosenrothe Lack des Purpurins. Ueberschüssiger Alaun löst ihn beim Kochen auf.

Schon früher<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass eine alkalische Purpurinlösung beim Stehen an der Luft entfärbt und das Purpurin dabei oxydirt resp. zerstört wird. Herr Vogel<sup>2)</sup> glaubt, dass dieses Verhalten auf der ausserordentlichen Lichtempfindlichkeit der Lösung beruhe und dass dabei das Absorptionsvermögen für die gelben Strahlen eine Rolle spiele. Wir schreiben dies Verhalten einzig und allein dem Sauerstoff der Luft zu und sehen den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme darin, dass eine alkoholische Purpurinlösung unter Abschluss der Luft ihre Farbe dauernd beibehält, sowohl der Einwirkung des Sonnen- als des Lampenlichtes ausgesetzt. Andererseits wird eine Lösung, zu welcher die Luft Zutritt hat, auch beim Stehen im Dunklen entfärbt.

#### Derivate des Purpurins.

Sie lassen sich zum Theil nicht ganz so glatt darstellen als die des Alizarins und verwandter Körper. Besonders ist dies bei den Methyl- und Aethylderivaten der Fall. Es bilden sich verschiedene Nebenprodukte, welche die Reinigung erschweren, ja dieselbe unmöglich machen, wenn man mit nur mässigen Quantitäten arbeitet. Schützenberger und Schiffert<sup>3)</sup> haben ein Aethylderivat beschrieben und analysirt. Die Zahlen, welche sie finden, lassen sich jedoch weder mit einem Mono-, Di- oder Triäthylderivat gut vereinbaren.

#### Triacetylpurpurin.

Erhalten mit Essigsäureanhydrid bei 180°. Es ist schon von Liebermann und Giesel<sup>4)</sup> dargestellt worden. Wir finden den Schmelzpunkt etwas höher 198 --- 200°. Jedoch findet bei 193° ein geringes Zusammensintern statt. Die bei 110° getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Werthe

C	62.71
H	3.81.

<sup>1)</sup> Diese Ber. X, 175.

<sup>2)</sup> Diese Ber. X, 159.

<sup>3)</sup> Schützenberger und Schiffert. *Traité des mat. color.* II, 129.

<sup>4)</sup> Diese Ber. IX, 332.

Die Formel  $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$

C 62.82

H 3.66.

Schon verdünnte, wässrige, kalte Kalilauge führt die Verbindung in Purpurin über. Concentrirte Salpetersäure löst sie mit gelbbrauner Farbe, auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken; diese lösen sich in Kalilauge mit schön rosenrother Farbe, und zeigen die Bänder des Purpurins.

#### Bromverbindung.

Digerirt man Purpurin mit schwefelkohlenstoffhaltigem Brom mit aufrecht stehendem Kühler, so entwickelt sich sofort Bromwasserstoff; zur vollständigen Bromirung ist jedoch eine Temperatur von 150—200° erforderlich. Man erhält so eine aus Eisessig in tief rothen glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 276° liegt. Sie ist sowohl in Eisessig als in Alkohol schwerer löslich als das Purpurin. In ihren sonstigen Eigenschaften ist sie demselben äusserst ähnlich, jedoch sublimirt sie fast ohne Zurücklassung von Kohle.

Die Analyse zeigte, dass sich ein Monobromprodukt gebildet hatte.

Gefunden.

	I.	II.
Br	23.26 pCt.	23.38 pCt.

Die Formel  $C_{14}H_7BrO_5$  verlangt  
23.88 pCt.

Das Verhalten des Purpurins gegen Brom ist deshalb von besonderem Interesse, weil unter denselben Bedingungen das Isopurpurin nach Perkin<sup>1)</sup> 2 Brom, das Flavopurpurin, wie wir demnächst zeigen werden, 3 Brom aufnimmt.

#### Einwirkung hoher Temperatur auf das Purpurin.

Als wir Purpurin, welches ein reines Spectrum, frei von den Bändern des Alizarins gab, für einige Stunden einer Temperatur von 300° ausgesetzt hatten, fanden wir, dass sich dasselbe alsdann mit rothvioletter Farbe in Alkalien löste. Nach längerem Erhitzen war alles Purpurin unter starker Verkohlung zersetzt. Die Röhren öffneten sich ohne Druck, der Inhalt gab mit Kalilauge eine violette Lösung, welche Absorptionsbänder zeigte und zwar in derselben Lage aber etwas breiter als die, welche Alizarin giebt. Die alkoholische Lösung des Produktes wurde zur Reinigung mit alkoholischem Bleiacetat behandelt; es schied sich das ganz unlösliche Bleializarat aus und in dem rothgelb gefärbten Filtrat fand sich Chinizarin in Form seiner

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. XI, 425.

Bleiverbindung. Es fragte sich nun, ob sich diese Körper aus dem Purpurin gebildet hatten oder ob sie in dem angewandten Purpurin enthalten und nur leichter nach Zerstörung desselben durch die hohe Temperatur nachzuweisen waren. Um dies zu entscheiden, suchten wir nach einem Reagens, welche uns das Mittel an die Hand gab in einem Gemenge von Purpurin nebst wenig Alizarin und Chinizarin, ersteres zu zerstören und letzte intact zu lassen. So fanden wir die Methode des Nachweises von Alizarin im Purpurin, die wir früher mittheilten.<sup>1)</sup> Was dort über Alizarin gesagt ist, gilt auch für das Chinizarin, da dasselbe ebenfalls nicht in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zerstört wird.

Das zu dem eben erwähnten Versuch angewandte Purpurin enthielt in der That kleine Mengen von Alizarin, jedoch keine Spur Chinizarin. Die Bildung des Letzteren war also erwiesen, nicht so die des Alizarins. Um diese Frage zu entscheiden, gingen wir von einem alizarinfreien Purpurin aus. Wir erhitzen es unter denselben Bedingungen und fanden das Reactionsprodukt vollständig frei von Alizarin<sup>2)</sup>; das gebildete Chinizarin konnte leicht in den schönen, hochrothen Krystallen erhalten werden, die den von Grimm<sup>3)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 193—194° besaßen. Auch die anderen von ihm angegebenen Eigenschaften fanden wir bis in die kleinsten Details an unserem Produkt wieder, so dass wir eine Analyse für nicht nöthig erachteten.

Um alles Purpurin zu zerstören, ist eine lang andauernde hohe Temperatur nöthig. Man thut besser, das Rohr mit dem Purpurin nur 6—7 Stunden auf 300° zu erhitzen und dann das Chinizarin vom unangegriffenen Purpurin und Nebenprodukten auf folgende Weise zu trennen. Zunächst kocht man einige Male mit verdünnter Sodalösung; diese nimmt den grössten Theil des unveränderten Purpurins, sowie der Nebenprodukte auf, darauf mit verdünnter Kalilauge. In diese Lösung leitet man Kohlensäure ein, hierbei fällt hauptsächlich das Chinizarin und das Purpurin bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt, gewaschen, wieder in Alkali gelöst und von Neuem Kohlensäure eingeleitet und dies Verfahren so oft wiederholt, bis kein Purpurin mehr im Filtrat nachzuweisen ist. Der Niederschlag besteht aus fast reinem Chinizarin, dem nur geringe Quantitäten eines in Alkohol unlöslichen Körpers beigemischt sind.

<sup>1)</sup> Diese Ber. X, 172.

<sup>2)</sup> Schiel, Liebig's Annalen 60,74 und dann Bolley, Journ. f. prakt. Chem. 99, 305 behaupteten, dass das Purpurin schon beim Sublimiren, also bei 150° oder beim Digeriren mit Wasser bei 200° Alizarin bilde. Rosenstiehl hat diese Angabe neuerdings (Compt. rend. 79, 669) für irrig erklärt.

<sup>3)</sup> Diese Ber. VI, 508.

Dieses zuerst von Auerbach<sup>1)</sup> zur Reinigung des Alizarins angegebene Verfahren, eignet sich vortrefflich, ja es ist vielleicht das beste für die Trennung kleiner Mengen Purpurin vom Alizarin. Man muss dabei nur zu concentrirte alkalische Lösungen vermeiden, weil sich dann auch das Purpurin niederschlägt.

Was die Eigenschaften des Chinizarins anlangt, so möchten wir noch bemerken, dass sie in mancher Hinsicht denen des Purpurins sehr nahe stehen. Seine Lösung in Alaun ist etwas röther als die des Purpurins, doch giebt sie dieselben Bänder. Die ätherische Lösung zeigt eine stärkere Fluorescenz, jedoch dieselbe Farbe und dasselbe Spectrum.

Die Ausbeute an Chinizarin ist keine befriedigende zu nennen; die Nebenprodukte sind in keine für die Analyse passende Form zu bringen, was es uns unmöglich macht, einen Schluss über das Wesen dieser merkwürdigen Umwandlung zu ziehen.

Manchester, 22. März 1877.

---

#### 142. Carl Kraus: Bemerkung über Zuckerbestimmung.

(Eingegangen am 27. März.)

Die in No. 19 dieser Berichte-Jahrgang 1876 und No. 2 Jahrgang 1877 erwähnte Methode der Zuckerbestimmung habe ich schon vor geraumer Zeit in Buchner's N. Repert. f. Pharm. (Bd. XXII, pag. 89) mitgetheilt.

Triesdorf, den 26. März 1877.

---

#### 143. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 27. März.)

##### XXXVIII. Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin.

Nach den Angaben, die über diese Reaction aus dem Jahre 1871 von den Herren Hübner und Müller (Lieb. Ann. 159. 186) vorliegen, bildet sich dabei eine zwischen 218° und 225° C. siedende Verbindung, welche die genannten Forscher für einen zweiwerthigen Alkohol von der Formel  $C_6H_{12}O_2$ , mit ringförmig verkettetem Kern  $C_6$ , angesprochen haben. Von anderen Beziehungen ausgehende Speculationen liessen uns diese Auffassung wenig wahrscheinlich erscheinen und veranlassten mich in Gemeinschaft mit Herrn G. Stein aus Bonn, das Studium der Einwirkung von Natrium auf Epichlor-

---

<sup>1)</sup> Auerbach, Wag. Jahresb. 1871, 796.