

Es ist uns gelungen, durch Einwirkung von Natriumacetatlösung auf Propionaldehyd ein dem Crotonaldehyd homologes Condensationsprodukt $C_6H_{10}O$ zu erhalten, das eine durchdringend stechende, bei 137° siedende Flüssigkeit darstellt.

Auch ein Gemischtes, vom Acet- und Propionaldehyd zugleich abstammendes Condensationsprodukt, das wahrscheinlich der Formel C_5H_8O entsprechen dürfte, haben wir erhalten, ohne es bisher noch näher untersucht zu haben.

Sowohl das neue Condensationsprodukt $C_6H_{10}O$ als auch der Crotonaldehyd sind fähig, sich mit 2 Br zu verbinden. Sie geben ferner krystallinische Verbindungen mit Natriumbisulfat, und auch die oben erwähnten Bromadditionsprodukte sind noch im Stande, mit Natriumbisulfit krystallinische Verbindungen zu liefern; der Aldehydcharakter ist also in diesen Körpern noch erhalten.

Die Wirkung nascirenden Wasserstoffs verläuft, je nach dem Verfahren, das man dabei zur Anwendung bringt, nicht immer in gleicher Weise, und zwar gilt dies ebenso vom Crotonaldehyd wie von dem homologen $C_6H_{10}O$. Bei dem einen wie bei dem andern Körper ist es uns jedoch gelungen, die Reduction in der Weise durchzuführen, dass sie in Alkohole verwandelt wurden. Eine genaue Untersuchung hat gezeigt, dass die so entstehenden Alkohole trotz des constanten Siedepunktes, den sie zeigen, keine einheitlichen Körper, sondern vielmehr Gemenge von einem gesättigten Alkohol, der in überwiegender Menge entsteht, und einem ungesättigten Alkohol sind. Ueber diese letzteren sind wir vorläufig noch nicht in der Lage, genauere Mittheilungen zu machen. Der gesättigte Alkohol, der aus dem Crotonaldehyd erhalten wird, ist normaler Butylalkohol.

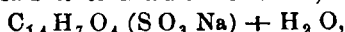
Die Reduction des Crotonaldehyds und seiner Homologen giebt also ein neues Mittel an die Hand, von den niedrigeren Alkoholen ausgehend, die Synthese der höheren Alkohole ins Werk zu setzen.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass wir auch die bei Bereitung des Crotonaldehyds zugleich entstehenden höheren Condensationsprodukte des Acetaldehyds einer näheren Untersuchung unterwerfen wollen.

151. C. Graebe: Ueber Alizarinsulfosäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Vor mehreren Jahren erhielt ich von Hrn. Glaser ein Nebenprodukt der Alizarinfabrikation, von welchem ich damals feststellte, dass es das Natronsalz einer Alizarinsulfosäure,



ist. Verschiedene Umstände hatten aber die Publikation der erhaltenen

Resultate verzögert. Ich komme jetzt auf diesen Gegenstand zurück, da Hr. Bourcart die Untersuchung fortgesetzt und es unternommen hat, die Bildung obiger Verbindung aufzuklären.

Nach den Angaben des Hrn. Glaser trat früher, als die Anthrachinonsulfosäure noch nicht mit rauchender Schwefelsäure dargestellt wurde und die Oxydationsschmelzen mit Kaliumchlorat noch nicht eingeführt waren, das erwähnte Natronsalz reichlich auf. Beim Fällen der Alizarinschmelze mit Salzsäure geht dasselbe in Lösung. Durch Eindampfen der vom Alizarin getrennten Laugen und Sättigen der Lösung mit Kochsalz bewirkt man die Ausscheidung des alizarinsulfosauren Natrons, welches durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol gereinigt wird. Es bildet orangegelbe Nadeln, löst sich leicht in Wasser, wenig in Lösungen, welche Kochsalz oder Salzsäure enthalten. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, aus heissem lässt es sich umkrystallisiren. Alkalien verwandeln die gelbe Lösung in violette. Salzsäure regenerirt das Salz mit einem Atom Natrium; durch Schwefelsäure lässt sich die freie Base ausscheiden.

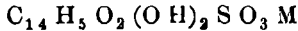
Als besonders charakteristische Eigenschaft hatte ich schon damals gefunden, dass das Natronsalz beim Erhitzen in trockenem Zustand absolut reines Alizarin liefert. Durch Schmelzen mit Alkalien lässt sich das Salz nicht in einem Farbstoff verwandeln, es entstehen braune, in Alkalien mit schmutziger Farbe lösliche Flocken. Nur unter bestimmten Bedingungen scheint sich etwas Alizarin zu bilden. Ferner tritt eine fast ganz glatt verlaufende Rückbildung von Alizarin beim Erhitzen des Natronsalzes mit concentrirter Schwefelsäure auf 200—220° ein. Auch Wasser oder verdünnte Salzsäure bewirken bei 200° eine Abscheidung von Alizarin. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Natronsalz oder die freie Säure in Phtalsäure. Diese Beobachtung beweist, dass der Schwefelsäurerest und die beiden Hydroxyle in demselben Kern enthalten sind. Nach einer privaten Mittheilung ist Hr. Mylius in der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu denselben Resultaten und zu der Ansicht gelangt, die Säure aus den Alizarinlaugen sei identisch mit der von Liebermann und mir dargestellten Alizarinsulfosäure, die neuerdings von Hrn. v. Perger¹⁾ ausführlicher beschrieben worden ist.

Da das oben erwähnte, eigenthümliche Verhalten eine nähere Untersuchung wünschenswerth macht, so hat es Hr. Bourcart unternommen, dieselben auszuführen. Durch Vergleichen des noch von den früheren Operationen in der Badischen Anilin- und Sodafabrik herstammenden Nebenprodukts mit aus Alizarin direct erhaltener Säure hat derselbe festgestellt, dass Identität vorliegt. Ehe uns die Arbeit von Hrn. v. Perger vorlag, hat er zu diesem Zweck die Ali-

¹⁾ Journal für praktische Chemie 18, 173.

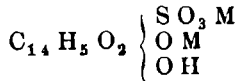
zarinsulfosäure ausführlicher untersucht. Hr. Bourcart hat gefunden, dass sich die drei verschiedenen Reihen von Salzen, welche der Formel der Alizarinsulfosäure entsprechen, darstellen lassen. Er wird dieselben später ausführlich beschreiben. Als allgemeine Resultate führe ich kurz folgende an. Die Natrium- und Kaliumsalze sind in Wasser löslich, die Salze der alkalischen Erden und von Blei sind unlöslich oder schwer löslich. Die Salze geben je nach der Anzahl der durch Metalle vertretenen Wasserstoffatome zwei verschiedene Absorptionsspectren.

Die Salze, welche der allgemeinen Formel



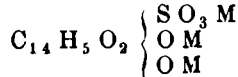
entsprechen, sind orange oder gelb und geben in trockenem Zustand beim Erhitzen Alizarin. (Die freie Säure verhält sich ebenso.)

Die Salze



liefern mit Ausnahme des Ammoniumsalzes beim Erhitzen kein Alizarin. Die Verbindungen der Alkalien sind rothviolett, die von Barium und Calcium rothgelb.

Die Salze

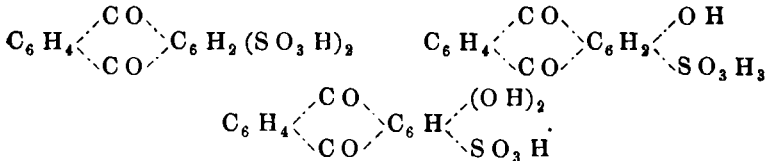


verhalten sich beim Erhitzen wie die vorhergehenden mit zwei vertretenen Wasserstoffatomen. Sie sind mehr oder weniger intensiv violett und bilden die am leichtlöslichsten Verbindungen.

Die leichte Rückbildung von Alizarin aus Alizarinsulfosäure zeigt sich, nach einer Beobachtung von Hrn. Bourcart, auch beim Behandeln der freien Säure mit concentrirter Salpetersäure. Schon in der Kälte entsteht ein schwefelfreies Produkt, welches die Zusammensetzung eines Nitropurpurins hat und vermuthlich mit dem von Strecker aus Alizarin erhaltenen identisch ist.

Die Bildung der Alizarinsulfosäure neben Alizarin in der Natronschmelze ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Wie schon erwähnt, bildete sie sich reichlich, als das Anthrachinon noch mit Schwefelsäure von 66° und bei hoher Temperatur in Sulfosäure verwandelt wurde; jetzt tritt sie nicht mehr oder nur in geringer Menge auf, seit bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure weniger hoch erwärmt wird. Mir scheint dies dafür zu sprechen, dass die Alizarinsulfosäure einer besonderen, bisher nicht isolirten Anthrachinonsulfosäure ihre Entstehung verdanke und glaube ich, dass sie auf eine Anthrachinonbisulfosäure zurückzuführen ist, welche beide Schwefelsäurereste in einem Kern enthält. Der eine wird gegen Hydroxyl ausgetauscht,

und dann verwandelt sich die Oxyanthrachinonsulfosäure in Alizarinsulfosäure, wie es folgende Formeln veranschaulichen.



Durch die Beobachtungen von Hrn. v. Perger, dass die aus Oxyanthrachinon dargestellte Monsulfosäure beim Verschmelzen den Schwefelsäurerest nicht austauscht, sondern höher hydroxylirt wird und Bioxyanthrachinonsulfosäure bildet, kann man diese Ansicht fast als bewiesen ansehen. Doch wird Hr. Bourcart versuchen, ob es nicht gelingt, die Anthrachinbisulfosäure darzustellen, welche beide Schwefelsäurereste in einem Kern enthält. Vermuthlich wird sich auch die von Hrn. v. Perger erwähnte Säure, welche Hr. Oeser in den Laugen des Alizarins gefunden, als identisch mit obiger Alizarinsulfosäure erweisen.

Genf, 23. März 1879.

152. A. Bernthsen und H. Klinger: Ueber Sulfverbindungen der Thioharnstoffe. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 28. März.)

Ob den aus Additionsprodukten von Alkyljodiden und Thioharnstoff durch Silberoxyd entstehenden Basen die Formel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{SROH}$ oder $\text{CH}_3\text{N}_2\text{SR}$ zukomme, liess sich mit den von uns früher beschriebenen Verbindungen nicht entscheiden¹⁾, da jene Basen selbst beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung im Exsiccator in Mercaptane und Dicyandiamid zerfielen. In der Hoffnung, eine beständigere Base zu erhalten, haben wir Benzylchlorid auf Thioharnstoff einwirken lassen, und es ist uns in der That gelungen, für diesen Fall die oben gestellte Frage zu beantworten.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen Thioharnstoff und Benzylchlorid bildet beim gelinden Erwärmen im Kölbchen zwei Schichten, die sich beim Umschütteln schnell mit einander vereinigen; in wenig Augenblicken erstarrt die Masse zu einem harten, gelblichen Krystallkuchen, der durch Zerreiben und Waschen mit Aether leicht gereinigt wird. Die entstandene Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 166—168°; die Analyse ergibt für sie die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SCl} = \text{CSN}_2\text{H}_5 + \text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Aus wässriger

¹⁾ Diese Berichte X, 492.