

auf einem ähnlichen, aber doch etwas verschiedenem Wege (durch Oxydation der Anthracensulfosäure und Verschmelzen ihres Oxydationsprodukts mit Kali) Alizarin erhielten. Indess scheint mir dieser Schluss nicht ganz gerechtfertigt; vielmehr ist es mir wahrscheinlich, dass wir damals wesentlich Anthracenmonosulfosäuren unter Händen hatten, welche zuerst in Anthrachinonmonosulfosäuren und beim Schmelzen mit Kali in Alizarin übergingen.

Da das aus Anthracensulfosäure dargestellte Alizarin damals nicht analysirt worden war, lag aber immerhin die Möglichkeit vor, dass es mit den, in der Kalischmelze des Anthrarufins und des Chryszazins sich bildenden, dem Alizarin sehr ähnlichen, Oxydationsprodukten (Oxyanthrarufin, Oxychryszazin) verwechselt worden sei. An einer noch von jenen ersten Versuchen herrührenden Probe habe ich jedoch durch entscheidende Reactionen festgestellt, dass der damals gewonnene Farbstoff wirklich Alizarin war.

Von den Sulfosäuren aus verläuft die Reihe der zu den Oxyanthrachinonen führenden Umwandlungsprocesse fast quantitativ. Es wird daher auf diesem Wege voraussichtlich noch eine reiche Ausbeute aufschlussbringender Verbindungen erhalten werden können, deren Bearbeitung ich mir noch vorbehalten möchte.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

421. C. Liebermann u. K. Bosck: Ueber Anthracendisulfosäure und deren Umwandlung in Anthrarufin.

(Eingegangen am 17. August.)

Lincke¹⁾ schreibt vor zur Gewinnung der Anthracenmonosulfosäuren 1 Th. Anthracen mit 3 Th. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade so lange zu erwärmen, bis eine Probe mit schwach brauner Farbe und fast vollständig von Wasser gelöst wird. Obwohl hierbei die Zeit und die Wärme des Wasserbades noch eine bedeutende Rolle spielen, so ist es uns doch niemals gelungen, unter diesen Umständen reine Monosulfosäure zu isoliren. Im Gegentheil erhielten wir meist nicht allein vorwiegend, sondern leicht ausschliesslich Anthracendisulfosäuren in den gebildeten schwer löslichen Bleisalzen. Die Schwefelsäuremenge ist daher wohl von Lincke zu gross angegeben, da mit geringeren Mengen Schwefelsäure früher auch Graebe und Liebermann²⁾ die Bildung von Monosulfosäure beobachteten.

Für die Darstellung der nachstehend beschriebenen Disulfosäure wurde meist so verfahren, dass 100 g Anthracen mit dem

¹⁾ Journ. pr. Ch. [2] 11, 222.

²⁾ Diese Berichte I, 187.

dreifachen Gewicht conc. Schwefelsäure in einer Porzellanschale zusammengerieben, und das Gemisch etwa 1 Stunde lang auf dem sehr gelinde erwärmten Wasserbade unter Umrühren digerirt wurde, so dass etwa 20 — 30 g Anthracen in Lösung gingen. Hierbei bilden sich zwar auch noch mehrere Sulfosäuren, aber nur die eine scheidet sich, nach bekanntermaassen geschehener Ueberführung in die Bleisalze, bei starkem Einengen des wässrigen Filtrats in Form ihres schwer löslichen, gelblichweissen Bleisalzes aus, dessen Menge dann etwa das halbe Gewicht des in Lösung gegangenen Anthracens beträgt.

Will man gleichzeitig die zum Chrysazin (siehe die vorstehende Abhandlung) führende Sulfosäure darstellen, so brauchen die Verhältnisse nur so abgeändert zu werden, dass man auf dem kochenden Wasserbade etwa die Hälfte des Anthracens in Lösung bringt. Bei Anwendung von 200 g Anthracen, von denen 100 g in Lösung gegangen waren, hatten sich, als die Lösung der sulfosauren Bleisalze auf etwa 1 l eingeengt war, 15 g der letzteren Verbindungsreihe angehöriges (trockenes) Bleisalz abgeschieden. Die Mutterlaugen liessen erst nach beträchtlich weiterem Einengen ziemlich plötzlich 45 g des zur Anthrarufinreihe gehörenden Salzes fallen.

Die beiden Salzreihen werden am besten mittelst der Natriumsalze unterschieden, welche man durch Digestion der Bleisalze mit überschüssiger Sodalösung herstellt. Das Natriumsalz der zum Chrysazin gehörigen Reihe ist in überschüssiger Sodalösung schwerer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in grossen, schönen, langgestreckten und dadurch fast nadelförmig erscheinenden, citronengelben Blättern, während das leichter lösliche Natriumsalz der zum Anthrarufin führenden Verbindung erst beim Eindampfen der Lösung in fast weissen silberglänzenden, sehr kleinen Plättchen erhalten wird.

Beide Sulfosäuren geben durch Fällung ihrer nicht zu verdünnten Natriumsalzlösungen mit löslichen, Blei-, Barium-, Calcium- und Zinksalzen-Niederschläge, von denen die der ersteren zum Chrysazin führenden Reihe im Allgemeinen schwerer löslich scheinen und in weissen Nadeln, die der letzteren Reihe in Blättchenform ausfallen.

Hier möge die Beschreibung der Verbindungen der dem Anthrarufin zugehörigen Reihe folgen.

Anthracendisulfosaures Natron $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + x aq.$
Silberglänzende, weisse bis ledergelbe Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich und namentlich in verdünnter Lösung sehr stark blau fluorescirend. Bei 160° getrocknet gef. 12.20 und 12.21 pCt. Na, berechn. 12.04 pCt. Na.

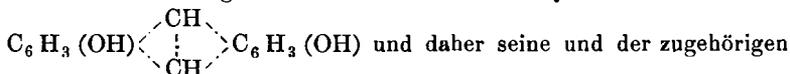
Anthracendisulfosaures Barium $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4H_2O.$
Aus nicht zu verdünnten Lösungen des Natriumsalzes mit Chlorbarium gefällt. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, die beim Trocknen

auf 170° gelblich werden. Gef. 12.90 pCt. H₂O, im trocknen Salz 28.15 und 28.70 pCt. Ba; berechn. 13.09 pCt. H₂O und 28.96 pCt. Ba.

Anthracendisulfosaures Blei C₁₄H₈(SO₃)₂Pb. Gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag. Einmal abgeschieden ist die Verbindung in Wasser sehr schwer löslich. Pb-Gehalt der bei 170° getrockneten Substanz, gef. 37.63 und 37.77 pCt., ber. 38.12 pCt. Pb.

Anthracendisulfosäure. Aus dem Bleisalz durch H₂S abgeschieden, wird beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung oder beim Zusatz von conc. Schwefelsäure zu Letzterer in krystallinischen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Flocken erhalten.

Dioxyanthracen C₁₄H₈(OH)₂. Anthracendisulfosaures Natrium wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge Kali so lange geschmolzen, bis Salzsäure in einer gelösten Probe der dunkelbraun gewordenen Schmelze einen weisslichen, flockigen Niederschlag hervorbringt. Die Temperatur der Schmelze liegt ziemlich hoch. Da Dioxyanthracen in wässriger alkalischer Lösung durch Oxydation an der Luft leicht in schwarze, unlösliche Zersetzungsprodukte übergeht, wird die Schmelze am besten nicht wie üblich gelöst, sondern nach dem Erkalten in der Silber- schale direct mit starker Salzsäure neutralisirt. Das krystallinisch abgeschiedene, hellgelbliche Dioxyanthracen wird mit Wasser ausgewaschen und mehrmals aus Eisessig krystallisirt. Auf diesem Wege wird es nicht leicht ganz rein erhalten, daher gaben die ersten Analysen etwas zu wenig Kohlenstoff (gef. 78.79 pCt. und 78.85 pCt. C und 5.18 und 5.02 pCt. H), eine sehr sorgfältig gereinigte Substanz dagegen bessere Zahlen (gef. 79.37 pCt. C und 5.18 pCt. H, berechn. 80.00 pCt. C und 4.76 pCt. H); später stellte es sich heraus, dass man zweckmässiger durch Lösen der Substanz in kaltem Alkohol und Zusatz von Wasser, wobei sie allmählig in Nadeln ausfällt, reinigt. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich; ihre verdünnten Lösungen fluoresciren ungemein stark blau. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, Säuren fällen gelblichweisse Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schmutzig rother, beim Erwärmen grüner Farbe. Sie zersetzt sich bei hoher Temperatur vor dem Schmelzen und ohne zu sublimiren. Salpetersäure und Chromsäure greifen sie heftig an, liefern aber keine gut charakterisirten Produkte; Phtalsäure konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Dies entspricht der Vertheilung der Hydroxyle auf beide aromatischen Kerne, die auch aus der Bildung von Anthrarufin folgt. Die Constitution des Dioxyanthracens ist daher

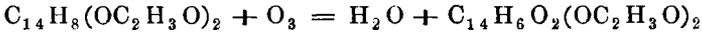


Sulfosäure Aehnlichkeit mit den monohydroxylierten resp. sulfurirten Verbindungen Lincke's verständlich, indem zwischen ihnen ein ähnliches Verhältniss wie zwischen den zum Verwechseln ähnlichen Verbindungen Monoxyanthrachinon und Anthraflavinsäure besteht.

Dibenzoyldioxyanthracen $C_{14}H_8(OC_7H_5O)_2$. Durch Kochen von Dioxyanthracen mit Benzoylchlorid und Umkrystallisiren des Reactionsprodukts aus Eisessig wird es in hübschen hellgelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt circa 263° . Gef. 80.59 pCt. C und 5.11 pCt. H; berechn. 80.38 pCt. und 4.31 pCt. H.

Diacetyldioxyanthracen $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron am aufsteigenden Kühler (siehe die folgende Abhandlung) dargestellt. Hübsche, farblose Blättchen. Schmelzpunkt $196-198^{\circ}$. (Gef. 73.30 und 73.72 pCt. C, 5.11 und 5.04 pCt. H; ber. 73.46 pCt. C und 4.76 pCt. H.)

Diacetyldioxyanthrarufin $C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Zum Zweck der Oxydation wird Diacetyldioxyanthracen in Eisessig mit etwas mehr Chromsäure gekocht als der Gleichung:



entspricht. Die Reduction der Chromsäure geht dabei sehr schnell von statten, auf mässigen Wasserzusatz zur kochenden Lösung scheidet sich die neue Substanz als gelbes Pulver ab. Aus Eisessig krystallisirt dieselbe sehr schön, in dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln. (Gef. 66.21 pCt. C und 4.28 pCt. H; berechn. 66.66 pCt. C und 3.70 pCt. H.)

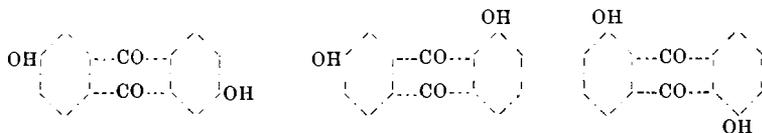
Die Verbindung schmilzt bei 244° . In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit prachtvoller, charakteristischer carminrother Farbe auf, und diese Lösung zeigt ein ausgezeichnetes, mit dem der folgenden Verbindung identisches Absorptionspektrum; durch kochende Alkalilösung werden die Acetylgruppen abgespalten, während ein Dioxyanthrachinon mit gelbrother Farbe in Lösung geht.

Anthrarufin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ wird aus dieser Lösung bei Säurezusatz in gelben Flocken gefällt. Aus Eisessig erhält man es in charakteristisch gezahnten, auffallend hellgelben Blättern, die durch federbartartige Verästelung kleiner Säulchen entstanden sind. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure schön carminroth und zeigt in dieser Lösung die Absorptionsstreifen des Anthrarufins. Es schmilzt bei 280° . Seine Zusammensetzung wurde gefunden 69.25 pCt. C und 3.73 pCt. H; berechn. 70.00 pCt. C. und 3.33 pCt. H.

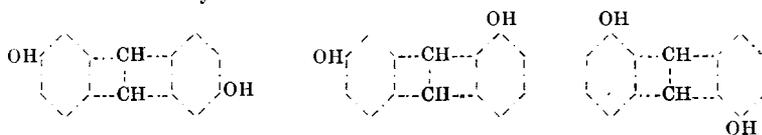
Diese Verbindung ist mit dem von Schunck und Römer vor Kurzem (diese Berichte 1878, S. 1176) aufgefundenen Anthrarufin, die vorhergehende mit dessen Acetylderivat identisch. Bei den charakteristischen und von Schunck und Römer sehr sorgfältig angegebenen Eigenschaften der Substanz ist die Identificirung nicht schwierig. Wir waren zudem in der Lage, mit einem von den Herren Schunck und Römer selbst herrührenden Präparate direct vergleichen zu können. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, bemerken wir nur, dass sich der Vergleich auf sämmtliche in der citirten Abhandlung angegebenen Eigenschaften und Derivate erstreckte und überall scharf bestä-

tigend ausfiel. Nur die Farbe der alkalischen Lösung, die im Uebrigen bei Präparaten beiderlei Ursprungs genau gleich war, aber mit der Verdünnung sehr ändert möchten wir nicht olivengelb sondern röthlichgelb nennen. Ferner sei noch auf das der Chrysamminsäure sehr ähnliche Nitroprodukt aufmerksam gemacht, das man durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht quantitativ erhält.

Schunck und Römer haben das Anthrarufin auf einem ganz andern Wege, nämlich als eins der Condensationsprodukte der Oxybenzoësäure neben Anthraflavinsäure und Metabenzbiozanthrachinon in zu weiterer Untersuchung ungenügender Menge gewonnen. Nach unserm Verfahren lässt es sich in beliebiger Menge darstellen, damit ist ferner jetzt ein zweites Produkt des Oxybenzoësäureprocesses direct aus Anthracen darstellbar. Die drei von Schunck und Römer erhaltenen Isomeren sind die einzigen, welche theoretisch aus Oxybenzoësäure entstehen dürfen und können nur folgende Formeln besitzen:



welche drei Dioxyanthracenen von der Constitution



entsprechen, deren eine dem obigen Dioxyanthracen zukommt.

Oxyanthrarufin $C_{14}H_8O_5$. Wie Schunck und Römer bereits angeführt haben, giebt Anthrarufin beim Verschmelzen mit Kali ein Oxydationsprodukt. Wir haben auch hier die von Schunck und Römer angegebenen Eigenschaften und Erscheinungen überall bestätigt gefunden, nur die Farbe der alkalischen Lösung scheint uns eher purpurn als indigblau genannt werden zu müssen, während die Schmelze in der That die letztere Farbe besitzt. Die Beizen färbt Oxyanthrarufin sehr schön alizarinartig. Es sublimirt in schönen rothen Nadeln und ergab 65.23 pCt. C; ber. 65.63 pCt. (die H-Bestimmung verunglückte).

Oxyanthrarufin ist das sechste jetzt bekannte Purpurinisomere. Weniger leicht als von den übrigen unterscheidet es sich vom Oxychryszin¹⁾, indess löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, Oxychryszin mit viel rötherer Farbe auf.

Auch das Anthrarufin bestätigt die allgemeine Regel, dass diejenigen Oxyanthrachinone, bei denen nicht mehr als ein Hydroxyl

¹⁾ Auch Anthrarufin und Chryszin sind einander sehr ähnlich.

in jedem Benzolkern sich befindet, in der Kalischmelze ganz glatt ein Atom Sauerstoff aufnehmen, während diejenigen, in welchen einer der Benzolkerne mehrere Hydroxyle enthält, diese Neigung meist nicht mehr zeigen und anderer Oxydationsmittel zur Aufnahme von Sauerstoff bedürfen. Daher verläuft bei der letzteren Gruppe (zu der auch die in der Kalischmelze entstandenen Oxyderivate der ersteren gehören) die Kalischmelze insofern ganz anders, als nicht neue Oxyprodukte durch Addition eines Sauerstoffatoms entstehen, sondern die betreffenden Verbindungen theilweise durch Oxydation zerstört, theilweise durch gleichzeitige Reduction in ihre, an den Farbübergängen leicht kenntlichen, Leukoderivate verwandelt werden.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

422. C. Liebermann und O. Hörmann: Ueber die Formeln des Rhamnetins und Xanthorhammins.

(Eingegangen am 17. August.)

Im Verlaufe unserer Arbeit über den Rhamnodulcit¹⁾ haben wir beträchtliche Mengen Xanthorhamnin und Rhamnetin gesammelt und uns dadurch veranlasst gesehen, eine Anzahl von Derivaten dieser Verbindungen darzustellen und eingehender zu untersuchen, um sicherere Stützpunkte als bisher zur Ableitung ihrer Formeln zu gewinnen. Wir liessen es uns dabei angelegen sein, durch Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung die gleichmässige Bildung derselben Verbindungen festzustellen. Die Substanzen wurden schliesslich sämmtlich noch einmal in grösserem Maassstabe dargestellt, und auf ihre Reinigung und Krystallisation die grösste Mühe verwendet, so dass wir fast nur hübsch krystallisirte Verbindungen zur Analyse bringen konnten. Im Folgenden begnügen wir uns mit Anführung der so zuletzt gewonnenen Analysen.

Für das Rhamnetin sind wir hierbei zur Ansicht gelangt, dass die von Schützenberger mit einiger Zurückhaltung²⁾ gegebene Formel $C_{12}H_{10}O_5$ die richtige ist, und dass zwei ihrer fünf Sauerstoffatome Hydroxylsauerstoffe sind.

Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$. 100 g sorgfältig gereinigtes Xanthorhamnin wurden in 700 g Wasser gelöst, und mit 30 g conc. Schwefelsäure, die zuvor mit 60 g Wasser verdünnt waren, im Wasserbade erwärmt. Wenn man das Erhitzen in dem Augenblick unterbricht, in welchem die Abscheidung von Rhamnetin beginnt, so fällt das

¹⁾ Diese Berichte XI, 952.

²⁾ „Ces résultats peuvent être résumés par les formules suivantes, qui n'ont pas d'autre valeur que de les traduire en abrégé.“ (Schützenberger in Wurtz' Diction. d. Chim. Bd. II, 1353, Paris 1876.)