

304. Ad. Claus: Ueber Nitro- und Amidoanthrachinon-sulfosäuren.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Wird anthrachinonsulfonsaures Natron ¹⁾ mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure (am besten zu gleichen Theilen) so lange erhitzt, bis sich alles klar gelöst hat, so entstehen zwei isomere Mononitroanthrachinonsulfosäuren; die eine von diesen Säuren ist schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in verfilzten Nadeln vollständig ab, so dass die ganze Reaktionsmasse zu einem Brei erstarrt. Diese Säure ist schon vor längerer Zeit von mir in Gemeinschaft mit Mac-Houl untersucht worden, wir bezeichnen sie als Nitroanthrachinonsulfosäure. Zur Gewinnung der zweiten, der β -Nitroanthrachinonsulfosäure, welche vollständig in dem Gemisch von

¹⁾ Die von Mac-Houl gemachte Beobachtung, dass bei der Reduktion von Anthrachinonsulfosäure mit Natriumamalgam neben anthracenhydrürsulfonsaurem Natron stets geringe Mengen (aber constant 2—3 pCt.) von anthracensulfonsaurem Natron erhalten werden, legte den Gedanken nahe, dass das anthrachinonsulfonsaure Natron, so wie es in den Alizarinabriken verwendet wird, nicht einheitlich sein, sondern aus 2 Isomeren bestehen möchte. In der That glaubte Mac-Houl (Inaugural-Dissertation, Freiburg 1881, p. 25) aus einem von der »Badischen Anilin- und Soda-Fabrik« bezogenen Präparat wirklich ein zweites anthrachinonsulfonsaures Salz als in Wasser leichter lösliche und in schwammartigen Massen krystallisirende Verbindung erhalten zu haben. Allein bei der später von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Engelsing ausgeführten eingehenderen Untersuchung dieses Präparates hat sich herausgestellt, dass dieses nicht der Fall ist, sondern, dass das vermeintliche isomere nur geringe Verunreinigung seinen abweichenden Formen verdankt und z. B. durch Umkrystallisiren aus Wasser, wenn demselben einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden, wieder zu den bekannten Krystallblättchen, in welchen das gewöhnliche anthrachinonsulfonsaure Natron krystallisirt, führt; ferner fanden wir, dass auch das Mengenverhältniss, in welchem Anthracensulfosäure und Anthracenhydrürsulfosäure bei der Reduktion gebildet worden, kein constantes, sondern je nach den Versuchsbedingungen sehr variirend ist und das Gleiche auch für die Mengen des sich je nach Umständen abspaltenden Anthrachinons gilt. Uebrigens sei, um die Beschreibung der Reaktion vollständig zu geben, noch erwähnt, dass bei der ersten Einwirkung von wenig Natriumamalgam auf verdünnte Lösungen von Anthrachinonsulfosäure deutlich die Reduktionsreaktion der Chinonverbindung zur Hydrochinonbindung beobachtet werden kann.

Die Lösungen nehmen nämlich, wenn man Temperaturerhöhung sowie Luftzutritt vermeidet nach einiger Zeit eine intensiv dunkelbraune Farbe an, die beim Durchschütteln mit Luft wieder in die ursprüngliche hellgelbe Farbe übergeht, so dass man mit derselben Flüssigkeit die Reaktion mehrmals wiederholen kann.

Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst bleibt, ist es nöthig dieses wiederholt unter Zusatz von Wasser bis zur vollkommenen Entfernung der Salpetersäure eindampfen; durch Neutralisiren des mit Wasser verdünnten Rückstandes mit Baryt wird das in Wasser leicht lösliche Barytsalz der β -Säure leicht rein erhalten.

α -Nitroanthrachinonsulfonsäure.

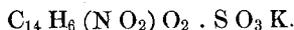
Die aus dem Nitrirungsgemisch abgeseugte Säure wird am besten durch Umkrystallisiren aus kochender verdünnter Salpetersäure gereinigt: Man erhält sie auf diese Weise in kleinen, fast weissen, schwach gelben Krystallblättchen, welche bei 255° C. (uncorr.) unter Zersetzung zu einem braunen Oel schmelzen; sie ist auch in kochendem Wasser reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in glänzenden, seideglänzenden Nadeln aus, allein diese sind so fein, dass sie eine schleimartige Masse bilden, die nicht wohl filtrirt werden kann; aus Alkohol krystallisirt die Säure ebenfalls in Blättchen. Ihre Lösungen reagiren stark sauer und beim Eindampfen derselben mit salpetersauren Salzen wird die Salpetersäure ausgetrieben.

Das Natronsalz kann man direkt durch Nitriren des anthrachinonsulfonsauren Salzes mit rauchender Salpetersäure erhalten; allein es ist lange anhaltendes Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure dazu nöthig. Nach dem vollständigen Verjagen der letzteren hinterbleibt das reine Salz, das ebenso wie das durch Neutralisiren der freien Säure mit Soda erhaltene in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in kochendem Wasser leicht löslich ist und aus dieser Lösung in langen mattweissen Nadeln krystallisirt erhalten wird — die Krystalle enthalten 1 Molekül Wasser:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.85	4.77 pCt.
Na	6.20	6.47 «

Das Kalisalz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen glänzenden Nadeln, die wasserfrei sind



	Gefunden	Berechnet
K	10.47	10.53 pCt.

Das Ammoniaksalz scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in kleinen zu einer schleimigen Masse verfilzten Nadeln aus, die beim Filtriren sofort die Poren des Papiers verstopfen; in deutlicheren Krystallen erhält man es aus Weingeist; die Krystalle enthalten $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser:



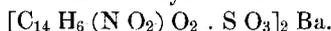
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	2.48	2.50 pCt.

Das Kalksalz ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich und kann direkt aus Chlorcalciumlösung auf Zusatz der heissen Lösung der freien Säure gefällt werden. Es bildet mikroskopische Nadeln, die 1 Molekül Wasser enthalten:



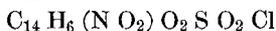
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	2.73	2.50 pCt.
Ca	5.42	5.68 »

Das Barytsalz, durch Fälln mit Chlorbaryum mit dem Natronsalz erhalten, bildet wasserfreie Krystallnadeln:



	Gefunden	Berechnet
Ba	17.10	17.12 pCt.

Das Sulfonchlorid:



entsteht aus den getrockneten Salzen erst beim Erhitzen derselben mit Phosphorpentachlorid über 140° C.: Es ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Toluol und Eisessig dagegen löst es sich ziemlich reichlich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schwach gelben concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 194° C. (uncorr.) schmelzen. Es ist gegen Wasser sehr beständig und wird erst beim Erhitzen mit Wasser in eingeschmolzenen Röhren in die Sulfonsäure übergeführt. Mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 100° C. erhitzt bildet es, wie es scheint, kein Amid, sondern liefert ein Gemenge verschiedener gefärbter Verbindungen.

Beim Schmelzen mit Kali liefert die α -Nitroanthrachinonsulfonsäure wie ihre Salze sofort Alizarin und bei fortgesetztem Schmelzen Purpurin oder einen ihm sehr ähnlichen Farbstoff.

β -Nitroanthrachinonsulfonsäure.

Diese Säure wurde von Hrn. Albersheim aus dem wie oben beschrieben erhaltenen Barytsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure dargestellt. Sie ist in Wasser und ebenso auch in Alkohol, Eisessig und verdünnten Säuren sehr leicht löslich und wird aus allen diesen Lösungen erst beim vollständigen Eindampfen als schwach grau gefärbtes kaum krystallinisch erscheinendes Pulver erhalten, welches bei 250° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt. Wie die β -Säure selbst so unterscheiden sich auch ihre Salze von den entsprechenden α -Verbindungen durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser. Sie treibt ebenfalls die flüchtigen Mineralsäuren aus deren Salzen beim Eindampfen aus. Ihre Salzlösungen nehmen beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit alle

eine röthliche Färbung an, entschieden in Farbe der alkalischen Reaction des hineingeflogenen Staubes: Auf Zusatz von Alkalien tritt sofort eine intensivere Rothfärbung ein (was übrigens bei den Salzen der α -Nitroanthrachinonsulfonsäure gleichfalls der Fall ist).

Die Natrium-Kalium-Ammonium-Salze sind so leicht in Wasser löslich, dass sie nicht krystallisirt, sondern nur nach dem vollständigen Eindampfen als trockenwerdende Pulver erhalten werden konnten.

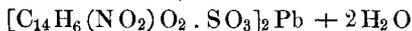
Das Baryt-Salz dagegen krystallisirt aus seiner concentrirten heissen, wässerigen Lösung in hübschen Nadeln, die immer schwach gelbroth gefärbt sind und $3\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthalten:



	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	7.35	—	7.29 pCt.
Ba	16.81	16.79	17.08 »

Das Kalksalz wird ähnlich in Nadeln erhalten, deren Wasserbestimmung noch aussteht.

Das Blei-Salz scheidet sich auf Zusatz von essigsauerm Blei zu der kochend heissen Lösung der freien Säure beim Erkalten in weissen, radial geordneten Nadelchen aus, welche 2 Moleküle Wasser enthalten:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.1	3.85 pCt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert die β -Nitroanthrachinonsulfonsäure kein Alizarin, sondern eine Schmelze, die mit schmutziggelber Farbe von Wasser aufgenommen wird und aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Säuren ein graubrauner Niederschlag, mit dessen näherer Untersuchung wir eben noch beschäftigt sind.

Bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze entwickeln beide Nitroanthrachinonsulfonsäuren zunächst Stickoxyd resp. Untersalpetersäure und dann gehen aromatisch riechende Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einer festen, braunrothen Masse verdichten. Die letztere löst sich in heissem Alkohol auf und liefert beim Erkalten dieser Lösung schön rothe, glänzende Nadeln, welche unzersetzt sublimirbar sind und nach vorläufigen Bestimmungen bei 262°C . (uncorr.) schmelzen. Die Substanz verhält sich im Allgemeinen dem Amidoanthrachinon sehr ähnlich doch möchten wir uns über ihre Natur ein bestimmtes Urtheil noch vorbehalten.

In Gemeinschaft mit Herrn Albersheim habe ich ferner die Einwirkung reducirender Mittel auf die beiden Nitrosäuren studirt. Behandelt man verdünnte Lösungen ihrer Natronsalze in der Kälte

mit Natriumamalgam, so kann man zunächst auch hier die die Anthrachinonreaktion (Bildung des Hydrochinons) deutlich beobachten: Die Lösungen nehmen eine braunrothe Farbe an, welche beim Durchschütteln mit Luft fast vollständig wieder verschwindet, sich dann beim ruhigen Stehenlassen allmählich wieder einstellt und so fort. Lässt man aber das Amalgam in grösserer Menge und längere Zeit unter stetigem Durchschütteln mit Luft einwirken, so geht die Reaktion weiter: Die Flüssigkeiten färben sich schön roth, bei grosser Concentration fast undurchsichtig schwarz und diese Färbungen lassen sich nicht wieder zum Verschwinden bringen: Es sind jetzt die entsprechenden Amidoanthrachinonsulfonsäuren entstanden. Treibt man die Einwirkung noch weiter, indem man mit immer neuen Mengen Amalgam kocht, so scheidet sich unter Umständen ein unlöslicher rother Körper ab, der seinen Eigenschaften nach (Schmelzpt. 250° C.) als Amidoanthrachinon anzusprechen sein dürfte. Nimmt man endlich das Kochen mit vielem Natriumamalgam mit ganz concentrirten Lösungen vor, so entwickelt sich, wie ich neuerdings mit Herrn Engelsing constatirt habe, lebhaft Ammoniak und es resultiren schliesslich anthracensulfonsaures und anthracenhydrürsulfonsaures Natron.

Auch Zinnchlorid wirkt leicht auf die Nitrosäuren ein und bildet zunächst tiefrothe Lösungen, die beim anhaltenden Kochen mit immer erneut zugesetzten Zinnchlorürmengen die rothe Farbe vollständig verlieren, und schliesslich rein gelb werden, doch gelingt es nicht, die entfärbten Verbindungen als solche zu isoliren. Offenbar liegen denselben die Amidohydroanthrachinonsulfonsäuren zu Grunde, die sich aber an der Luft schnell unter Wiederherstellung der rothen Farbe oxydiren. Die gleiche Entfärbung der anfangs roth gewordenen Lösungen erfolgt beim anhaltenden Kochen der wässerigen Lösungen der Nitrosäuren mit Zinkstaub¹⁾ in alkalischer Lösung kann natürlich die Bildung dieser intermediären Hydroprodukte nicht in der gleichen prägnanten Weise beobachtet werden, da dieselben in die basischen, braungefärbten Alkaliverbindungen übergehen, und daher kann auch beim Behandeln der Nitroverbindungen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung keine eigentliche Entfärbung erzielt werden, allein man kann doch beobachten, dass auch hier eine Reduktion zwischendurch eingetreten ist, denn nach bestimmter Zeit der Einwirkung hat man braungefärbte Lösungen, die beim Schütteln mit Luft wieder den rein rothen Ton des Farbstoffs annehmen.

¹⁾ Herr Engelsing, der diese Reaktion, die übrigens auch schon in der Kälte, aber viel langsamer erfolgt, zuerst beobachtete, ist mit Versuchen beschäftigt, die Hydroverbindung auf diesem Wege zu isoliren.

Eigenthümlich ist die Reaktion von Schwefelwasserstoff: Dieser wirkt nämlich auf die freien Säuren und deren Salze mit leichten Metallen in der Kälte nicht ein, wenn aber die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, dann tritt mit dem Ausfällen des Schwefelbleies die Ueberführung der Nitro- in die Amidogruppe leicht ein; und die weiter unten beschriebene β -Amidoanthrachinonsulfonsäure haben wir gerade nach dieser Methode dargestellt. Zu dem Studium der Einwirkung von Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium auf die Nitrosäuren in höherer Temperatur in eingeschmolzenen Röhren sind weitere Versuche eingeleitet.

α -Amidoanthrachinonsulfonsäure.

Diese Säure haben wir aus der α -Nitroverbindung mittelst Natriumamalgam dargestellt: Nachdem in die mässig concentrirte Lösung des α -nitroanthrachinonsulfonsauren Natronsalzes ein Ueberschuss von Natriumamalgam unter fortwährendem Umschütteln eingetragen war, wurde die stark alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt und nach dem Neutralisiren mit Essigsäure auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol lässt sich das essigsäure Natron leicht und vollständig von dem in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen Salz der α -Amidoanthrachinonsulfonsäure trennen. Die Säure selbst wird aus der Natriumverbindung mit einer verdünnten Mineralsäure als ein feines graues Pulver gefällt, das beim Kochen mit Wasser in eine filtrirbare krystallähnliche Form übergeht. In trockenem Zustande zeigt die Säure eine helle Broncefärbung mit Metallglanz: Sie ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich, von heissem Wasser wird sie dagegen ziemlich reichlich aufgenommen und diese Lösung, die im ganzen nur schwach sauer reagirt, besitzt eine schöne rothe Farbe. Auch in verdünnten Mineralsäuren ist die Säure ziemlich löslich, so dass beim Ausscheiden derselben aus ihren Salzen ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist. Beim Erhitzen der im Exsiccator getrockneten Substanz auf 110° C. verliert sie 1 Molekül Wasser (gefunden: 5.7 pCt., berechnet 5.6 pCt.), beim Erhitzen über 360° C. erleidet sie Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Ihre Salze sind sämmtlich intensiv roth gefärbt und die in Wasser löslichen dürften wohl zur praktischen Verwerthung als Farbstoffe sich eignen.

Das Natronsalz, welches wie oben gesagt, seiner Leichtlöslichkeit wegen aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden kann, bildet aus heisser weingeistiger Lösung rothe warzenförmige Krystallgruppen, welche aus kleinen Nadelchen bestehen und $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthalten: $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{O}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	7.74	7.66 pCt.
Na	6.98	7.07 »

Das Kalksalz ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt daraus in radial geordneten, glänzenden, schön rothen Nadeln. Es verliert bei 115° C. 5 Moleküle Wasser, indem es zu einem braunen Pulver zerfällt:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	12.10	12.26 pCt.
Ca	5.85	6.21 »

Das Barytsalz, ebenfalls in heissem Wasser ziemlich löslich, bildet feine, glänzend rothe, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche 3½ Moleküle Krystallwasser enthalten:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	8.00	7.8 pCt.
Ba	18.34	18.46 »

Das Bleisalz krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in rothen, glanzlosen Nadeln; dieselben verlieren bei 120° 2½ Moleküle Wasser:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	5.30	5.26 pCt.

Das Kupfersalz, ebenfalls in heissem Wasser ziemlich löslich, bildet glänzende Nadeln von gelber und rother Farbe, es enthält 7½ Moleküle Krystallwasser:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	16.62	16.83 pCt.

β-Amidoanthrachinonsulfonsäure.

Wie schon oben erwähnt, wurde diese Säure von uns aus dem β-nitroanthrachinonsulfonsaurem Blei durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefelbleis muss die intensiv rothe Lösung der Säure auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockene verdampft werden, um sie in fester Form zu erhalten. Sie bildet so eine rothbraune, harzähnliche aber spröde Masse, die beim Zerreiben ein schön rothes fast carminfarbiges Pulver liefert. In Wasser sehr leicht löslich bildet sie concentrirte Lösungen, die tiefdunkelroth und undurchsichtig erscheinen,

aber nur schwach sauer reagiren, in Alkohol ist sie nur wenig, in Aether gar nicht löslich; krystallisirt konnten wir sie bis jetzt unter keinen Umständen erhalten. Die im Exsiccator getrocknete Substanz verliert bei 120° C. ein Molekül Wasser (gefunden 5.8 pCt., berechnet 5.6 pCt. Wasser). Beim Erhitzen schmilzt sie erst über 360° unter Zersetzung. Die Säure selbst und ihre Salze sind Farbstoffe von entschieden grösserer Farbkraft als die entsprechenden α -Verbindungen.

Die Salze der Alkalien so wie der alkalischen Erden und der schweren Metalle sind in Wasser ungemein leicht löslich, so dass wir dieselben bisher nicht im krystallisirten Zustande erhalten konnten. Die Analyse des Barytsalzes liess finden 18.2 pCt. Baryum, während die Formel: $[\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{O}_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ 18.4 pCt. Baryum verlangt.

Die weitere Untersuchung dieser, sowie der vorhergehend beschriebenen Säure hat Hr. Strämper übernommen.

Schon früher hatten wir wiederholt beobachtet, dass, wenn beim Nitriren der Anthrachinonsulfonsäure das Erhitzen zu lange fortgesetzt wurde, so dass die Salpetersäure vollständig verflüchtigt war und bei gesteigerter Temperatur die Schwefelsäure zur Einwirkung kam, eine sehr lebhaftere Reaktion erfolgte, in Folge deren die ganze Masse eine tief braunschwarze Farbe annimmt; beim Verdünnen mit Wasser erhält man dann je nach Umständen eine mehr oder weniger rothe oder dunkelviolette Lösung, die entschieden darauf hinweist, dass unter diesen Umständen Farbstoffe gebildet werden. Diese Beobachtung veranlasste mich in Gemeinschaft mit Hrn. Engelsing die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Nitroanthrachinonsulfonsäuren in höherer Temperatur eingehender zu untersuchen.

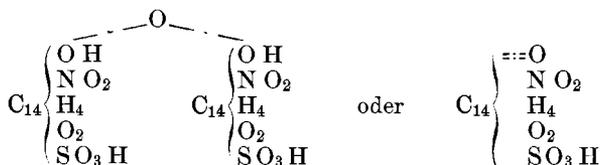
Erhitzt man α -Nitroanthrachinonsulfonsäure mit Schwefelsäurehydrat im Oelbad, so beginnt die oben erwähnte Reaktion, wenn das Thermometer im Oelbade eine Temperatur von 198° C. zeigt, indem unter bedeutendem Aufschäumen eine lebhaftere Entwicklung von schwefligsaurem Gas eintritt. Die Flamme wird nun verkleinert, so dass die Temperatur auf etwa gleicher Höhe erhalten wird, solange bis die Schwefelsäureentbindung aufhört. Unter diesen Umständen erhält man die weiter unten zu beschreibenden Produkte, während, wenn die Temperatursteigerung ununterbrochen fortgesetzt wird, bei etwa 255° C. von neuem eine sehr heftige Umsetzung vor sich geht, in Folge deren ganz andere farblose Produkte vor sich gehen.

Wenn die Umsetzung auf die erste Phase beschränkt bleibt, so zeigt sich in dem erhaltenen Produkt eine wesentliche Verschiedenheit je nach der Menge der angewendeten Schwefelsäure. Betrug dieselbe

weniger als 20 Theile auf 1 Theil der Nitroanthrachinonsulfonsäure, so ist das Produkt von dunkelvioletter Farbe und besteht wesentlich aus zwei verschiedenen Substanzen, von denen die eine eine violett-blaue Farbe, die andere eine rothe, fuchsinähnliche besitzt. Sind dagegen mehr als 20 Theile Schwefelsäurehydrat zur Anwendung gekommen, so ist nur die letztere Substanz gebildet; und wir haben durch besondere Versuche constatiren können, dass allein die Schwefelsäuremenge für die Unterschiede in den Reaktionsprodukten das maassgebende ist, da der blauviolette Körper nach seiner Isolirung durch erneutes Behandeln mit 10—12 Theilen Schwefelsäurehydrat vollständig in den rothen übergeführt werden kann.

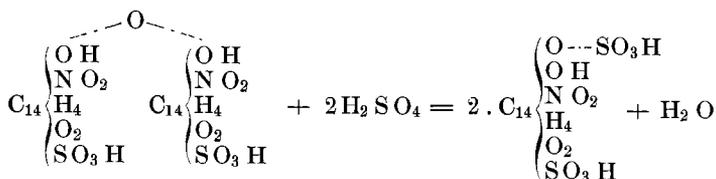
Nach unseren soweit beendigten Untersuchungen besteht ohne Zweifel das Wesen des ganzen Vorganges darin, dass unter Reduktion der Schwefelsäure zu schwefliger Säure für zwei Wasserstoffatome zwei Hydroxylgruppen eingeführt werden. Allein diese Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure wird in beiden Fällen nicht als direktes Produkt der Reaktion erhalten, sondern die beiden oben erwähnten Produkte sind Derivate derselben!

Die blauviolette Verbindung ist ein ätherartiger Abkömmling, entweder entstanden aus zwei Molekülen der Dioxysäure durch Anhydrisirung je einer Hydroxylgruppe oder auch aus nur einem Molekül, in welchem beide Hydroxylgruppen sich anhydrisirt haben, entsprechend den folgenden Formeln:

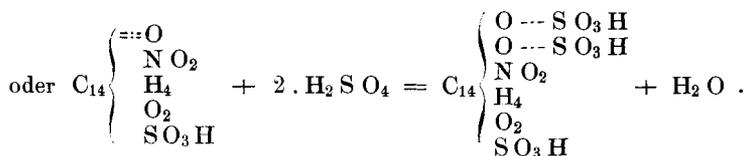


Die rothe Verbindung dagegen ist der saure Schwefelsäureäther unserer Dioxysulfonsäure, der sich aus der blauen Verbindung dadurch ableitet, dass sich unter der Einwirkung des grossen Ueberschusses an Schwefelsäure — wie es ja dem thatsächlichen Vorgange entspricht —, statt der anhydrischen Bindung zweier Hydroxylgruppen die saure Aetherschwefelsäurebindung hergestellt hat, wie es den oben gegebenen Formeln gegenüber die folgenden Gleichungen ausdrücken:

I.



II.



Leider sind beide Verbindungen sowohl im freien Zustand, wie in ihren Salzen nicht so beständig, dass es uns geglückt wäre, dieselben im vollständig reinen Zustande zu erhalten, und so die eine oder die andere Möglichkeit durch Analysen sicher zu bestimmen, allein dass das Wesen unserer Verbindungen in der eben entwickelten Anschauung richtig erklärt ist, das geht mit genügender Sicherheit daraus hervor, dass beim anhaltenden Kochen mit überschüssigen Basen aus beiden Verbindungen — aus der letzteren unter Bildung von schwefelsaurem Salz — die Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure erhalten wird.

In unseren ersten Versuchen hatten wir immer verhältnissmässig geringe Mengen Schwefelsäure angewandt und darum stets ein Gemenge der beiden Produkte erhalten. Ehe wir nun gefunden hatten, dass die blaue Verbindung vollständig in die rothe übergeführt werden kann, haben wir uns lange bemühen müssen, eine gute Trennungsmethode der beiden Körper zu finden. Allerdings kann man in dieser Hinsicht so verfahren, dass man aus der Reaktionsmasse nach dem Verdünnen mit der gehörigen Menge Wasser die Barytsalze herstellt und diese mittelst ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser — das Barytsalz der rothen Verbindung ist leichter löslich als das der blauen — trennt. Allein abgesehen davon, dass diese Methode ihre Unannehmlichkeiten hat, insofern sie sehr grosse Volumina Wasser erfordert, ist sie auch deshalb als eine nicht glückliche zu bezeichnen, weil das rothe Salz namentlich durch wiederholtes Kochen mit Wasser unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt zersetzt wird. Viel besser dagegen gelingt die Scheidung, wenn man die abgekühlte Reaktionsmasse direkt mit immer kleinen Mengen Alkohol unter Abkühlung auszieht: Zuerst wird dann nur der rothe Schwefelsäureäther gelöst, dann allerdings folgen Lösungen, in welchen beide Körper gemischt neben einander sind, zuletzt als Rückstand aber bleibt die blaue Verbindung in nicht unbeträchtlicher Menge rein zurück.

Die blaue Verbindung, wir wollen dieselbe vorläufig Aetheroxynitroanthrachinonsulfonsäure nennen, löst sich in Wasser ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Concentriren dieser Lösung in Form eines dunkelvioletten, auch unter dem Mikroskop kaum krystallinisch erscheinenden Niederschlages aus; durch Alkohol, in welchem sie fast

unlöslich ist, wird aus der wässerigen Lösung die Abscheidung in derselben Form bewirkt. In Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig u. s. w. ist die Verbindung vollkommen unlöslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwer lösliches Salz, welches wir vor der Hand namentlich untersucht haben. Bei anhaltendem Kochen mit überschüssigem Alkali wird die Aetherbindung zu zwei Hydroxylgruppen aufgelöst und dabei geht die blaue Farbe in die schön rothe Farbe, wie sie die Dioxynitroanthrachinonsulfosäure und ihre Salze besitzen, über.

Die freie Aethersäure ist nicht unzersetzt schmelzbar, wird aber erst in höherer Temperatur — über 300° C. — unter Verkohlung zersetzt.

Wie gesagt, konnten wir leider keine absolut reinen Präparate erhalten, so dass unsere Analysen keine entscheidenden Zahlen ergeben haben: Wir erhielten bei der Verbrennung der freien Säure: 48.7 pCt. Kohlenstoff, 2.39 pCt. Wasserstoff und 4.70 pCt. Stickstoff, für die obigen Formeln berechnen sich 47.1 pCt. Kohlenstoff, 1.4 pCt. Wasserstoff und 3.9 pCt. Stickstoff resp. 48.4 pCt. Kohlenstoff, 1.48 pCt. Wasserstoff und 4.03 pCt. Stickstoff.

Bei den Analysen des Barytsalzes erhielten wir 16.71 pCt., 16.75 pCt. und 16.91 pCt. Baryum — 7.82 pCt., 7.71 pCt. und 7.26 pCt. Schwefel. Die entsprechenden Berechnungen verlangen 16.2 pCt. Baryum und 7.6 pCt. Schwefel, resp. 16.5 pCt. Baryum und 7.7 pCt. Schwefel.

Die Reindarstellung des Schwefelsäureäthers der Dioxynitroanthrachinonsulfosäure ist mit noch grösseren Schwierigkeiten verbunden und nicht minder ist das der Fall mit den Salzen desselben, die sich beim Erwärmen unter Abscheidung von schwefelsaurem Salz ununterbrochen zersetzen: Man sieht dieses am deutlichsten bei dem Barytsalz, welches nach jedesmaligem Eindunsten beim Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser beträchtliche Mengen von schwefelsaurem Baryt liefert, während die Lösung an saurer Reaktion jedesmal zunimmt. Ehe dieses constatirt war, wurde eine grosse Menge von Analysen ausgeführt, bei welchen der Baryumgehalt von 30 pCt. — 18 pCt., der Schwefelgehalt von 10 pCt. — 12 pCt. variierte. Wir glauben jetzt, dass es überhaupt nicht möglich ist, ein derartiges Salz im reinen Zustande zu erhalten.

Die Dioxynitroanthrachinonsulfosäure endlich haben wir durch fortgesetztes Kochen mit überschüssigen Basen aus den beiden vorhergehenden Verbindungen verschiedentlich dargestellt. Sie bildet unter diesen Umständen tief dunkelblau gefärbte basische Salze, indem auch die beiden Hydroxylgruppen ihren Wasserstoff gegen Metall austauschen. Die basischen Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der anderen Metalloxyde unlöslich; selbstverständlich sind alle diese Salze

zur analytischen Bestimmung untauglich und wir haben uns daher vor der Hand auf die Analyse der freien Säure beschränkt:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	46.50	46.39	45.99	46.02 pCt.
H	2.51	2.43	2.10	1.91 »
N	4.28	3.84	—	3.83 »
S	8.6	—	—	8.7 »

Die Bioxynitroanthrachinonsulfosäure ist in Wasser so leicht löslich, dass sie nur durch vollständiges Eindampfen der schön roth gefärbten Lösung in fester Form erhalten werden kann. Sie bildet nach dem Trocknen ein rostrothes Pulver mit grünlichem Metallreflex. Auch in heissem Alkohol ist sie ziemlich löslich und fällt beim Erkalten der concentrirten heissen Lösung als pulveriges Krystallmehl, das in trockenem Zustand ebenfalls grünen Metallschimmer zeigt, aus; in Aether ist sie vollkommen unlöslich und beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet sie Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen.

Gegen reducirende Mittel verhält sich die Bioxynitroanthrachinonsulfosäure ganz analog, wie es oben für die Nitroanthrachinonsulfosäuren beschrieben wurde. Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Reduktionsprodukte sind wir gegenwärtig noch beschäftigt und behalten uns ebenso das weitere Studium der oben beschriebenen Farbstoffe vor, welche zu den, im deutschen Reichspatent No. 6926 (diese Berichte XII, 1736) patentirten, Farbstoffen, die aus Nitroanthrachinon u. s. w. durch Einwirkung von Schwefelsäure dargestellt werden sollen, voraussichtlich in nahem Zusammenhang stehen.

Freiburg i./B., 25. Juni 1882.

305. Victor Meyer und Alois Janny: Ueber eine neue Bildungsweise der α -Nitrosopropionsäure und die Wirkungsweise des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Bei der Fortsetzung unserer Versuche über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetone und Aldehyde der Fettreihe hat sich gezeigt, dass allgemein die CO-gruppe dieser Verbindungen in CNHO umgewandelt wird, wenn die verdünnte wässrige Lösung eines Aldehyds oder Ketons mit einer gleichfalls verdünnten Hydroxylaminlösung zusammengegossen wird. Für die Durchführung dieser Umsetzungen ist es wichtig, dass das Hydroxylamin so leicht und bei einem