

steinsäureäthern identische Weinsäurederivate erhält oder nicht. Die auf diesem Wege erhaltenen Körper sollen alsdann verglichen werden mit den direct aus Weinsäure bereiteten Aethern.

In welcher Weise sich die etwaigen Resultate zu Schlüssen über die Constitution der Fumar- und Maleïnsäure verwerthen lassen, werde ich erst discutiren, wenn ich die in dieser Mittheilung angedeuteten Versuche ausgeführt haben werde.

Bonn, den 8. August 1878.

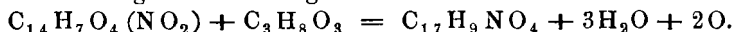
#### 431. C. Graebe: Ueber Alizarinblau.

(Eingegangen am 21. August.)

Im Anschluss an die Notiz<sup>1)</sup> über Alizarinblau, in der ich die Entdeckung und die Eigenschaften dieses neuen Farbstoffs besprach, theile ich im Folgenden die bisher zum Abschluss gekommenen analytischen Resultate mit.

Die Analysen des Alizarinblaus ergaben Zahlen, die am Besten der Formel  $C_{17}H_9NO_4$  entsprechen; doch liessen dieselben immerhin auch die Annahme von  $C_{14}H_7NO_3$  zu, da nur der Stickstoffgehalt erheblich verschieden ist und die für dieses Element gefundenen Werthe in der Mitte zwischen den für beide Formeln berechneten stehen. Es war deshalb wichtig zu versuchen, das Alizarinblau auf den demselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff oder wenigstens sauerstofffreien Körper zurückzuführen. Wie beim Alizarin ergab sich auch hierbei, dass das Erhitzen mit Zinkstaub der geeignete Weg ist, um die Muttersubstanz des Farbstoffs zu erhalten. Das Alizarinblau liefert eine Base von der Formel  $C_{17}H_{11}N$ , und es unterliegt daher keinem Zweifel, dass auch das erstere 17 Atome Kohlenstoff enthält und demselben die Zusammensetzung  $C_{17}H_9NO_4$  zukommt. Ob dieselbe vielleicht zu verdoppeln ist, lasse ich noch unentschieden, doch liegt vorläufig kein Grund dafür vor.

Nach dem erhaltenen Resultat wirkt das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reducirend, sondern es bewirkt gleichzeitig eine höchst wunderbare Synthese. Dieselbe lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



In welcher Form der Sauerstoff bei dieser Reaction auftritt, hoffe ich durch speciell auf diesen Zweck hinzielende Versuche zu ermitteln. Jedenfalls ist es die Nitrogruppe, welche ihren Sauerstoff verliert, da das Alizarinblau nicht nur, wie früher angegeben, mit Basen Salze bildet, sondern sich auch mit Säuren vereinigt. Mit Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 522.

und Salzsäure liefert es roth gefärbte Nadeln, welche nur bei Ueberschuss von Säure beständig sind und durch Auswaschen mit Wasser zerlegt werden. Dass die beiden Hydroxylgruppen des Nitroalizarins in dem Blau noch erhaltenen sind, dafür spricht die Analyse des Silbersalzes, welches man als blauen in Wasser unlöslichen Niederschlag erhält.

Die oben erwähnte Base  $C_{17}H_{11}N$ , habe ich durch starkes Erhitzen von Alizarinblau mit der zehnfachen Menge Zinkstaub in Glasretorten dargestellt. Die Anwendung von Röhren mit vorgelegtem, unvermischem Zinkstaub, wie es beim Alizarin zweckmässig ist, bot beim Blau keinen Vorzug. Die Ausbeute an neuer Base war nie eine reichliche, doch wurde sie direct fast absolut rein gewonnen. Durch Auflösen in heisser verdünnter Salzsäure, Fällen des Filtrats mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie frei von den geringen Mengen anderer Körper.

Sie krystallisirt in Blättchen oder Tafeln, die häufig eine etwas bräunliche Farbe annehmen. Sublimirt bildet sie ganz farblose Blättchen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Ihre Lösungen besitzen namentlich in verdünntem Zustande eine schöne blaue Fluorescenz. Die Untersuchung der Salze ergab, dass die aus der Elementaranalyse der freien Base hergeleitete Formel  $C_{17}H_{11}N$  die richtige ist. Dass dieselbe auch der Molekulargrösse entspricht, folgt aus zwei Dampfdichtebestimmungen. Ich hatte anfangs diese im Schwefeldampf auszuführen versucht, es hatte sich aber ergeben, dass die Temperatur des siedenden Schwefels nicht hoch genug ist. Ich wählte daher zur Erzeugung einer höheren Temperatur nach dem Beispiel von Hittorf<sup>1)</sup> Fünffachschwefelphosphor und führte die Bestimmung nach der vortrefflichen Methode von V. Meyer aus. Statt Schwefel wurden amorpher Phosphor und Schwefel in den der Formel  $P_2S_5$  berechneten Mengen in den Tiegel gebracht und durch Erwärmen ihre Vereinigung bewirkt. Es wurde dann genau verfahren, wie es V. Meyer beschrieben hat, und konnte der Versuch unter einem gut ziehenden Abzug ohne Belästigung ausgeführt werden. Nur das Reinigen des Glasgefässes nach dem Erhitzen erforderte mehr Sorgfalt wie bei Schwefel. Bei der Berechnung wurde der von Hittorf bestimmte Siedepunkt  $530^0$  zu Grunde gelegt, der freilich für Zürich etwas tiefer liegen muss, so dass die Dampfdichtebestimmungen noch besser stimmen würden. Das specifische Gewicht der Woodschen Legirung habe ich vorläufig nach den Werthen, die V. Meyer beim Siedepunkte des Wassers und Schwefels gefunden hat, für  $530^0$  zu 9.051 berechnet. Ich werde dasselbe noch durch directe Versuche ermitteln. Doch kommen auf das Endresultat geringe Verschieden-

1) Pogg. Ann. 126, 193.

heiten kaum in Betracht. Gefunden wurden die Dampfdichten zu 8.15 und 8.23, während obiger Formel 7.93 entspricht.

Die Salze der Base sind alle goldgelb gefärbt und besitzen die Lösungen derselben eine intensiv grüne Fluorescenz, die besonders schön in verdünnten alkoholischen Lösungen sich zeigt.

Das salzsaure Salz  $C_{17}H_{11}N, HCl$  bildet, aus Wasser krystallisiert, kleine Säulen, aus einer alkoholischen Lösung der Base durch Salzsäure gefällt, feine Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser und sehr wenig in Alkohol.

Das jodwasserstoffsäure Salz  $C_{17}H_{11}N, HJ$  gleicht vollkommen dem salzsauren, ist nur in Wasser etwas schwieriger löslich.

Das schwefelsäure Salz, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, hat die Zusammensetzung  $C_{17}H_{11}N, H_2SO_4$ . Es bildet Nadeln, die sich reichlich in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser und schwer in Alkohol lösen.

Durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure erhält man feine Nadeln, die sich nicht in Wasser und kaum in Alkohol lösen und der Formel,  $C_{17}H_{11}N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ , entsprechen.

Das Platinsalz,  $(C_{17}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$ , besteht aus mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser unlöslich.

In Bezug auf Farbe und Fluorescenz erinnert die neue Base lebhaft an Acridin. Die nähere Untersuchung wird wohl Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution bieten und damit den Schlüssel zur Ermittlung der Lagerung der Atome im Alizarinblau liefern.

Zürich, den 20. August 1878.

#### 432. A. Ladenburg: Einfache Methode zur Darstellung der Aldehydine.

[Der Berliner Akademie den 27. Juni vorgelegt.]

(Eingegangen am 26. August.)

Vor einigen Monaten habe ich gezeigt, dass sich die Orthodiamine von ihren Isomeren u. A. wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie mit den Aldehyden beständige salzbildende Basen, die Aldehydine, erzeugen, während die Meta- und Paradiamine, wie dies sowohl aus den Untersuchungen von H. Schiff, wie aus meinen eignen hervorgeht mit den Aldehyden Körper bilden, welche durch verdünnte Säuren sehr leicht in die Componenten Aldehyd und Diamin gespalten werden<sup>1)</sup>. Diese Reaction ist so charakteristisch, dass ich darauf

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 590.