

verloren geht. Das Chromschwarz sowohl wie das Eisenschwarz hat seine Tugenden wie seine Fehler. Zu den Tugenden des Chromschwarz gehört seine Beständigkeit gegen Säuren, zu seinen Nachtheilen das unangenehme Grünwerden durch Einwirkung von Luft und Licht, die geringe Beständigkeit gegen Alkalien (geringe Walkfähigkeit) und das Hartwerden der Wolle. Die genannten Nachtheile hat das Eisenschwarz nicht; dagegen widersteht es nicht den Säuren. Combinirt man nun auf obengedachte Art das Chrom- und das Eisenschwarz, so erhält man ein Chromschwarz, das walkfähig ist, durch Luft und Licht nicht grün wird, auch die Wolle nicht hart macht, während es andererseits den Vorzug des Eisenschwarz besitzt, d. h. beständig ist gegen die Walke und sogar gegen schwefelige Säure, was für manche Zwecke von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist.

Die allgemeine Einführung dieses Schwarz würde die chemische Fabrikation auf lohnende Art von den als Rückstand vieler Prozesse verbleibenden, lästigen Chromsäurelösungen befreien.

50. C. Liebermann: Ueber die der Chryszazinreihe angehörigen Anthracenverbindungen.

(Eingegangen am 27. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ zeigte ich, dass man vom Anthracen durch folgende Umwandlungen zu Oxyanthrachinonen gelangen kann:

Anthracendisulfosäure	$C_{14}H_8(SO_3H)_2$
Dioxyanthracen	$C_{14}H_8(OH)_2$
Acetyldioxyanthracen	$C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$
Acetyldioxyanthrachinon	$C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$
Dioxyanthrachinon	$C_{14}H_6O_2(OH)_2$

und lehrte damals zwei als Ausgangspunkte dienende Anthracendisulfosäuren kennen, von denen die eine, die ich jetzt mit α bezeichnen will, zum Chryszazin, die andre, die β heissen mag, zum Anthrarufin führte. Die Verbindungen der β -Reihe habe ich schon damals gemeinschaftlich mit Boeck eingehender beschrieben, die der α -Reihe, welche ich kurz anzudeuten mich begnügte, sollen im Folgenden ausführlicher geschildert werden.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde überall von reinem, aus Benzol umkrystallisirten Anthracen ausgegangen, und die Mengenverhältnisse der Schwefelsäure sowie die Reactionstemperatur zwischen 30—70° vielfach variirt, theils um die Bedingungen zu finden unter denen Lincke's Monosulfosäuren entstehen, theils die, unter welchen namentlich α - oder β -Disulfosäure sich bildet und die grossen

¹⁾ Diese Berichte XI, 1610.

Mengen anderer, bisher nicht fassbarer Sulfosäuren vermieden werden. Es mag gleich erwähnt werden, dass unter den angewandten Bedingungen Monosulfosäuren überhaupt nicht erhalten wurden, dass die Ausbeute an den reinen α - und β -Disulfosäuren 20 pCt. vom angewandten Anthracen nicht überschritt, und dass eine etwas höhere Temperatur (etwa 60°) für die Bildung der α -Säure am günstigsten war.

Die Trennung der Anthracendisulfosäuren von der überschüssigen Schwefelsäure stösst insofern auf Schwierigkeiten, als die Löslichkeitsverhältnisse der disulfosauren, namentlich der α -Salze sich denen der entsprechenden Sulfate meist sehr nähern. Gewöhnlich wurde die Trennung mit Bleicarbonat ausgeführt; die disulfosauren Bleisalze, obwohl einmal abgeschieden sehr schwer löslich, lösen sich dabei in den Mutterlaugensalzen auf, und fallen beim Eindampfen derselben unlöslich aus. Ein Ueberschuss von Bleicarbonat, der die Sulfosäuren unlöslich macht, wurde in der Weise vermieden, dass man von gegebenen Mengen Anthracen und Schwefelsäure ausging und nach Abzug des unangegriffenen Anthracens und unter der Annahme, dass das Gelöste in Disulfosäure verwandelt sei, die noch freie Schwefelsäure berechnete und mit der ihr äquivalenten Menge Bariumcarbonat abstumpfte. Auch so noch bleibt sulfosaures Salz bei dem Bleisulfat zurück und muss durch Auskochen mit grossen Mengen Wassers, zuletzt unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gewonnen werden. Das beim Eindampfen dieser Abkochen sich ausscheidende Bleisalz ist wesentlich α -Salz, während das erste Filtrat vom Bleisulfat beim Eindampfen ein Gemisch von α - und β -Bleisalz fallen lässt.

Die beiden isomeren Säuren lassen sich mittelst der Natriumsalze sehr leicht unterscheiden und trennen, da das der α -Reihe in Wasser namentlich aber in Sodalösung viel schwerer löslich ist und in citronengelben Nadeln erhalten wird, die bei langsamer Ausscheidung die Form stark glänzender, abgestumpfter Säulen annehmen, während das β -Salz erst bei viel weiterem Einengen der Mutterlauge sich als ledergelbe, sehr kleine Krystallblättchen abscheidet. Zur besseren Unterscheidung der beiden Isomeren wurden beide Salzreihen neben einander untersucht¹⁾. Das Krystallwasser entweicht allgemein erst bei hoher Temperatur, so dass das Trocknen bei 160° stattfinden musste. Der Wassergehalt bezieht sich auf den luft- (nicht exsiccator-) trockenen Zustand. In Alkohol sind sämtliche Salze schwer bis unlöslich.

α -Anthracendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 4H_2O$. Citronengelbe Nadeln oder Säulen. Im lufttrockenen Salz

	Gefunden		Berechnet	
Na	—	10.13 pCt.	10.13 pCt.	
H ₂ O	16.44	15.38 -	15.83 -	,

¹⁾ Die einzelnen Analysen rühren fast immer von gesonderten Darstellungen her und wurden theils von Hrn. Dr. Jäger, theils von Hrn. Dehnst ausgeführt.

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Na	11.94 11.79 pCt.	12.04 pCt.

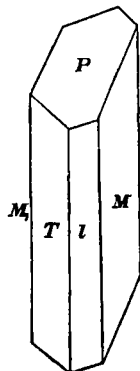
Hr. Prof. Hirschwald theilt mir über die Krystallform gütigst Folgendes mit:

Krystallsystem: triklin.

Ausbildung: langsäulenförmig.

Spaltbar: ziemlich deutlich parallel der Schiefendfläche.

Farbe: weingelb.



Combination:

$$P = {}_0 P$$

$$T_1 l = \infty P$$

$$M = \infty \tilde{P} \infty$$

Winkelmessung.

$$T : l = 139^\circ 13'$$

$$l : M = 110^\circ 53'$$

anliegend

$$T : M_1 = 109^\circ 39'$$

anliegend

$$P : M = 104^\circ 6'$$

$$P : M_1 = 75^\circ 56'$$

β -Anthracendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + \frac{1}{3}H_2O$, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr wenig Wasser gereinigt.

	Gefunden	Berechnet
$\frac{1}{3}H_2O$	12.80, 12.26 u. 11.99 pCt.	12.39 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Na	12.47 pCt.	12.04 pCt.

α -Anthracendisulfosaures Kali, $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + H_2O$.
Schwach gelbliche, silberglänzende Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.07 pCt.	4.16 pCt.,

das wasserfreie Salz enthielt

	Gefunden	Berechnet
K	18.29 pCt.	18.88 pCt.

α -Anthracendisulfosaurer Kalk, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 5H_2O$.
Fällt aus der Lösung der Alkalisalze durch Chlorcalcium in weissen Nadeln. In kochendem Wasser fast unlöslich.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	19.33 19.58 pCt.	19.31 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Ca	10.93, 10.51 u. 10.49 pCt.	10.63 pCt.

β -Anthracendisulfosaure Kalk, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 3H_2O$.
Viel löslicher, sonst dem Vorigen gleichend.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	12.64 pCt.	12.55 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Ca	10.52 pCt.	10.63 pCt.

α -Anthracendisulfosaure Baryt, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4H_2O$.
Fällt in weissen, schwerlöslichen Nadeln, in der lufttrockenen Substanz

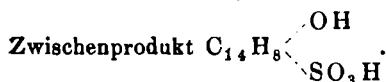
	Gefunden	Berechnet
Ba	24.84 pCt.	25.13 pCt.,
H_2O	13.08 -	13.21 -

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Ba	28.61 pCt.	28.96 pCt.;

Das Bariumsalz der β -Säure ist leichter löslich.

Die Kalischmelze dieser Sulfosäuren verlangt eine ziemlich hohe Temperatur. Bei ungenügendem Schmelzen bildet sich ein zwar durch Säuren fällbares aber beim Auswaschen wieder in Lösung gehendes



Seine Bildung vermeidet man, wenn man die fünffache Menge des Natriumsalzes an Kali anwendet, und die Schmelze bis zur Wiederverflüssigung der dickgewordenen Masse erhitzt. Obwohl sie hierbei fast schwarz wird, findet keine Verkohlung statt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze nicht in Wasser gelöst sondern in der Silberschale mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Das Dioxyanthracen scheidet sich dabei in schweren, hellgelben Flocken reichlich aus.

α -Dioxyanthracen, Chryszol¹⁾ $C_{14}H_8(OH)_2$. Man kann es aus einem kochenden Gemisch von Eisessig und Alkohol durch Wasserzusatz oder auch so krystallisirt erhalten, dass man es kalt in Alkohol löst und durch Wasserzusatz fällt. Ersterenfalls erhält man es in Blättern, im letzteren Fall in flimmernden, gelben Nadelchen.

	Gefunden	Berechnet
C	80.24 pCt.	80.00 pCt.
H	4.90 -	4.76 -

Der Schmelzpunkt der Substanz ist, da sie sich unterhalb desselben bei etwa 220° zersetzt, nicht bestimmbar. Sie ist zum Unterschied von allen andern Anthracenverbindungen ungemein leicht in

¹⁾ Zur Unterscheidung der zahlreichen in Aussicht stehenden Bioanthracene schlage ich vor, sie nach den Bioanthrachinonen gleicher Hydroxylstellung, in welche sie sich leicht überführen lassen, unter Anfügung der Endsilbe „ol“ zu benennen. Das zum Anthrarufin führende Dioxyanthracen nenne ich daher Rufol, das zur Anthraflavinsäure führende Flavol, indem hier auch die Vorsilben „antra“ entbehrlich sind.

kaltem Alkohol löslich, die gelben Lösungen fluoresciren aufs Lebhafteste blau. Trocken ist die Substanz geschmacklos, ihre alkoholische Lösung verursacht Brennen auf der Zunge.

Die Eigenschaften des Chrysazols stimmen mit dem Charakter eines wahren Phenols der Anthracenreihe gut überein. Alkalien und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe, die Carbonate etwas in der Kälte, vollkommen erst beim Erwärmen. Warme alkalische Lösungen werden an der Luft durch Oxydation grün, und setzen allmählig schwarze Häute ab. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid oder Bromwasser eine schön blaugrüne Farbreaction, Wasser fällt dann grüne Flocken. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizuckerlösung einen orangefarbenen Niederschlag.

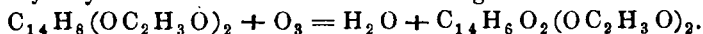
Die Eigenschaften des Rufols sind denen des Chrysazols sehr ähnlich.

Diacetylchrysazol $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Es lässt sich sehr leicht nach der früher von mir vorgeschlagenen Acetylirungsmethode mit essigsauerm Natron und Essigsäureanhydrid darstellen. Aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol krystallisirt es in silberglänzenden Blättchen oder Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	73.43 pCt.	73.46 pCt.
H	4.96 -	4.76 -

Es schmilzt bei 184° , das isomere Acetylrufol bei $197-199^{\circ}$.

Diacetylchrysazin $C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Die Oxydation des Diacetylchrysazols verläuft nach der Gleichung:



Zur Oxydation wendet man Chromsäure (das $1-1\frac{1}{2}$ fache Gewicht) in Eisessig an, darf jedoch nicht ganz zum Sieden steigen, weil sich sonst die Acetylgruppen z. Th. mit abspalten. Die Acetylverbindung bildet aus Eisessig oder Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt gelbe Nadeln oder heller gelbe, äusserst dünne und langgestreckte Blättchen vom Schmelzpunkt $227-232^{\circ}$. Sie gleichen völlig den direkt mit ihnen verglichenen des Diacetylchrysazins aus Chrysamminsäure.

	Gefunden	Berechnet
C	66.74 pCt.	66.66 pCt.
H	3.84 -	3.70 -

Chrysazin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$. Wird aus der letzteren Verbindung durch Kochen mit Kali und Fällen der gelbrothen Flüssigkeit mit Säure in braunen Flocken gewonnen, die ziemlich gut in rothen Nadeln sublimiren. Aus Alkohol erhält man diese in prächtig gelbrothen Nadeln oder in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt $191-192^{\circ}$.

	Gefunden	Berechnet
C	69.43 pCt.	70.00 pCt.
H	3.49 -	3.39 -

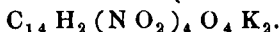
Alkalien lösen es mit gelbrother Farbe, Carbonatlösungen nur beim Erwärmen, das Kalk-, Barium- und Bleisalz sind unlöslich. Die gelbrothe Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt zwei verwaschene Absorptionstreifen, im Grün und zwischen Grün und Blau. Spektroskopisch kann man daher Chrysazin und Anthrarufin, welches einen sehr scharfen Streifen im Gelb zeigt, gut unterscheiden.

Unterschiede mit dem früher von mir¹⁾ und Giesel aus Aloe-Chrysamminsäure dargestellten Chrysazin wurden auch beim directen Vergleich beider Verbindungen nicht aufgefunden; um aber bei der hier schon sehr zugespitzten Isomerie nicht fehl zu gehen, hielt ich es für angezeigt, wie früher das Chrysazin (aus Chrysamminsäure), so jetzt das Chrysazin (aus Anthracensulfosäure) in Chrysamminsäure überzuführen und die sehr charakteristischen Salze der Letzteren zum Vergleich zu benutzen.

Die Darstellung der Chrysamminsäure aus Chrysazin (aus Anthracensulfosäure) wurde wie früher von mir angegeben bewirkt. Beim Umkrystallisiren des gelben Niederschlags aus rauchender Salpetersäure wurden die wohlbekannten, stark glänzenden, unter dem Mikroskop charakteristischen, klinorhombischen Prismen erhalten. Nach Hrn. Prof. Hirschwald's Mittheilung ist die krystallographische Uebereinstimmung zweifellos.

Für die chrysamminsäuren Salze haben Giesel und ich zum Theil von Mulder's Angaben abweichende Krystallwassergehalte gefunden. Es bot sich daher die willkommene Gelegenheit, sowohl unsere früheren Krystallwasserbestimmungen zu bestätigen als auch in dieser Weise das Chrysazin aus Anthracensulfosäure mit dem früher aus Chrysamminsäure dargestellten noch näher zu identificiren. Ich bin dabei zu die früheren Beobachtungen durchweg bestätigenden Resultaten gelangt.

Tetranitrochryszakalium (aus Anthracensulfosäure),



Das Salz gleicht ganz dem bekannten chrysamminsäuren Kali. Lufttrocken ist es wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
K	15.64 pCt.	15.73 pCt.

Dasselbe haben wir früher für chrysamminsäures Kali, welchem Mulder 3 Mol. Wasser zuschreibt, gefunden.

Tetranitrochryszinmagnesium, $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4.Mg + 5H_2O$, prachtvoll roth-gold glänzende, äusserst dünne Krystallblättchen. Unter dem Mikroskop zeigten sie genau die Formen des (Aloe) chrysamminsäuren Salzes.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	17.09 pCt.	16.91 pCt.,

¹⁾ Annalen d. Chemie, Bd. 183, S. 194.

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Mg	5.41 pCt.	5.42 pCt.

Denselben Krystallwassergehalt fanden wir früher, Mulder 6 Mol.

In Folge der so nachgewiesenen Identität des aus Anthracen-sulfosäure dargestellten Chrysazins mit dem früher bekannten gehört nun auch die Chrysammensäure zu den synthetisch vollkommen darstellbaren Verbindungen.

Zur Kenntniss des isomeren Anthrarufins schien es geeignet auch bei diesem die Nitroverbindung zu untersuchen.

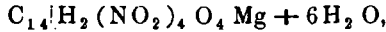
Anthrarufin liefert mit rauchender Salpetersäure gekocht eine Nitroverbindung, welche der Chrysammensäure sehr ähnlich ist. Sie ist aber in rauchender Salpetersäure viel weniger löslich und krystallisirt daraus in gelben, äusserst kleinen Blättchen, welche unter dem Mikroskop sehr scharf die Form rhombischer Platten, und ohne die Abstumpfungsfächen zeigen, welche für die Chrysammensäure charakteristisch sind. Auch die Salze gleichen den chrysammisäuren sehr, zeigen aber andern Krystallwassergehalt.

Tetranitroanthrarufinkalium, $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4K_2 + H_2O$, krystallisirt in braunen, metallglänzenden, schwerlöslichen, mikroskopischen Säulchen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.48	3.81 pCt.
im wasserfreien Salz		3.50 pCt.,

	Gefunden	Berechnet
K	16.05 pCt.	15.73 pCt.

Tetranitroanthrarufinmagnesium,



grüne, metallglänzende, schwerlösliche Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	18.84 pCt.	19.63 pCt.;
im wasserfreien Salz		

	Gefunden	Berechnet
Mg	5.34 pCt.	5.45 pCt.

Tetranitroanthrarufinnatrium, $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Na_2 + 4H_2O$, schöne, dunkelgrün kantharidenglänzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.26 pCt.	13.42 pCt.,
im wasserfreien Salz		

	Gefunden	Berechnet
Na	9.88 pCt.	9.92 pCt.