

C. A. C. Libosan } Assistenten am Athenaeum illustre, Gro-  
 L. C. Schwab } neburgwal, Amsterdam (durch dieselben),  
 Guido von Bechi, 29 Platten-Str., Huntern bei Zürich (durch  
 C. Liebermann und V. Meyer).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

**Als Geschenk:**

- E. Sell. Grundzüge der modernen Chemie. 2. Aufl. I. Bd. Anorganische Chemie. Berlin 1877. (Vom Verf.).  
 Pierre de Peyster Ricketts. Notes on Assaying and Assay Schemes. New York 1876. (Vom Verf.).  
 A. Arzruni. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Brechungsexponenten der natürlichen Sulfate des Bariums, Strontiums und Bleis. (Sep.-Abdr. v. Verf.).  
 Michele Fileti. Tavole di Analisi chimica qualitativa. Roma 1877. (Vom Verf.).  
 Der Naturforscher, No. 18, 14.  
 Polytechnisches Notizblatt, No. 6, 7.  
 Allgemeine Chemiker-Zeitung.

**Im Austausch:**

- Chemisches Centralblatt, No. 18, 14;  
 Deutsche Industriezeitung, No. 18, 14.  
 Journal für praktische Chemie, Heft 5.  
 Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preussen, III. Heft, März.  
 Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 5.  
 Atti della R. Accademia dei Lincei. Fasc. 3. Febbrajo.  
 Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg. T. XXIII, No. 2.  
 Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 7.  
 Bulletin de la Société industrielle de Rouen. 5<sup>e</sup> année, No. 1, Janv. et Févr. 1877.  
 Gazzetta chimica italiana. Fasc. II e III.  
 Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, No. 3.  
 Revue scientifique, No. 40, 41.

**Durch Kauf:**

- Dingler's polytechnisches Journal, Heft 6.  
 Comptes rendus, t. LXXXIV, No. 1—14.

**Der Schriftführer:**  
 A. Oppenheim.

**Der Vorsitzende:**  
 C. Liebermann.

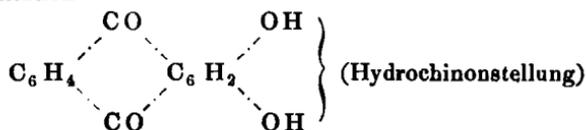
## Mittheilungen.

**153. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber die Reductions-  
 produkte des Chinizarins.**

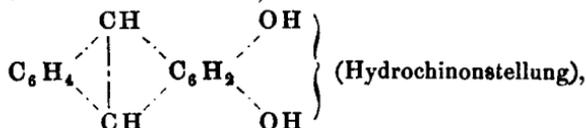
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Bei der vorliegenden Arbeit gingen wir von dem Gedanken aus, im Chinizarin in ähnlicher Weise die Ketonsauerstoffe durch Wasserstoff zu ersetzen, wie dies von dem Einen von uns und Topf (diese Ber. IX, 1201) beim Anthrachinon geschehen war. Da das Chinizarin

nach seiner Bildungsweise aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon die Constitution

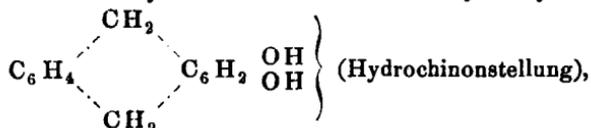


eines Anthrachinons besitzt, in welchem noch zwei Hydroxyle in der Stellung der beiden des gewöhnlichen Hydrochinons sich befinden, so musste man, falls es gelang, die Ketonsauerstoffe des Chinizarins durch je 1 H Atom zu ersetzen, zu



d. h. einem Bioxyanthracen kommen, dessen Hydroxylstellung noch die des Hydrochinons ist. Bei der Oxydation dieses als Anthracenhydrochinon zu bezeichnenden Körpers wäre dann eine dem jetzigen Anthrachinon isomere, mit dem Benzolchinon und Naphtalinchinon ganz ähnlich constituirte Verbindung, welcher man den Namen Anthracenchinon geben könnte, zu erwarten. Diese Verbindung wäre um so interessanter, als sie an genau demselben Kohlenstoffcomplex die beiden so nahe verwandten Klassen der Doppelketone und der eigentlichen Chinone zu vergleichen gestatten würde.

Die Untersuchung, welche in der Beschaffung grösserer Mengen Chinizarins nicht unbedeutende Schwierigkeiten bietet, ist übrigens noch nicht ganz bis zu dem gewünschten Ende gediehen. Einestheils werden die beiden Sauerstoffe nicht durch je 1, sondern durch je 2 Wasserstoffatome — wie bei dem gleichen Uebergang von Anthrachinon in Anthracenbiihydrür<sup>1)</sup> — ersetzt und man gelangt so statt zum Anthracenhydrochinon zum Anthracenbiihydrürhydrochinon:



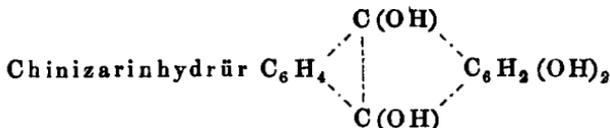
andernteils lässt die Untersuchung bisher wenigstens noch die Möglichkeit offen, dass einer der entzogenen Sauerstoffe kein Keton, sondern ein Hydroxylsauerstoff sei. Wir legen jedoch hier die obige Auffassung als die wahrscheinlichere zu Grunde, und theilen, weil die Arbeit sehr langsam fortschreitet, schon jetzt die erlangten Resultate mit.

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 1202.

Zur Darstellung von Chinizarin bedienen wir uns der von Baeyer und Caro angegebenen Methode des Erhitzens von Phthalsäureanhydrid mit Parachlorphenol (Siedep. 218°) und Schwefelsäure. In Ermangelung näherer Angaben über die geeigneten Mengen- und Temperatur-Verhältnisse bemerken wir, dass wir das Chlorphenol und die Phthalsäure in molekularen Mengen und von der Schwefelsäure das 10fache Gewicht des Chlorphenols anwandten. Das Gemisch wurde im Oelbade am Kühlrohr mehrere Stunden auf 210° erhalten. Die Ausbeute ist in Folge des Entstehens von Nebenprodukten keineswegs befriedigend, wir erhielten nur 8—10 pCt. des verwendeten Chlorphenols an Chinizarin. Lässt man die Temperatur zu hoch steigen oder den Prozess zu lange andauern, so erhält man neben dem Chinizarin viel Purpurin, welches offenbar durch Oxydation des Chinizarins durch die Schwefelsäure entsteht. Beispielsweise wurden etnmal bei der Verarbeitung von 210 Gr. Chlorphenol 20 Gr. Chinizarin und 5 Gr. Purpurin erhalten. Beide lassen sich glücklicherweise leicht z. Th. schon durch Alkohol, am besten durch Extraction des vorher von den übrigen Verunreinigungen befreiten Gemisches dieser beiden Verbindungen mit kalter Sodalösung, bis dieselbe kaum mehr gefärbt abläuft, trennen. Purpurin ist darin sehr leicht, Chinizarin nur spurenweis löslich. Wir konnten so beide Verbindungen rein darstellen. Das Purpurin ist mit dem aus Krapp erhaltenen identisch.

Die Reduction des Chinizarins wurde wie früher die des Anthrachinons mit HJ und P am aufsteigenden Kühler bewerkstelligt, und führte wie diese je nach der Concentration der HJ und der Dauer des Kochens zu verschiedenen Reductionsstufen.

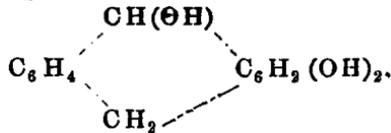
Schwache HJ und wenig P gab alsbald ein aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirendes Produkt von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}O_4$  (gef. 68.97 pCt. und 69.48 pCt. C und 4.27 und 4.46 pCt. H, ber. 69.42 pCt. C und 4.13 pCt. H). Dasselbe ist dadurch, dass es sich in Alkali mit gelber Farbe löst, die an der Luft unter Rückbildung reinen Chinizarins allmähig blau wird, genügend als



charakterisirt. Diese Reductionsstufe lässt sich eben so leicht durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Chinizarin erhalten. Sie ist ein erwünschtes Beispiel eines beständigeren aber noch den Farbstoff zurückbildenden Wasserstoffadditionsproduktes aus der Reihe der Anthracenfarbstoffe. Ihre alkalische Lösung fluorescirt, sie bildet ein unlösliches, gelbes Baryumsalz.

Ein dem vorstehenden in allen Eigenschaften sehr ähnliches Pro-

dukt entsteht zuweilen bei etwas längerer Dauer der Reaction. Der Analyse zufolge hat es die Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}O_3$  (gef. 73.62 pCt. C und 4.98 pCt. H, ber. 73.68 pCt. C und 5.26 pCt. H), es ist eine dem Anthranol vergleichbare Reduktionsstufe

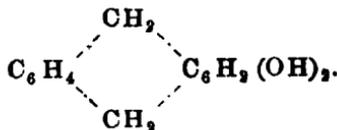


welche man als Chinizarol bezeichnen könnte, die aber nicht genauer untersucht wurde.

Kocht man Chinizarin ungefähr 1 Stunde mit HJ von 1.8 sp. G. und überschüssigem Phosphor, so entsteht eine braune, harzige Masse, welche das Endprodukt der Einwirkung bildet. Nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure wird die Substanz zunächst durch Lösen in Alkohol von dem meist in der rothen Modification befindlichen Phosphor getrennt. Das alkoholische Filtrat wird fast zur Trockne gebracht. Hierauf wird es mit starkem, wässerigen Kali versetzt, wobei es zu einem Krystallbrei erstarrt, den man auf Thonplatten absaugt. Diese grünlichgelbe Masse wird in verdünnterem Alkali gelöst, filtrirt und die Substanz aus der alkalischen Lösung mit Säure niedergeschlagen. Wenn man diese Fällung nun von Neuem wie oben in das Kalisalz umwandelt, so erhält man die Alkaliverbindung in hübschen, gelben Nadeln krystallisirt. Aus ihr wird durch Säurezusatz die alkalifreie Substanz erhalten. Man krystallisirt dieselbe noch aus Alkohol um, wobei man sie in hübschen, weisgelben, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt  $99^\circ$  erhält. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich und ertheilt diesen Lösungen eine starke, grüngelbe Fluorescenz, welche übrigens auch den beiden andern Reduktionsprodukten des Chinizarins eigen ist. Sie ist  $C_{14}H_{12}O_3$  zusammengesetzt (gef. 78.67 pCt. und 79.60 pCt. C, 5.78 pCt. und 5.84 pCt. H, ber. 79.24 pCt. C und 5.66 pCt. H) und entsteht nach der Gleichung:



Aus oben erörterten Gründen bezeichnen wir sie als Anthracenhydrürhydrochinon von der Formel:



Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung weit flüchtiger als irgend eine der bekannten Anthracenverbindungen. Man kann auch diese Eigenschaft zur Reinigung benutzen, aber da die Flüchtigkeit nicht allzugross ist, empfiehlt sich der obige Weg mehr. Ihre alkoholische Lö-

sung wird durch Eisenchloridlösung grün gefärbt. Das schon erwähnte Alkalisalz krystallisiert nur bei Ueberschuss von Alkali; durch Wasser, Alkohol oder Kohlensäure wird es in seine Componenten zerlegt. Genügend rein wird es erhalten, wenn man das frischbereitete Salz schnell auf reinen Thonplatten absaugt und unter der Luftpumpe zur Trockne bringt. Seine Formel ist  $C_{14}H_{10} \begin{matrix} (OK) \\ (OH) \end{matrix}$  (gef. 14.96 und 15.26 pCt. K, ber. 15.61 pCt. K).

Die mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Anthracenhydrürhydrochinons fällt essigsäures Kupfer und essigsäures Blei in citronengelben Flocken. Die des Bleisalzes bestehen aus mikroskopischen Nadeln, welche die Zusammensetzung  $(C_{14}H_{10}O_2)Pb$  besitzen (gef. 50.13 pCt. Pb, ber. 49.64 pCt.). Eine Acetylverbindung des Anthracenhydrürhydrochinons wurde durch Erhitzen der Verbindung mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Chloracetyl auf  $150^\circ$  erhalten. Die abgesaugte, dunkle Krystallmasse wurde durch Lösen in Benzol, Füllen eines unreineren Theils durch Zusatz von Ligroin und Verdunsten des Filtrats in hellgelben, mikroskopischen Krystallwärzchen erhalten. Sie schmilzt bei  $136 - 138^\circ$  und ist das Monoacetylderivat  $C_{14}H_{10} \begin{matrix} \{ OH \\ OC_2H_5O \end{matrix}$  (gef. 75.41 pCt. C u. 5.93 pCt. H, ber. 75.58 pCt. C und 5.51 pCt. H).

Während ein Ammoniaksalz des Anthracenhydrürhydrochinons in keiner Weise erhalten werden konnte, tritt letztere Verbindung mit grosser Leichtigkeit mit Aethylamin in Reaction; starke, wässrige oder alkoholische Aethylaminlösungen reagiren schon in der Kälte, schwächere (ca. 20procentige) beim Kochen. Die neue Verbindung bildet schöne, seidenglänzende, citronengelbe Nadeln. Sie werden weder durch Alkohol oder durch Wasser, noch durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Aus Alkohol lassen sie sich unverändert umkrystallisiren. Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_{16}H_{17}NO$  (gef. 80.25 pCt. C, 7.43 pCt. H und 6.78 pCt. N; ber. 80.33 pCt. C, 7.11 pCt. H und 5.86 pCt. N). Sie entsteht nach der Gleichung:



und besitzt die Constitution:  $C_{14}H_{10} \begin{matrix} \{ OH \\ NHC_2H_5 \end{matrix}$ . Sie schmilzt bei  $162^\circ$  und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Alkalien verändern sie in der Kälte kaum, beim Kochen entweicht Aethylamin. Conc. Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, Wasser fällt sie allmählig aus dieser Lösung. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Base, indem sie auch von verdünnter Salzsäure gelöst wird.

Die bereits oben als wichtig hervorgehobene Oxydation des Anthracenhydrürhydrochinons lässt sich durch Kochen seiner eisessigsäuren Lösung mit Braunstein und etwas Schwefelsäure leicht be-

werkstelligen. Die Lösung nimmt sehr schnell eine dunkelorange Farbe an. Filtrirt man und versetzt die kochende Lösung mit etwas Wasser, so scheidet sich die neue Verbindung in orangegelben Nadelchen ab. Sie schmelzen bei 191°. Ihre Zusammensetzung ist nicht die erwartete  $C_{14}H_8O_2$ , sondern  $C_{14}H_8O_3$  (gef. 74.54 pCt. C und 3.73 pCt. H, ber. 75.00 pCt. C und 3.57 pCt. H), es findet also neben der H-Abspaltung noch eine Sauerstoffaufnahme nach der Gleichung:



statt. Die Natur dieses mit den Monoxyanthrachinonen gleich zusammengesetzten Körpers haben wir bisher aus Mangel an Material nicht erforscht. Die Zurückführung des Anthracenhydrürhydrochinons in Chinizarin ist uns bisher nicht gelungen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

#### 154. C. Liebermann: Zur Constitution des Oxythymochinons.

In meiner früheren Abhandlung „über die Constitution des Oxythymochinons<sup>1)</sup>“ habe ich es noch zweifelhaft gelassen, ob das aus Nitrosothymol durch Nitrirung entstehende und Oxythymochinon liefernde Binitrothymol mit dem aus der Thymolsulfosäure entstehenden Binitrothymol identisch oder nur isomer sei. Ich habe mich seitdem weiter mit diesen Verbindungen beschäftigt, und mich auch durch quantitative Bestimmungen von der Identität beider überzeugt. Ich führe hier die z. Th. von Herrn Benzinger ausgeführten vergleichenden Analysen der beiderseitigen K, Ca, Ag und Ba-Salze an:

- a. bedeutet Binitrothymol aus Thymolsulfosäure,  
 b. - - - Nitrosothymol.

Kalisalze: Lange gelbe Nadeln. Die ganz lufttrockenen Salze zeigten bis 140° keine Gewichtsabnahme. Gef. für a. 13.84 pCt. K; für b. 14.22 pCt. K.  $C_{10}H_{11}(NO_2)_2$ . OK verlangt 14.06 pCt.

Bariumsalz a. von Engelhardt und Latschinoff beschriebene Nadeln von der Formel  $(C_{10}H_{11}(NO_2)_2O)_2Ba + 3H_2O$ ; verlangt 8.05 pCt.  $H_2O$  und 22.27 pCt. Ba in der entwässerten Substanz.

b. Aus kochendem Wasser krystallisirte orange Nadeln wurden beim Trocknen auf 145° dunkelroth. Wasserverlust 8.05 pCt.; Ba-Geh. des entwässerten Salzes 22.45 pCt.

Kalksalze. Aus verdünntem Alkohol, worin sehr leicht löslich in orange Nadeln, werden beim Trocknen auf 145° roth. An feuchter Luft werden die rothen Krystalle wieder orange.

<sup>1)</sup> Diese Ber. X, S. 77.