

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 Gewerbeschule.

154. C. Liebermann: Zur Constitution des Oxythymochinons.

In meiner früheren Abhandlung „über die Constitution des Oxythymochinons¹⁾“ 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 $(C_{10}H_{11}(NO_2)_2)_2Ba + 3H_2O$; 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.

¹⁾ Diese Ber. X, S. 77.

a. H_2O Verlust gef. 14.51 pCt., Ca-Gehalt im wasserhaltigen Salz 6.55 pCt. Ca, im wasserfreien 7.89 pCt. Ca;

b. H_2O Verlust gef. 14.51 und 14.60 pCt., Ca-Gehalt im wasserhaltigen Salz 6.66 pCt. Ca, im wasserfreien 7.88 pCt. Ca berechnet für $[C_{10}H_{11}(NO_2)_2O]_2Ca + 5H_2O$ 14.80 pCt. H_2O , 6.57 pCt. und resp. 8.54 pCt. Ca.

Einmal wurde aus a. ein citronengelbes Kalksalz durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten, welches die Zusammensetzung $[C_{10}H_{11}(NO_2)_2O]_2Ca + 7H_2O$ (gef. 19.54 pCt. H_2O und 8.59 pCt. Ca im wasserfreien Salz, ber. 19.56 pCt. H_2O und 8,54 pCt. Ca) besass. Dasselbe konnte indes nicht willkürlich wiedergewonnen werden.

Silbersalze. Durch Doppelzersetzung erhaltene citronengelbe Fällungen; aus verdünntem Alkohol krystallisirt kanariengelbe Nadeln. Lufttrocken.

a. Gef. 30.45 pCt. Ag

b. Gef. 30.72 pCt. Ag

berechnet für $C_{10}H_{11}(NO_2)_2OAg$ 31.12 pCt. Ag.

Dass beide Binitrothymole identisch sind, folgt übrigens zum Theil schon daraus, dass, wie ich gefunden habe, beim Nitriren der Thymolsulfosäure sich zuerst Mononitrothymol bildet und zwar dasselbe, welches durch Oxydation von Nitrosothymol mit rothem Blutlaugensalz entsteht. Man kann diese Verbindung so sehr leicht in grösserem Maassstabe darstellen, indem man eine wässerige Lösung von Thymolsulfosäure mit Salpetersäure versetzt und bei nicht über 50° bis zur Bildung des aus gelblich weissen Nadeln bestehenden Niederschlags erwärmt. Dieser wird nach dem Auswaschen und Trocknen zuerst durch Ausziehen mit kaltem Ligroin, dann durch Umkrystallisiren aus demselben Mittel gereinigt. Mononitrothymol bildet sehr dünne farblose bläulich fluorescirende Nadeln, welche bei 140° schmelzen. (Gef. 61.27 pCt. C und 6.69 pCt. H, ber. 61.53 pCt. C. und 6.67 pCt. H). Das Ammoniak und Kalisalz sind sehr leicht löslich; bei der Reinigung des Binitrothymols durch Umkrystallisiren seiner Alkalisalze wird daher das fast stets in kleiner Menge beigemischte Mononitrothymol fortgeschafft und ist aus diesem Grunde wohl bisher übersehen worden. Bei der Darstellung von Oxythymochinon aus rohem Binitrothymol entsteht in Folge der Anwesenheit des Nitrothymols meist gleichzeitig etwas Thymochinon, das mit den ersten Wasserdämpfen übergeht, aber auch noch den Schmelzpunkt des später übergehenden Oxythymochinons herabdrückt.

Uebrigens ist dies nicht der Grund der nicht übereinstimmenden Angaben über den Schmelzpunkt des Oxythymochinons, welche Engelbrecht einer- Carstanjen und ich andererseits gemacht haben, und

in Betreff deren Ladenburg annimmt, dass wenigstens die von Carstanjen auf einem Druckfehler beruhe. Engelbrecht fand 173—174^o, Carstanjen 187^o, ich 183^o. Ich bemerke übrigens, dass ich neuerdings bei mehreren in grösserem Maassstabe angeführten Darstellungen von Oxythymochinon, sowohl mit aus Thymolsulfosäure, wie mit aus Nitrosothymol bereitetem Binitrothymol, den Schmelzpunkt des in der verschiedensten Weise gereinigten Oxythymochinons gleichmässig aber durchweg selbst niedriger als Engelbrecht bei 169—171^o, beobachtet habe. Dennoch beruht weder meine frühere Angabe, noch die von Carstanjen, wie mir derselbe gütigst mittheilte, auf einem Irrthum. Ich habe den höheren Schmelzpunkt nicht wieder, Carstanjen hat ihn auch neuerdings wieder, aber auch den niederen (169^o) beobachtet. Der wahre Schmelzpunkt des Oxythymochinons scheint mir daher bis jetzt noch nicht sicher festgestellt.

Ob etwa bisweilen kleine Mengen eines isomeren Oxythymochinons den Schmelzpunkt herauf- oder geringe Verunreinigung u in der ganz rein erscheinenden Substanz ihn leicht herabdrücken, habe ich bisher nicht zu entscheiden vermocht. Die Identität der beiden Oxythymochinone aus Thymolsulfosäure und aus Nitrosothymol bleibt jedoch nach dem Obigen davon unberührt.

Vielleicht erklären sich diese Schmelzpunktsverschiedenheiten durch eine eigenthümliche Umwandlung, welche ich am Thymochinon, und zwar gleichmässig an dem aus Thymolsulfosäure wie an dem aus Nitrosothymol¹⁾ gewonnenen beobachtet habe, und die sich möglicherweise analog auch am Oxythymochinon vollzieht. Das gelbe Thymochinon wird nämlich bei wohllangem Stehen, namentlich in feuchtem Zustande, weiss, porzellanartig. Die Umwandlung geht von der Oberfläche aus und wird nur sehr schwer vollständig. Der Schmelzpunkt der Substanz steigt dabei stetig bis 140^o, ohne indess scharf zu sein. Das unveränderte Thymochinon lässt sich aber jederzeit leicht von dem Umwandlungsprodukt trennen, sei es durch Destillation mit Wasserdampf, sei es durch Waschen mit Aether. In beiden Fällen bleibt die neue Substanz zurück. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Spiritus in langen gelblich-weissen Nadeln leicht rein erhalten, die bei 200^o schmelzen. Ich habe diese Substanz erst vor Kurzem aufgefunden und bisher zu geringe Mengen derselben in Händen gehabt, als dass ich ihre Natur bereits sicher hätte feststellen können. Die

¹⁾ Hierbei möchte ich nachtragen, dass das Thymochinon aus Nitrosothymol nicht wie ich angab, zuerst von Armstrong, sondern bereits kurz vorher von R. Schiff erhalten worden ist. Die betreffende Angabe findet sich zwar nicht in der in diesen Berichten mitgetheilten Abhandlung von Schiff, wohl aber in dessen Dissertation. (Zürich, 1876, S. 52.)

Analyse macht es indess wahrscheinlich, dass sie ein polymeres Thymochinon ist. (Gef. 72.00 pCt. C und 7.46 pCt. H. Ber. 73.17 pCt. C und 7.32 pCt. H.)¹⁾

Berlin, Organ. Laborat. d. Gew.-Akad.

155. H. Plath: Zur Kenntniss der Krappfarbstoffe.

Die im vorliegenden Heft enthaltene Mittheilung von Schunk und Römer über Purpurin veranlasst mich, auch meinerseits einige im Anschluss an meine frühere Arbeit über Xanthopurpurin (diese Ber. IX, 1204) auf Veranlassung von Prof. Liebermann unternommene, noch nicht ganz abgeschlossene Versuche mitzutheilen. Bei denselben leitete mich wesentlich die Absicht, die Natur des Pseudopurpurins näher kennen zu lernen. Letzteres wird fast allgemein als Teträoxyanthrachinon aufgefasst, doch bleiben seine Hauptreactionen, sein leichter und glatter Uebergang in Purpurin beim Erhitzen mit Alkohol und selbst mit Wasser dabei ziemlich unverständlich, insofern man namentlich im letzteren Falle nur schwer verstehen kann, wie unter diesen Umständen eine Abspaltung eines Sauerstoffatoms vor sich gehen soll. Am besten liessen sich die Reactionen des Pseudopurpurins verstehen, wenn es als ein Hydrat oder ein Carboxylderivat des Purpurins aufgefasst werden könnte.

Ich habe mich übrigens von dem leichten Uebergang von Pseudopurpurin in Purpurin überzeugt. Dieser Uebergang findet ausser in den bereits bekannten Fällen u. A. auch beim Erhitzen von Pseudopurpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180° statt. Man erhält kleine orangegelbe, in verdünntem Alkali unlösliche, warzenförmig geordnete Nadelchen vom Schmelzpunkt 190—192°, welche mit dem von Liebermann und Giesel aus Purpurin dargestellten Triacetylpurpurin identisch sind. (Gef. 63.06' pCt. C und 4.09 pCt. H, ber. 62.83 pCt. C und 3.68 pCt. H.)

Die Analysen, welche ich mit, nach Schützenberger's Vorschrift rein dargestelltem Pseudopurpurin ausführte, stimmen gut mit der jetzt üblichen Formel $C_{14}H_8O_6$ und viel weniger mit der eines Purpurinhydrats $C_{14}H_8O_5 + H_2O = C_{14}H_{10}O_6$ überein. (Gef. 61.27 pCt. und 61.83 pCt. C und 3.06 und 2.99 pCt. H, ber. $C_{14}H_8O_6$ 61.76 pCt. C und 2.94 pCt. H. Für $C_{14}H_{10}O_6$ berechnet sich 3.49 pCt. H.)

¹⁾ Ich bin Hr'n. Ladenburg auf das Gebiet persönlicher Gereiztheit, welches er in Folge meines rein sachlichen Widerspruchs gegen einen Theil seiner Beweisführung von der Constitution des Benzols in seiner Erwiderung (diese Berichte X, S. 49—51) betreten hat um so weniger gefolgt, als ich durch die seither von mir beigebrachten Thatsachen jetzt meine sämtlichen bestüglichen Behauptungen als bewiesen und Ladenburgs entgegenstehende Anschauung als widerlegt betrachten muss.