

papiersorten, vor deren Verwendung bei organischen Arbeiten nur gewarnt werden kann, intensiv gelb. Bei Reinigungsversuchen konnten daher während der Benützung dieses Filtrirpapiers nie farblose Präparate erzielt werden, bis eine mit völlig farbloser Sulfanilsäurelösung erhaltene orangerothe Färbung auf die Ursache der Misserfolge leitete. Das benützte Filtrirpapier enthielt, durch Anilinsulfat leicht nachweisbar, Holzschleifstoff. Die Färbung der Sulfanilsäure mit vorhandenem Lignin erwies sich entschieden intensiver, als die Wiesner'sche Reaction mit Anilinsulfat. Eine vergleichende Untersuchung der genannten und der ebenfalls von Wiesner angegebenen Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure wird vorbehalten.

Münster i. W., März 1879, Chem. Laborat. der Akademie.

**156. E. Schunck und H. Roemer: Ueber  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroalizarin und  $\beta$ -Amidoalizarin.**

(Eingegangen am 1. April.)

Wir haben schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass einige der Trioxyanthrachinone, so nahe sie sich auch sonst in vielen ihrer Eigenschaften stehen, ein verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigen. So bildet das Purpurin ein Monobromsubstitutionsprodukt, das Isopurpurin und das Flaropurpurin unter denselben Bedingungen ein Dibrom- resp. Tribromsubstitutionsprodukt. Aehnlichem Verhalten begegnen wir auch in der Reihe der Bioxyanthrachinone. Das Purpuroxanthin z. B. liefert ein Dibromprodukt<sup>1)</sup>, die ihm so ähnliche Anthraflavinsäure, sowie auch die Isoanthraflavinsäure Tetrabromprodukte<sup>2)</sup>. Diese Umstand ist um so beachtenswerther, als die Anzahl der bekannten Bi- und Trioxyanthrachinone in den letzten Jahren erheblich gewachsen ist. Die erste Classe zählt bis jetzt schon 8 Isomere, wenn wir von dem Isoalizarin Rochleders absehen, welches wir für identisch mit dem Purpuroxanthin halten; von den möglichen Trioxyanthrachinonen kennt man bis jetzt sieben.

Nur bei einigen dieser Körper hat man die Stellung der Hydroxylgruppen feststellen können, bei anderen weiss man nur, ob sich dieselben in einem Benzolkern befinden oder auf beide vertheilt sind, bei den übrigen auch dieses nicht. Es schien uns daher wünschenswerth, noch andere Substitutionsprodukte dieser Körper kennen zu lernen; nach genügender Ansammlung von Material lässt sich vielleicht eine weitere Classification derselben vornehmen, oder es lassen sich fernere Schlüsse auf ihre Constitution ziehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1204.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst IX, 379.

Das meiste Interesse vor Allem, bot uns die bis jetzt nur in wenigen Fällen erwähnte oder genauer studirte Einwirkung der Salpetersäure, resp. die Untersuchung der Nitro- und weiterhin der Amidoderivate. Wir werden die einzelnen Isomeren natürlich unter den möglichst gleichen Bedingungen der Einwirkung der Salpetersäure aussetzen, und haben mit dem Alizarin, als dem am leichtesten zugänglichen Körper den Anfang gemacht.

Schon Strecker<sup>1)</sup> versuchte das Alizarin zu nitriren, erhielt aber ein höher oxydirtes Nitroprodukt, das Nitrooxyalizarin. Zu einem ähnlichen oder vielleicht demselben Resultat gelangte de Lalande<sup>2)</sup>, welcher Methylnitrat auf Alizarin einwirken liess. Perkin<sup>3)</sup> war der Erste, welcher ein wahres Nitroalizarin erhielt, und zwar ging er vom Diacetylalizarin aus; wir kommen auf diese Verbindung weiter unten zurück. Rosenstiehl liess dann, aufmerksam gemacht durch die Beobachtungen von Strobel, salpetrige Säure auf Alizarin einwirken und erhielt ein Nitroprodukt<sup>4)</sup>, welches er zunächst für einen neuen Körper hielt, von dem er aber später sagt<sup>5)</sup>, dass es identisch mit dem von Perkin erhaltenen sei. Noch später<sup>6)</sup> kommt er von dieser Ansicht wieder zurück, d. h. er hält die beiden Nitrokörper doch nicht für identisch.

Wir haben nun zunächst versucht mittelst Salpetersäure zu einem Nitroalizarin zu gelangen und haben schliesslich folgende Methode für die Bildung eines Mononitroprodukts am meisten geeignet gefunden. Wir suspendirten 1 Theil fein gepulvertes, reines, trockenes Alizarin in 10 Theilen Eisessig und fügten nach und nach 0.7 Theile Salpetersäure von 42° B. hinzu; es tritt gelinde Erwärmung ein unter Bildung eines dicken, gelben Breies, welcher aus nadelförmigen Krystallen besteht. Es wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und in warmer, verdünnter Kalilauge gelöst. Beim Erkalten oder noch schneller nach weiterem Zusatz von Kalilauge fällt ein dunkel purpurfarbener Niederschlag; etwa unangegriffenes Alizarin würde in der Mutterlauge bleiben.

Man wäscht den Niederschlag mit sehr verdünnter Kalilauge bis das ablaufende Washwasser nicht mehr die Bänder des Alizarins zeigt. Dieses Umkrystallisiren aus Kalilauge kann man sich auch ersparen, wenn man die Salpetersäure so lange wirken lässt, bis in einer herausgenommenen Probe das Spectrum die Abwesenheit des Alizarins zeigs. Es kann dies geschehen ohne die Ausbeute, welche

1) Zeitschrift für Chemie 1868, 264.

2) Bull. soc. chim. de Paris 22, 541.

3) Journ. Chem. Soc. 1876, II, 578.

4) Compt. rend. 82, 1455.

5) Compt. rend. 83, 73.

6) Annal. Chim. Phys. [5], 12, 519.

eine sehr gute ist, herabzudrücken. Die eben erwähnte Kaliumverbindung wird durch Salzsäure zersetzt und das Produkt aus Eisessig umkrystallisirt; man erhält es so in langen, lebhaft glänzenden, orangefelben Nadeln, oder zuweilen auch in Blättchen. Wir glaubten anfangs in diesen nadelförmigen Krystallen eine Verbindung des Nitroprodukts mit Essigsäure vor uns zu haben, ihr Ansehen und besonders ihre Grösse erinnerten an die entsprechende Verbindung des Purpuroxanthins<sup>1)</sup>. Allein diese Krystalle behalten auch beim Erhitzen bei 150° ihren Glanz ebenso beim Kochen mit Wasser; beim Kochen mit Benzol jedoch werden sie matt. Ueberdies zeigt auch die Analyse die gleiche Zusammensetzung, wie die der in Blättchen krystallisirten Verbindung. Ein einmaliges Umkrystallisiren genügt, den Körper rein zu erhalten. No. III. der Analysen bezieht sich auf die in Nadeln krystallisirte Substanz.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_7(NO_2)O_4$
C	58.88	58.71	58.60 pCt.	58.94 pCt.
H	2.65	2.55	2.54 -	2.45 -

Es lag also ein Mononitroalizarin vor.

Seine Eigenschaften sind folgende:

Schmelzpunkt 244°, wobei Gasentwicklung eintritt.

Sublimirt in gelben Blättchen unter theilweiser Verkohlung.

Krystallisirt aus Eisessig, Alkohol und Chloroform in gelben Blättchen, aus Benzol immer, aus Eisessig und Alkohol zuweilen in Nadeln. Die Lösungen besitzen alle eine gelbe Farbe und zeigen keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunkelung des Spectrums.

Das Kali- und Natronsalz lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe, die Lösung zeigt zwei Bänder, bedeutend weiter entfernt vom Roth, und nicht so scharf als die des Alizarins. In stärkerer Kali- und Natronlauge nur beim Kochen löslich.

In verdünntem kohlen-sauren Natron und Ammoniak mit etwas röthlicher Farbe löslich, als in Kalilauge. In stärkerer Sodalösung und starkem Ammoniak schwer löslich. Die Lösungen zeigen dieselben Bänder.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. Sehr verdünnte Lösungen zeigen verwaschene Streifen an der Grenze des Grün und Blau.

Baryt und Kalklack sind braunroth gefärbt und unlöslich, ersterer etwas dunkler gefärbt.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothen Niederschlag, nicht ganz unlöslich beim Kochen.

Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 618.

Es ist ein kräftiger Farbstoff und färbt Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen matt röthlichviolett.

Wie schon erwähnt, stellten wir den eben beschriebenen Körper zunächst aus chemisch reinem Alizarin dar; wendet man das Handelsprodukt an, so erhält man im Wesentlichen dasselbe Produkt, wenn auch nicht sofort krystallisirt. Mehrmaliges Umkrystallisiren liefert jedoch die bei  $244^{\circ}$  schmelzenden Krystalle. In den Mutterlaugen findet sich in diesem Falle eine kleine Menge einer in gelbbraunen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Substanz, welche sich in Kalilauge mit gelber Farbe löst und deren Schmelzpunkt über  $295^{\circ}$  liegt. Sie sublimirt in gelben Blättchen. Wir konnten uns jedoch eine zur näheren Untersuchung genügende Menge nicht verschaffen.

Das bei  $244^{\circ}$  schmelzende Nitroalizarin stellt den Hauptbestandtheil des schon seit einigen Jahren unter dem Namen „Alizarinorange“ im Handel vorkommenden Produkts dar.

Nach den Eigenschaften zu schliessen, welche Rosenstiehl für den aus Alizarin mittelst salpetriger Säure erhaltenen Körper angiebt (die Reductionsprodukte erwähnt er nur ganz vorübergehend), lag die Vermuthung sehr nahe, dass hier dasselbe Nitroalizarin vorlag. Nur was den Schmelzpunkt anlangt, welchen Rosenstiehl gegen  $230^{\circ}$  angiebt, während wir ihn zu  $244^{\circ}$  fanden, findet eine merkwürdige Abweichung statt. Wir haben desshalb die Versuche von Rosenstiehl wiederholt und sind zu dem Resultat gekommen, dass sich durch Einwirkung der salpetrigen Säure dasselbe bei  $244^{\circ}$  schmelzende Nitroalizarin bildet, welches man durch Einwirkung von Salpetersäure erhält.

Das Nitroalizarin Perkin's dagegen ist schon der Beschreibung nach gar nicht mit dem vorher erwähnten zu verwechseln. Man braucht nur an die Farbe zu erinnern, mit der es sich in Kalilauge löst, von welcher Perkin sagt, dass dieselbe, wenn nicht gleich der des Alizarins, vielleicht mehr blauviolett ist. Dieses Nitroalizarin von Perkin wollen wir, weil es das am längsten bekannte ist, mit  $\alpha$  bezeichnen zum Unterschied von dem eben beschriebenen, welches wir  $\beta$ -Nitroalizarin nennen.

Um festzustellen, ob sich die  $\beta$ -Modification neben der  $\alpha$ -Modification bildet (Perkin spricht in seiner Abhandlung von einem Nebenprodukte), haben wir die Versuche genau nach seinen Angaben wiederholt, und haben gefunden, dass sich das  $\beta$ -Nitroalizarin bei diesem Process nicht bildet. Dagegen je nach der Temperatur, welche man anwendet, mehr oder weniger eines hoch orangeroth gefärbten Produktes, auf welches wir einmal später zurückkommen werden.

Wir können die Angaben von Perkin nur durchweg bestätigen, nur wollen wir dieselben, soweit sie sich auf die Beschreibung des  $\alpha$ -Nitroalizarins beziehen, etwas erweitern, da dasselbe jetzt, wo ein

Isomeres zu ihm getreten ist, ein noch grösseres Interesse als früher besitzt.

Es sei zunächst bemerkt, dass wir vom reinen Diacetylalizarin ausgingen, welches wir nach der vor Kurzem von Liebermann angegebenen ausgezeichneten Methode leicht in grösseren Mengen darstellen konnten <sup>1)</sup>.

Der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Nitroalizarins liegt bei 194—196°.

In Kalilauge ist es leichter löslich als die  $\beta$ -Verbindung; nach längerem Stehen jedoch scheiden sich lange, nadelförmige, dunkelblauviolett gefärbte Nadeln, das Kalisalz darstellend, ab. Die zwei Absorptionsbänder, welche die alkalische Lösung zeigt, sind nur sehr wenig weiter vom Roth entfernt als die des Alizarins. Die Lösungen in Soda und in Ammoniak haben eine mehr rothviolette Farbe, als die in Kalilauge.

In Eisessig oder Alkohol ist diese Verbindung schwerer löslich als die isomere.

In concentrirter Schwefelsäure mit tief goldgelber Farbe löslich. Absorption im blauen Theil des Spectrums.

Barytlack, blauviolett und unlöslich.

Kalklack, rothviolett und ebenfalls unlöslich.

Alkoholisches Bleiacetat giebt eine blutrothe Lösung, aus der sich beim Kochen ein rother Niederschlag abscheidet.

Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung.

Es sublimirt nur unter starker Verkohlung.

Neben diesem Körper und dem oben erwähnten, orangerothern bildet sich eine geringe Menge eines dritten. Er findet sich in den Mutterlaugen des ersten, hat nahezu dieselben Eigenschaften wie dieser, schmilzt aber erst bei 282° unter starker Gasentwicklung.

#### Acetylverbindung des $\beta$ -Nitroalizarins.

Bei Darstellung derselben stiessen wir auf einige Schwierigkeiten; das Einwirkungsprodukt des Essigsäureanhydrids auf Nitroalizarin ist in Sodalösung unlöslich. Krystallisirt man es aus Eisessig oder Alkohol um, so lösen sich die erhaltenen Krystalle zum Theil in Soda, auch zeigten die einzelnen, durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Antheile einen verschiedenen Schmelzpunkt; sie lieferten aber alle nach dem Behandeln mit Kalilauge dasselbe, bei 244° schmelzende Nitroalizin. Es war deshalb anzunehmen, dass sich die Verbindung durch Lösen in Alkohol oder Eisessig zersetzt. Wir wendeten dann Benzol zum Umkrystallisiren an; die so erhaltenen Krystalle zeigten den constanten Schmelzpunkt 218° und sind in Soda unlöslich. Sie vertragen in diesem reinen Zustande ein Umkrystallisiren aus Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1619.

oder Eisessig besser; man erhält sie aus diesen Lösungen in langen, gelben Nadeln. Eine Atomgewichtsbestimmung zeigte, dass ein Diacetylnitroalizarin vorlag.

	Berechnet für	
Gefunden	$C_{14}H_5(NO_2)_2$	$OC_2H_3O$ $OC_2H_3O$
$\beta$ -Nitroalizarin	76.77 pCt.	77.23 pCt.

Ueber die Körper, welche durch stärkere Einwirkung der Salpetersäure auf Alizarin, besonders auch auf das in concentrirter Schwefelsäure gelöste entstehen, werden wir später berichten. Wir haben auf letztere Art bis jetzt ein Nitroprodukt gewonnen, welches ein von dem  $\alpha$ - und auch von dem  $\beta$ -Nitroalizarin abweichendes Verhalten zeigt. Auch wollen wir die Einwirkung des Ammoniaks und der Schwefelsäure auf  $\beta$ -Nitroalizarin beschreiben.

#### $\beta$ -Amidoalizarin.

Behandelt man die in Kalilauge suspendirte Kaliverbindung des  $\beta$ -Nitroalizarins mit Zinkstaub, so geht die purpurrothe Farbe derselben zunächst in eine blaue über, dann entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Stehen an der Luft die blaue Verbindung zum Theil wieder abscheidet. Nach noch längerer Einwirkung des Reduktionsmittels bleibt die gelbe Lösung unverändert und giebt auf Zusatz von Salzsäure einen schmutzig braungelben Niederschlag, welchen wir nicht weiter untersucht haben. Aus dem blauen Salz erhält man durch Zersetzen mittelst Salzsäure einen rothen Körper. Derselbe bildet sich auch durch Behandeln des Nitroalizarins mit Zinnoxidulkali. Es scheint in diesem Falle die Reduction nicht so leicht weiter zu gehen. Sie gelingt ferner auch in alkoholischer Lösung mittelst Zink und Salzsäure. Die beiden ersten Methoden geben keine gute Ausbeute, da sich der Amidokörper in alkalischer Lösung bei Zutritt von Luft nach und nach zersetzt. Auch ist das auf diese Weise gewonnene Produkt nicht rein. Am besten gelingt die Reduction durch Schwefelammonium; sie liefert sofort ein reines Produkt. Man löst das Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak (von starkem wird es verändert) und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach einiger Zeit fügt man dann etwas mehr Ammoniak hinzu, und wenn die Schwefelammoniumlösung etwas stärker geworden ist, scheidet sich ein rothes Pulver ab. Nach dem Waschen mit Wasser wird es mit kochendem Eisessig behandelt, worin es sich mit gelbrother Farbe löst. Beim Erkalten scheiden sich prächtige, metallisch glänzende, tiefrothe, prismatische Krystalle aus, deren Schmelzpunkt über  $300^\circ$  liegt. Die Analyse zeigte, dass wir das  $\beta$ -Amidoalizarin in Händen hatten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7(NH_2)_2O_4$
C	65.43 pCt.	65.88 pCt.
H	3.77 -	3.52 -

Es besitzt folgende Eigenschaften:

Sublimirt in rothen Nadeln, unter Zurücklassung von viel glänzender Kohle.

Schwer löslich in Alkohol mit rothgelber Farbe.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe.

Schwer löslich in Salzsäure, ebenfalls mit gelber Farbe. Wasser lässt aus dieser Lösung ein gelbes Salz fallen; beim Waschen mit Wasser zersetzt es sich.

Löslich in Kalilauge mit blauer Farbe. Die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder. An der Luft ändert sich die Farbe in kurzer Zeit. Sie geht zunächst in Violett über, dann zeigt die Lösung zwei Bänder, schliesslich wird sie farblos.

Löslich in Soda mit braunrother Farbe.

In Ammoniak ebenso.

Thonerdebeizen werden mattröth, Eisenbeizen mattgrau gefärbt.

Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen des  $\alpha$ -Amidoalzarins, also des von Perkin, so sieht man leicht, dass beide keinenfalls identisch sind.

Manchester, 28. März 1879.

### 157. C. Liebermann und O. Hörmann: Ueber Anthrol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wird anthrachinonmonosulfosaures Natron kürzere Zeit als in der Abhandlung des Einen von uns <sup>1)</sup> angegeben, etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt, so gelingt es, statt der Anthracenhydrürsulfosäure Anthracenmonosulfosäure zu erhalten. Nach Entfernung des grössten Theils der Jodwasserstoffsäure durch Destillation lässt sich das rückständige anthracenmonosulfosaure Natron durch wiederholte Krystallisation aus Wasser, in dem es in der Kälte sehr schwer löslich ist, leicht rein gewinnen.

Anthracenmonosulfosaures Natron <sup>2)</sup>,  $C_{14}H_9 \cdot SO_3Na + 4H_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	20.24 pCt.	20.45 pCt.
(imentwässerten Salz) Na	8.48 -	8.21 -

Man erhält es in kleinen, glitzernden Schuppen, die aber aus concentrirten Lösungen gefällt so schleimig sind, dass sie die Filterporen sofort verstopfen und die Flüssigkeit ganz unfiltrirbar machen. Man muss, um diesem Uebelstand zu begegnen, aus verdünnteren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 189.

<sup>2)</sup> Die hier und früher bei den Salzen der Anthracen- und Anthrachinonsulfosäuren von mir angegebenen Wassergehalte beziehen sich stets auf die lufttrockenen Substanzen.