

51. C. Liebermann: Ueber die Reduction von Anthrachinon-  
sulfosäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Januar vom Verfasser.)

Um im Anschluss an die vorstehende Arbeit zu einer Anthracen-  
monosulfosäure zu gelangen habe ich versucht die Reduction der  
Anthrachinonsulfosäuren zu bewerkstelligen. Dieser Weg ist weniger  
umständlich als es auf den ersten Blick scheint, da in der Alizarintechnik  
behufs Erzielung reiner Farbstoffe eine Trennung der Sulfosäuren  
stattfindet, wobei eine zum Oxyanthrachinon und Alizarin führende  
Mono- und zwei zu den Purpurinen führende Disulfosäuren unterschieden  
werden. Die Reinheit der industriell gewonnenen Monosulfosäure hat  
mich in Erstaunen gesetzt; durch zweimaliges Auflösen des technisch  
dargestellten Natronsalzes in kochendem Wasser und Fällen mit Alkohol  
konnte dasselbe analysenrein erhalten werden.

Anthrachinonmonosulfosaures Natron<sup>1)</sup>  $C_{14}H_7O_2(SO_3Na)$   
+  $H_2O$ . In kaltem Wasser wenig lösliche, weisse Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	5.94 pCt.	5.49 pCt.
Na	7.28 -	7.01 -

Anthrachinonmonosulfosaurer Baryt  $(C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3)_2Ba$   
+  $H_2O$ . Fällt durch Chlorbarium aus der Lösung des Natronsalzes  
in unlöslichen Flocken, die aus sehr kleinen Blättchen bestehen.

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	2.53 pCt.	2.47 pCt.,
im wasserfreien Salz		

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.04 pCt.	19.03 pCt.

Das Bariumsalz ist sehr schwer, das Kalksalz leichter löslich.

Anthrachinonmonosulfosaurer Kalk  $(C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3)_2Ca$   
+  $2H_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	5.82 pCt.	5.54 pCt.,
im wasserfreien Salz		

	Gefunden	Berechnet
Ca	6.51 pCt.	6.51 pCt.

Kocht man Anthrachinonmonosulfosaures Natron in der früher  
von mir angegebenen Weise mit Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.)  
und rothem Phosphor einige Stunden am aufsteigenden Kühler, so  
wird es reducirt. Das Reductionsprodukt ist eine Sulfosäure, deren  
Natriumsalz man leicht in der Weise gewinnt, dass man die Masse  
verdünnt, kochend vom Phosphor abfiltrirt und die Jodwasserstoff-

<sup>1)</sup> Diese Salzreihe beschreibe ich hier nur soweit, als es die Beläge erfordern;  
da eine Bearbeitung derselben von anderer Seite in Aussicht steht.

säure solange abdestillirt, bis der Rückstand beim Erkalten erstarrt. Von den Säuren des Phosphors und der Jodwasserstoffsäure ist die Trennung sehr leicht durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Fällen der wässrigen Lösung mit Koch- oder Glaubersalzlösung zu bewerkstelligen. Sehr auffällig ist es, dass man trotz der Anwesenheit der Jodwasserstoffsäure das Natronsalz erhält, dessen Säure demnach den Mineralsäuren an Stärke nahe steht.

Anthracenhydrürmonosulfosaures Natron  $C_{14}H_{11}SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ . Das in kaltem Wasser mässig lösliche Salz krystallisirt in prachtvollen, zolllangen asbestartigen Nadeln, welche so voluminös sich ausscheiden, dass das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, der das Wasser schwammartig aufgesaugt enthält. Exsiccator trocken verlor das Salz 3.87 und 3.90 pCt.  $H_2O$ , ber. 3.09 pCt.  $H_2O$ <sup>1)</sup>. Die bei 180° getrocknete Substanz ergab 8.20 und 8.39 pCt. Na, 60.14 pCt. C, 3.92 pCt. H und 11.17 pCt. S; ber. 8.15 pCt. Na, 59.58 pCt. C, 3.90 pCt. H und 11.35 pCt. S. Das Natriumsalz riecht nach Anthracenbihydrür. Mit Baryt-, Blei- und Kalksalzen giebt es unlösliche, weisse Niederschläge, das Silbersalz ist löslich.

Anthracenhydrürmonosulfosaurer Baryt,  $(C_{14}H_{11}SO_3)_2Ba$  (bei 180° getrocknet).

	Gefunden	Berechnet
Ba	21.08 pCt.	20.91 pCt.

Anthracenhydrürmonosulfosaurer Kalk  $(C_{14}H_{11}SO_3)_2Ca$  (bei 180° getrocknet).

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.14 pCt.	7.16 pCt.

Leider traf die Erwartung, durch Verschmelzen dieser Sulfosäuren mit Kali das Monoxyanthracen zu erhalten, nicht zu, da die Substanz sich in der Kalischmelze unter Entwicklung von Anthracen und Anthracenbihydrür zersetzte.

Um die Hydrürwasserstoffe, welche dieses Verhalten veranlassen mussten, zu entfernen, wurde die Substanz kurze Zeit mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Hierbei wurde allerdings eine neue, verschmelzbare Sulfosäure erhalten. Indess hatte die Schwefelsäure gleichzeitig eine Sulfurylgruppe eingeführt, und eine Anthracendisulfosäure erzeugt. Ich habe diese Anthracendisulfosäure weiter in der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Art umgewandelt. Ohne auf die auch hier in gleicher Weise entstehenden, aber noch nicht genügend untersuchten Zwischenprodukte einzugehen, sei nur noch erwähnt, dass als Endprodukt wieder ein Oxyanthrachinon, wie es scheint ein Gemisch von Anthra- und Isoanthraflavinsäure erhalten wurden, deren Entstehung übrigens leicht verständlich ist. Ich werde den Gegenstand weiter verfolgen.

<sup>1)</sup> Der Wassergehalt kann daher noch nicht als ganz sicher angesehen werden.