

**295. E. Schunck und H. Römer: Ueber Anthrarufin, ein neues Bioxyanthrachinon aus der Metaoxybenzoëssäure.**

(Eingegangen am 27. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Metaoxybenzoëssäure einwirken lässt, so bildet sich ein in Wasser lösliches und ein darin unlösliches Produkt. Letzteres wiederum kann in zwei Theile gespalten werden, nämlich einen in Barytwasser löslichen und einen darin unlöslichen; der Erstere besteht, wie wir in unserer vorigen Mittheilung <sup>1)</sup> gezeigt haben, aus zwei Bioxyanthrachinonen, der Anthraflavinsäure und dem Metabenzbioxyanthrachinon. Doch damit ist diese Fundgrube von Isomeren des Alizarins noch nicht erschöpft; es ist uns gelungen, aus dem eben erwähnten in Barytwasser unlöslichen Theil noch ein Bioxyanthrachinon, vielleicht das Interessanteste von allen Dreien, zu gewinnen. Wir wollen ihm den Namen Anthrarufin geben.

Wie schon früher erwähnt, liessen wir die Schwefelsäure auf die Oxybenzoëssäure im offenen Kolben einwirken. Im Hals desselben setzte sich ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat an, welches der Schwefelsäure beim Ausgiessen eine prachtvolle Purpurfarbe ertheilte. Die Menge dieses Sublimats war jedoch eine sehr geringe, wir erhielten nur aus ein paar Eigenschaften desselben den Fingerzeig, dass der betreffende Körper in dem in Barytwasser unlöslichen Theil des Reactionsproduktes zu suchen sei. Derselbe stellt ein braunschwarzes, seinem Ansehn nach wenig zu einer Untersuchung einladendes Pulver dar. Es löst sich in Kalilauge, sowie in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig dunkelbrauner Farbe. Benzol oder Aether hingegen lösen einen Theil davon mit rein gelber Farbe. Diese Lösung enthält den neuen Körper, jedoch ist, um die ganze Menge desselben zu gewinnen, die ohnehin nicht gross ist, ein oft wiederholtes Auskochen nöthig; leichter ist die Substanz zu erhalten, wenn man von ihrer grossen Sublimationsfähigkeit Gebrauch macht. Schon wenn man das eben erwähnte schwarzbraune Pulver auf 120—130° zwischen Uhrgläsern erhitzt, erhält man die ganze Menge derselben als orangegelbes Sublimat, während der Körper, welcher sich in Alkali und concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe auflöst, vollständig zurückbleibt. Wir kommen vielleicht später einmal auf denselben zurück.

Sind die in Wasser löslichen Produkte, sowie die Anthraflavinsäure und das Metabenzbioxyanthrachinon aus dem ursprünglichen Reactionsprodukt sorgfältig entfernt worden, so genügt es, den durch Sublimation gewonuenen Körper ein bis zweimal aus Eisessig umzu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 969.

krystallisiren, um ihn rein zu erhalten. Im anderen Fall ist es gut, das Sublimat noch einmal mit Barytwasser zu behandeln, um etwa noch beigemengtes Metabenzbioxyanthrachinon abzuscheiden, was übrigens auch durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig gelingt. Die Gegenwart von Anthraflavinsäure im Sublimat ist nicht zu befürchten, da sich dieselbe bei so niedriger Temperatur nicht verflüchtigt.

Das so erhaltene Anthrarufin hat den Schmelzpunkt 280°. Die Verbrennung lieferte folgende Werthe. Die einzelnen Analysen ausgenommen die unter II und III, beziehen sich auf Produkte, die in verschiedenen Operationen gewonnen worden sind.

	Gefunden				Theorie für $C_{14}H_8O_4$
	I	II	III	IV	
C	70.05	69.76	69.70	69.53 pCt.	70.00 pCt.
H	3.57	3.63	3.50	3.44 -	3.33 -

Das Anthrufin ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe, krystallisirt daraus in gelben, regelmässigen, quadratischen Tafeln, die eine bedeutende Iridiscenz zeigen. Schwer löslich in Eisessig. Die Krystalle daraus sind in dünner Schicht gelb, in dicker rothgelb; sie besitzen einen bedeutenden Glanz und zeigen stets eine sehr charakteristische sägeförmige Gestalt. Die Lösung hat eine schwachgrüne Fluorescenz.

Ziemlich reichlich löslich in Benzol, wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Löslich in Chloroform mit gelber Farbe. Die Lösung liefert die regelmässigsten Krystalle, Prismen. Die Lösungen in allen diesen Mitteln zeigen keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunklung, hauptsächlich im klaren Theil des Spectrums.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure. Stärkere Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht kirschroth, im auffallenden Licht zeigen sie eine starke, kermesfarbene Fluorescenz. Verdünntere Lösungen nehmen dann eine prächtige carmoisinrothe Färbung an. Nur sehr verdünnte Lösungen zeigen zwei äusserst scharfe Absorptionsbänder und ein schwächeres drittes. Diese Farbenreaction ist eine enorm intensive.

1 Theil der Substanz in 10000 Theilen Schwefelsäure giebt die kirschrothe Lösung.

1 Theil in 1000000 Theilen Schwefelsäure giebt noch eine stark carmoisinrothe Lösung.

1 Theil in 10000000 Theilen Schwefelsäure zeigt noch deutlich in einer 1 Zoll dicken Schicht die carmoisinrothe Färbung.

Die Absorptionsbänder sind noch zu sehen, wenn die Lösung so verdünnt ist, dass sie fast wasserhell erscheint.

Äusserst geringe Mengen von Salpetersäure oder salpetriger Säure verwandeln die carmoisinrothe Lösung in eine intensiv gelbe,

welche keine Absorptionsbänder mehr zeigt. Um das Anthrarufin überhaupt aus der Oxybenzoësäure zu erhalten, muss man eine reine Schwefelsäure anwenden.

Löslich in Kalilauge mit olivengelber Farbe. Salzsäure giebt einen orangefarbenen Niederschlag.

In kohlensaurem Natron fast unlöslich.

In Ammoniak fast unlöslich, selbst beim Kochen.

Der Barytlack und der Kalklack sind carmoiroth gefärbt und unlöslich.

Alkoholisches Bleiacetat giebt keinen Niederschlag.

Alkoholisches Kupferacetat giebt eine braunrothe Fällung.

Von Chlorkalk wird es nicht angegriffen.

Es färbt Thonerde und Eisenbeizen nicht an.

Es liefert ein Nitroprodukt.

Die Lösung in Kalilauge wird beim Kochen mit Zinkstaub in eine grüne, stark fluorescirende verwandelt.

Die Ausbeute an Anthrarufin ist etwas geringer, als die an Metabenzbioxyanthrachinon; wir erhielten bei verschiedenen Darstellungen die Anthraflavinsäure, das Metabenzbioxyanthrachinon und das Anthrarufin immer in nahezu denselben Verhältnissen, nämlich aus 100 Gr. Oxybenzoësäure:

	30 Gr. Anthraflavinsäure
4—5	- Metabenzbioxyanthrachinon
2	- Anthrarufin.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt auch diesen Körper bei stärkerem Erhitzen in ein in Wasser lösliches Produkt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthrarufin.

Während die übrigen Bioxyanthrachinone durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid schon bei 150—170° vollständig in die Diacetylverbindungen übergeführt werden, ist bei dem Anthrarufin mindestens eine Temperatur von 200° nöthig. Der Rohrinhalt besteht dann aus einem Brei gelber Nadeln, die vollständig unlöslich in Kalilauge sind. Sie lösen sich nur sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, welcher das beste Lösungsmittel für das Umkrystallisiren ist. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 245°; beim Schmelzen findet eine starke Gasentwicklung statt.

Die Analyse lieferte die für ein Diacetylbioxyanthrachinon erforderlichen Zahlen.

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$
C	66.55 pCt.	66.66 pCt.
H	4.15 -	3.70 -

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit derselben prachtvollen Farbe wie das Anthrarufin selbst.

### Einwirkung von Kalihydrat auf Anthrarufin.

Kocht man das Anthrarufin mit Kalilauge, so scheidet sich, wenn dieselbe eine gewisse Concentration erlangt hat, ein braunrothes Kalisalz in Form von Nadeln ab; verdampft man weiter, so bildet sich ein indigoblaues Salz, welches auf Zusatz von Wasser wieder in die blaurothe Modification übergeht. Erhitzt man endlich bis zum Schmelzen, so resultirt eine dunkelblaue, stark metallglänzende Masse, die sich in Wasser mit blauvioletter Farbe auflöst. Es zeigte sich jedoch noch die Anwesenheit von unangegriffenem Anthrarufin; nach Entfernung desselben wurde nach Zusatz von Salzsäure eine braungelbe Substanz erhalten und diese zur weiteren Reinigung sublimirt. Man erhält so kleine, rothe Nadeln, vermuthlich das betreffende Trioxyanthrachinon darstellend. Sie haben folgende Eigenschaften:

Löslich in Kalilauge mit indigoblaue Farbe.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen blauvioletten Niederschlag.

Alkoholisches Kupferacetat eine blaue Lösung.

Wir müssen die Charakterisirung dieses Körpers als Purpurin, (es scheint von allen bekannten verschieden zu sein) aufschieben, bis uns eine etwas grössere Menge davon zur Verfügung stehen wird. Der Schmelzprocess gab, wie dies bei Anwendung einer kleinen Menge Substanz und einer verhältnissmässig hohen Temperatur wohl natürlich ist, eine sehr geringe Ausbeute.

Wir haben vergebliche Versuche gemacht, das Metabenzbioxyanthrachinon und das Anthrarufin in etwas grösserer Menge aus der Oxybenzoesäure zu gewinnen; wir haben zu dem Zweck noch verschiedene andere wasserentziehende Mittel auf dieselbe einwirken lassen, sind aber schliesslich wieder zur Schwefelsäure zurückgekommen.

Vielleicht begegnen wir dem Anthrarufin einmal auf anderem Wege und in grösserer Menge, so dass wir sein Verhalten in der Kalischmelze und den dabei gebildeten Körper näher studiren können, seine interessanten Eigenschaften fordern wohl dazu auf.

Manchester, 23. Mai 1878.

### 296. P. Gukassianz: Ueber die Bildung des rohen Corallins.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die sehr umfassenden Untersuchungen über den Farbstoff, welchen Schmitt und Kolbe zuerst durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure darstellten, haben bisher den Verlauf der Reaction selbst noch nicht aufgeklärt, namentlich ist es unent-