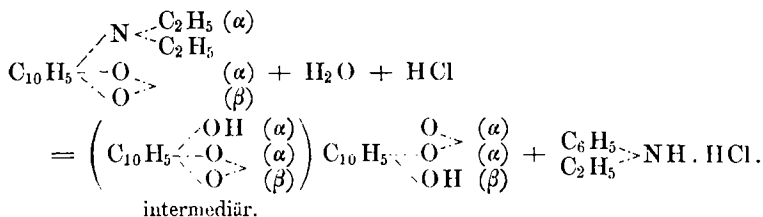
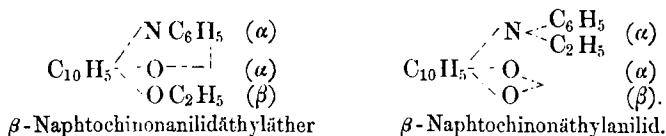


Die Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:



Auch Zincke ist neuerdings¹⁾ auf das β -Naphtochinonanilid zurückgekommen und erkennt die Richtigkeit der von Liebermann dieser Verbindung beigelegten Constitutionsformel an. Er hat die Aether dieser Verbindung dargestellt, es aber unterlassen, ihre Spaltungsprodukte eingehender zu untersuchen, obwohl dies für die Bestätigung der Constitution dieser Aether wünschenswerth gewesen wäre. Den Beweis, dass dieselben die angenommene Constitutionsformel haben, liefert aber jetzt der Vergleich von Zincke's β -Naphtochinonmonoanilidäthyläther mit dem von mir dargestellten β -Naphtochinonäthylanilid. Beide Verbindungen sind, wie ihre Schmelzpunkte und Eigenschaften (Zincke's Verbindung schmilzt bei 104° und krystallisirt in prächtigen, glänzendrothen, durchsichtigen, grossen, monoklinen Prismen, oder in dicken, säulenartigen Krystallen) zeigen, isomer, entsprechend ihren Formeln:



Berlin. Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

143. S. E. Simon: Ueber eine neue Darstellungsweise von Alizarinorange.

(Eingegangen am 17. März.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.]

Wird das von mir beschriebene Dinitrooxyanthrachinon²⁾ in kochendem Wasser suspendirt und sehr wenig einer zwanzigprocentigen Natronlauge zugesetzt, so bildet sich alsbald eine tiefrothe Lösung des Natronsalzes. Bei anhaltendem Kochen geht ihre Farbe durch rothbraun

¹⁾ Diese Berichte XV, 279.

²⁾ Diese Berichte XIV, 464.

in Purpur über, worauf man noch kurze Zeit erhitzt, bis eine solche Concentration eingetreten ist, dass sich schon in der Wärme ein dunkelrothes Natronsalz flockig abscheidet. Dieses wird abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, mit Salzsäure versetzt und der so erhaltene gelbe, flockige Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt. Die Mutterlaugen des Natronsalzes werden nun von Neuem eingedampft und wie vorher behandelt, bis sich kein Natronsalz mehr aus ihnen niederschlägt.

Beim Umkrystallisiren der freien Säure aus Eisessig scheidet sich znerst etwas Harz ab, von dem durch Filtriren getrennt werden muss. Alsdam erhält man den Körper in schönen, orangegelben, glänzenden Nadeln und Blättchen. Zuweilen erscheint er auch in dunkelbraunen, derben Krystallen, die jedoch durch nochmaliges Umkrystallisiren in die vorige Form übergehen.

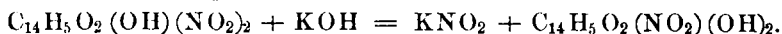
Die Analyse der bei 125^o getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)(OH)_2O_2$
C	59.11	58.84 pCt.
H	2.75	2.45 »
N	4.66	4.91 »

Es liegt hier somit ein Mononitroalizarin vor. Die weiteren Versuche zeigten, dass es mit dem Nitroalizarin von Rosenstiehl¹⁾ und Caro²⁾ (Schunk und Römer's³⁾ β -Nitroalizarin) in seinen sämtlichen Reaktionen identisch ist. Es schmilzt bei 244^o unter Gasentwicklung. Thonerdebeizen färbt es orange, Eisenbeizen rothviolett, an. Alkoholisches Bleiacetat bringt in der alkoholischen Lösung einen rothen Niederschlag, alkoholisches Kupferacetat eine rothe Färbung hervor. Baryt- und Kalkwasser geben braunrothe, unlösliche Lacke. Das Kali- und Natronsalz sind mit purpurrother Farbe in Wasser löslich.

Baryt- und Kalkwasser wirken auf Dinitrooxyanthrachinon ebenso wie Natronlauge ein, nur dass in diesem Falle die unlöslichen Baryt- resp. Kalklacke gebildet werden.

Die Umwandlung des Dinitrooxyanthrachinons in Alizarinorange durch Kochen mit Natronlauge beruht darauf, dass die eine der beiden Nitrogruppen der ersteren Verbindung durch Hydroxyl ersetzt wird nach der Gleichung:



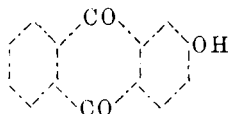
¹⁾ Diese Berichte IX, 1036, 1132.

²⁾ Ebendasselbst X, 1760.

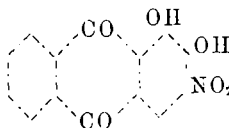
³⁾ Ebendasselbst XII, 583.

Die Nitrogruppe wird dabei übrigens zum Theil in der Form von Ammoniak frei.

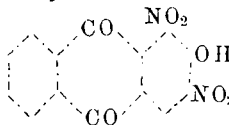
Die Bildung des Alizarinorange aus dem Dinitrooxyanthrachinon gestattet jetzt die Konstitution der letzteren Verbindung genau festzustellen. Nach Liebermann und Dehnst¹⁾ kommt dem Oxyanthrachinon sehr wahrscheinlich die Konstitutionsformel:



zu. — Ferner hat Dr. Römer, einer gefälligen Privatmittheilung zu Folge, aus dem vom β -Nitroalizarin stammenden Amidoalizarin eine Aethenylverbindung erhalten, woraus er auf die benachbarte Stellung der Nitrogruppe zu einer der Hydroxylgruppen im Nitroalizarin schliesst. Das Nitroalizarin besitzt demnach die Formel



und daher hat das Dinitrooxyanthrachinon die Konstitution:



Von Derivaten des Dinitrooxyanthrachinons habe ich ferner noch den Aethyläther dargestellt. Er bildet sich, wenn Dinitrooxyanthrachinonsilber mit der zwei- bis dreifachen Menge Jodäthyl kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt wird. Aus absolutem Alkohol unkrystallisirt, erscheint er in Gestalt feiner Nadelchen oder Blättchen, von schwach gelber Farbe. Von verdünnter Natronlauge wird er schwer angegriffen, ebenso von Sodalösung; concentrirte zersetzt ihn unter Bildung von Alizarinorange. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grünlichgelber Farbe. Er schmilzt bei 158° C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2 \left\langle \begin{matrix} OC_2H_5 \\ (NO_2)_2 \end{matrix} \right.$
C	56.25	56.14 pCt.
H	2.84	2.92 »

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1597.