

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 α -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 ¹⁾ 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 ²⁾, $C_{14}H_9 \cdot SO_3Na + 4H_2O$.

	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

¹⁾ Diese Berichte XII, 189.

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

Lösungen oder nach Zusatz kleiner Mengen Soda krystallisiren lassen. In einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Alkohol ist das Salz löslicher als in reinem Wasser. Ebenso schwer löslich wie das Natronsalz sind auch das Kali- und Ammoniaksalz. Das Blei- und Barytsalz sind in Wasser fast unlöslich. Kochend gefällt, erscheinen sie als voluminöse, krystallinische Flocken. Das Kalksalz ist in kochendem Wasser löslicher.

Anthracenmonosulfosaurer Baryt, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$, ist lufttrocken wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.98 pCt.	21.18 pCt.

Anthracenmonosulfosaures Blei, $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 2H_2O$. Der kochend ausgefallene Niederschlag ist ein basisches Salz. Aus der Mutterlauge schied sich ein Salz in hübschen, farblosen Blättern ab, welche die obige Zusammensetzung hatten.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.95 pCt.	4.76 pCt.
(imentwässertenSalz) Pb	28.11 -	28.71 -

Anthrol, $C_{14}H_9OH$. Die Zersetzungstemperatur der Monosulfosäure in der Kalischmelze liegt sehr hoch, man muss bis zur völligen Verflüssigung des Kalis gehen, wobei beträchtliche Mengen von Dämpfen entweichen. Aus der Lösung fällt Säure das Anthrol in hellgelblichen Flocken, welche aus verdünntem Spiritus oder Aceton, in dem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt und so in fast farblosen Blättchen erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet
C	86.44 pCt.	86.59 pCt.
H	5.26 -	5.12 -

Die Verbindung ist in Alkohol schwerer löslich als die früher beschriebenen Bioxyanthracene. In Ammoniak löst sie sich in der Kälte nicht, Alkalilauge und Barytwasser lösen sie mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler gelb; dagegen reducirt sie Silberlösung. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen blau wird. Wenig Salpetersäure färbt eine Lösung von Oxyanthracen in Eisessig vorübergehend grün. In der Kalischmelze nimmt weder das Oxy-, noch die bisher erforschten Dioxyanthracene ein Sauerstoffatom auf, wie es von den ihnen entsprechenden Anthrachinonen bekannt ist; es wird hierdurch klar, dass bei Letzteren der Grund der Sauerstoffaufnahme in der Anwesenheit der Chiuongruppe zu suchen ist.

Acetanthrol, $C_{14}H_9(O C_2 H_3 O)$. Aus Benzol, in dem es sehr leicht löslich ist, erhält man es in mikroskopischen, farblosen Blättchen. Die so gereinigte Verbindung wurde aus Eisessig, worin

sie in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 198°.

	Gefunden	Berechnet
C	80.90 pCt.	81.36 pCt.
H	4.94 -	5.07 -

Anthroläthyläther, $C_{14}H_9 \cdot OC_2H_5$. Bildet sich leicht, wenn man dem Verfahren von Schunk und Römer entsprechend Anthrol mit überschüssiger Natronlauge und Jodäthyl einen Tag auf 120° erhitzt. Nach dem Verjagen des Jodäthyls bleibt ein in Alkali unlösliches, rothes Harz, welches aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln erhalten wird. Sie schmelzen bei 139—140° und sieden fast unzersetzt; das Destillat erstarrt zu farblosen Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
C	86.30 pCt.	86.49 pCt.
H	6.44 -	6.30 -

Alkoholisches Ammoniak greift bei 160° die Verbindung nicht an, wir hatten gehofft, so einen Uebergang vom Phenol zum Anilin der Anthracenreihe zu finden.

Aus dem gleichen Grund versuchten wir, die Nitroverbindung des Anthroläthers darzustellen. Bei tropfenweisem Zusatz von abgeblasener rauchender Salpetersäure zur Lösung des Anthroläthers in Eisessig fallen sogleich schön gelbe, glänzende Nadeln aus, die sich mit charakteristisch rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen. Sie werden aus Eisessig, in dem sie schwer löslich sind, umkrystallisirt. Ihre Zusammensetzung (gef. 8.9 und 9.2 pCt. N, 52.2 und 52.4 pCt. C, 4.2 und 3.9 pCt. H) zeigt jedoch, dass sie kein einfaches Nitrosubstitutionsprodukt des Anthroläthers oder seines Chinons sind. Ihre Constitution bedarf noch weiterer Aufklärung.

Acetylmooxyanthrachinon, $C_{14}H_7O_2(OC_2H_3O)$, wird durch Behandlung des Acetylanthrols mit Chromsäure erhalten, indem man zu einer bis nahe zum Kochen erhitzten eisessigsäuren Lösung des Acetylanthrols nach Entfernung der Flamme so lange starke, wässrige Chromsäurelösung tropfenweise zusetzt, als noch eine von Kochen begleitete Reaction eintritt. Die Verbindung krystallisirt in hübschen, weissen Nadeln, welche bei 159° schmelzen und mit der aus Moooxyanthrachinon entstehenden Acetylverbindung identisch sind. Durch Kochen mit Kali werden sie verwandelt in Moooxyanthrachinon, $C_{14}H_7O_2 \cdot OH$. Es sublimirt in schönen, gelben Nadeln, löst sich vollständig in Barytwasser und zeigt alle Eigenschaften der bereits länger bekannten Verbindung dieses Namens. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	74.98 pCt.	75.00 pCt.
H	3.77	3.57 -

Vergleicht man die obigen Angaben über das Anthrol und die zugehörige Sulfosäure und deren Salze mit den Mittheilungen, welche Lincke¹⁾ von seiner α - und β -Anthracensulfosäure und seinem α - und β -Anthrol gemacht hat, so ergibt sich, dass keine der von Lincke dargestellten mit unseren entsprechenden Verbindungen identisch sein kann. Da es nun einerseits theoretisch sehr unwahrscheinlich ist, dass mehr als zwei isomere Anthrole existiren²⁾, und andererseits der Eine von uns, auch bei häufig wiederholten Versuchen, Lincke's Verbindungen nicht wieder auffinden konnte, so würden wir es für sehr wünschenswerth halten, dass Hr. Lincke seine Angaben selbst vervollständigte oder seine Versuche wiederholte.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

158. A. Koch: Ueber die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die eigenthümliche und höchst interessante Farbstoffbildung, welche Ch. Lauth³⁾ vor einigen Jahren bei der successiven Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf β -Phenylendiamin und andere aromatische Amine beobachtete, ist bisher noch nicht Gegenstand einer eingehenderen chemischen Untersuchung gewesen, und selbst über die Zusammensetzung der einzelnen Glieder dieser Farbstoffgruppe ist noch nichts bekannt. Trotzdem hat die Farbstofftechnik bereits einige der hierher gehörigen Verbindungen praktisch verwerthet.

In einem Patent⁴⁾ der badischen Anilin- und Sodafabrik zeigte Caro, dass das im Grossen leicht zu beschaffende Dimethylphenylendiamin (aus Nitrosodimethylanilin) einen sehr geeigneten Ausgangspunkt für die praktische Darstellung dieser Farbstoffe darbietet.

Zur näheren Untersuchung der Reaction wurde ich durch eine Privatmittheilung des Hrn. Prof. Liebermann angeregt, welcher schon vor längerer Zeit beobachtet hatte, dass schwefelwasserstoffhaltige Lösungen von salzsaurem Amidothymol mit Eisenchlorid einen violetten Farbstoff geben, während schwefelwasserstofffreie Lösungen unter diesen Umständen Thymochinon liefern.

Da sich das Produkt aus Amidothymol indessen später für die Verfolgung des Gegenstandes als unzweckmässig erwies, so veranlasste er mich zur Untersuchung der aus Dimethylphenylendiamin entstehenden Substanzen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 11, 225.

²⁾ Abgesehen von dem anders constituirten Anthranol, welches früher von mir und Topf beschrieben worden ist. L.

³⁾ Compt. rend. 82, 1441.

⁴⁾ Deutsch. Patent, No. 1886. 15./12. 77.