

## 97. S. E. Simon: Ueber Dinitrooxyanthrachinon.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Für eine Anzahl Oxyanthrachinone, das Alizarin, Xanthopurpurin, Chryszazin; Anthrarufin, die Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure und Chrysophansäure sind Nitroverbindungen bereits bekannt. Anscheinender Regelmässigkeiten in der Zahl und Vertheilung ihrer Nitrogruppen wegen schien es wünschenswerth, die Nitrirung an der einfachsten Verbindung der Reihe, dem Monoxyanthrachinon, zu untersuchen.

Zur Darstellung des Monoxyanthrachinons wurde folgendermassen verfahren. Käufliches anthrachinonmonosulfosaures Natron wurde im eisernen Autoklaven mit der fünffachen Menge 20procentiger Natronlauge 5—6 Stunden auf 160—165° erhitzt. Die kirschrothe Schmelze wurde mit Wasser verdünnt, und um ein leichteres Filtriren zu erzielen, nach dem Ansäuern mit Salzsäure gekocht. Der Niederschlag wird zweimal hintereinander mit Barytwasser kochend ausgezogen, um vom gebildeten Alizarin zu trennen. Aus dem nach dem Erkalten nochmals durchs Filter gegossenen Filtrat erhält man alsdann durch Fällen mit Säure das Monoxyanthrachinon als hell citronengelben, gelatinösen Niederschlag. Derselbe wird zweimal aus Alkohol kochend umkrystallisirt und erscheint dann in glänzenden goldgelben Blättchen, die bei 302° schmelzen. Die Ausbeute betrug so etwa 40 pCt. der theoretischen. Durch eine grössere Zahl aufeinanderfolgender Operationen wurden etwa 200 g reinen Monoxyanthrachinons gewonnen. Die Reinheit bestätigte die Analyse.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$
C	74.78	75.00 pCt.
H	3.87	3.57 -

Dinitrooxyanthrachinon,  $C_{14}H_5(NO_2)_2(OH)O_2$ .

Diese Verbindung wird gewonnen, indem man Monoxyanthrachinon zu je 10 g in sein fünfzehnfaches Gewicht rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 einträgt. Das Monoxyanthrachinon löst sich anfangs nur träge; man erwärmt daher auf 60—70°, wo rasche Lösung unter starker Gasentwicklung erfolgt. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Nitroproduktes in Gestalt hellgelber Nadeln aus, die abfiltrirt und mit Eisessig gewaschen werden. Die Mutterlauge wird unter Abkühlung in Wasser eingetragen, die sich abscheidenden Flocken filtrirt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die aus den Mutterlängen stammende Substanz wird beim Umkrystallisiren in denselben Nadeln wie das freiwillig aus der Salpetersäure krystallisirte Produkt erhalten, mit dem es sich im

Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften auch identisch erweist. Bisweilen tritt die Säure in den der Chrysamminsäure eigenthümlichen, stark lichtbrechenden Krystallen, bisweilen in seidenartig glänzenden, bald matt werdenden Nadeln auf. Doch gehen diese Formen beim Umkrystallisiren stets in einander über. Die Verbindung ist daher als einheitlich zu betrachten. Der Schmelzpunkt liegt bei 268—270°. Die Analyse der bei 125° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2(OH)O_2$
C	53.51	53.50 pCt.
H	2.42	1.91 -
N	8.79	8.91 -

Das Dinitrooxyanthrachinon ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Die Lösung ist gelb oder rothgelb, je nach der Concentration. In Alkohol, Aether und Benzol ist es schwer löslich, in Anilin löst es sich leicht mit braunrother Farbe. Es färbt Wolle und Seide schön orange. Das Dinitrooxyanthrachinon schmilzt beim allmäligen Erhitzen unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen verpufft es. Es besitzt den Charakter einer schwachen Säure und zersetzt Acetate. Seine Salze sind gefärbt und krystallisiren meist in Nadeln oder Blättchen mit metallischem Glanze. Beim Erhitzen verpuffen sie alle mehr oder minder stark.

#### Dinitrooxyanthrachinonkalium, $C_{14}H_5(NO_2)_2(OK)O_2$ .

Es wird erhalten durch Suspendiren der Säure in Wasser und Kochen mit essigsauerm Kali. Das Salz bildet rothe Blättchen, die einen goldigen Schimmer besitzen. Beim Erwärmen wird es, ohne dass Gewichtsveränderung eintritt, tief karmoisinroth, beim Erkalten nimmt es wieder die ursprüngliche Farbe an; bei stärkerem Erhitzen verpufft es. Es ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt wasserfrei. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2(OK)O_2$
K	11.26	11.08 pCt.

Dinitrooxyanthrachinonsilber,  $C_{14}H_5(NO_2)_2(OAg)O_2$ , stellt man dar durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mittelst salpetersauren Silbers. Es bildet rothe, metallisch glänzende Nadeln, schwer löslich in Wasser, beim Erhitzen stark verpuffend. Es enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2(OAg)O_2$
Ag	24.47	24.49 pCt.

Dinitrooxyanthrachinonkupfer,  $(C_{14}H_5(NO_2)_2 \cdot O)Cu + 2H_2O$  wird erhalten durch Zersetzung der wässerigen Lösung des

Kaliumsalzes mit Kupfervitriol, als schwer lösliche ockerfarbene Nadeln. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die beim Trocknen auf 160° entweichen, wobei sich die Substanz dunkelrothbraun färbt.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> [NO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cu + 2H <sub>2</sub> O.
Cu	8.92	8.74 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.98	4.96 -

Dinitrooxyanthrachinonmagnesium (C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>[NO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Mg + 5H<sub>2</sub>O.

Durch Kochen des Kaliumsalzes mit essigsaurer Magnesia dargestellt bildet es sehr leicht lösliche, orangefarbene Nadeln, die sich beim Erhitzen blutroth färben, beim Stehen an der Luft ihre Farbe wieder annehmen, und 5 Moleküle Krystallwasser aufweisen.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> [NO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Mg + 5H <sub>2</sub> O.
H <sub>2</sub> O	12.54	12.16 pCt.
Mg (im wasserfreien Salz)	3.66	3.69 -

Das Ammoniumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet orangefarbene goldglänzende Blättchen. Aus seinen Salzen wird das Dinitrooxyanthrachinon durch Säuren in Gestalt weisser verfilzter Nadeln abgeschieden.

Die Reduktion der Nitroverbindung lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Der Vorschrift von Liebermann und Giesel für Chrysamminsäure folgend<sup>1)</sup>, wurde Dinitrooxyanthrachinon in eine Natriumsulfhydratlösung vom specifischen Gewicht 1.06 eingetragen, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nachdem sich Alles mit blauer Farbe gelöst, rasch filtrirt. Auf Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung erstarrt das Filtrat zu einem Brei des Natronsalzes, der filtrirt und gut abgesaugt wird. Man löst nochmals in Wasser, fällt von Neuem mit Kochsalz und filtrirt. Der nach Zusatz von Säure zum Rückstand erhaltene rothe Niederschlag wird in Alkohol gelöst und von dem sich ausscheidenden Schwefel filtrirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man schön rothbraune Blättchen. Sie bestehen aus zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol zu trennende Körper. Der leichter lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe gelöst, während der andere sich darin mit violetter löst. Aus diesen Lösungen fallen Säuren den Körper in rothen Flocken wieder heraus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1645.

Wolle und Seide werden nur unschön lachsfarben, Beizen nicht angefärbt.

Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung des Dinitrooxyanthrachinons entsteht dasselbe Reduktionsprodukt. Ebenso kann Zinn und Salzsäure zur Reduktion verwendet werden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

**98. C. Liebermann und L. Landshoff: Ueber das Verhalten des Anthracenbihydrürs und des Aethylanthrabihydrürs gegen Salpetersäure.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Die eigenthümlichen neuen Verbindungsformen, welche von Lindemann und dem Einen von uns bei der Einwirkung von nitrosen Dämpfen auf Anthracen kürzlich<sup>1)</sup> aufgefunden wurden, legten den Wunsch nahe, die nächsten Verwandten des Anthracens, namentlich das Anthracenbihydrür und seine zahlreichen, jetzt zugänglich gewordenen Homologen<sup>2)</sup> in gleicher Richtung zu untersuchen. Wir haben jetzt vom Anthracenbihydrür und vom Aethylanthrabihydrür aus einige Fortschritte in der gewünschten Richtung gemacht, während andere Homologe, wie Methyl-, Butyl- und Amylanthrabihydrür zwar auch reagierten, aber vorläufig keine für die weitere Untersuchung verwertbare Produkte lieferten.

Die Einwirkungen geschahen bei den genannten Verbindungen diesmal nicht mittelst in die eisessigsäure Lösung geleiteter nitroser Dämpfe, sondern auf einfachere Weise durch Zusammenbringen der Kohlenwasserstoffe mit Eisessig und Salpetersäure.

**Anthracenbihydrür und Salpetersäure.**

Je 20 g Anthracenbihydrür<sup>3)</sup> wurden in 60 g Eisessig kochend gelöst, und diese Lösung, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, behufs möglichst feiner Vertheilung des sich ausscheidenden Bihydrürs unter heftigem Umschütteln schnell erkaltet. Zu der durch kaltes Wasser kühl gehaltenen Mischung wurden dann allmählich 20 g farbloser starker Salpetersäure (1.4), mit 20 g Eisessig verdünnt, hinzugegeben. Die Reaktion geht so ohne heftigere Einwirkung vor sich, die Masse wird zuerst dünnflüssiger, nach beendetem Zusatz der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1880, S. 1584 ff.

<sup>2)</sup> Siehe Liebermann, diese Berichte 1880, S. 1596 ff.

<sup>3)</sup> Aus Anthrachinon und Jodwasserstoffäure nach Berichte 1876, 1201, dargestellt.