

denn 2, 4 und 6 sind je durch eine Valenz an 1 und ausserdem an 3, 5 und ein Wasserstoffatom gebunden.

Claus beruft sich dagegen auf einen von mir ausgesprochenen Satz, wonach die geometrischen Verhältnisse einer Formel für die gegenseitigen Beziehungen der Atome maassgebend sein müssen, und da ein Durchmesser von einer Kante verschieden ist, so kann, wie er betont, 1.4 nicht gleich 1.2 sein.

Dieser Widerspruch verschwindet nur dann, wenn man eine von den 4 Valenzen des Kohlenstoffs verschieden von den 3 übrigen voraussetzt. Diese Annahme aber erscheint mir den Thatsachen gegenüber unzulässig und deshalb halte ich die Formel von Claus für unbrauchbar.

352. H. Brunck und C. Graebe: Ueber lösliches Alizarinblau.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Alizarinblau lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nur schwierig auf der Faser fixiren und hat daher weniger Anwendung gefunden, als bei seinen sonstigen werthvollen Eigenschaften zu erwarten war. Es ergab sich daher die wichtige Aufgabe, den Farbstoff in eine löslichere Form überzuführen. Die in dieser Absicht unternommenen Versuche haben den Einen von uns im vergangenen Jahre zur Auffindung der leicht löslichen Verbindungen des Alizarinblaus mit den Bisulfiten geführt¹⁾. Auf die Darstellung derselben hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik am 6. August 1881 einen Patentanspruch eingereicht und wurde das betreffende Verfahren am 16. August patentirt (deutsches Reichspatent No. 17695). Der neue Farbstoff führt im Handel den Namen Alizarinblau S. Wir theilen die Darstellung wörtlich nach dem betreffenden Patent mit:

»Alizarinblau wird in der feinen Vertheilung, in welcher es in den Handel kommt, in Form einer Paste von 10 — 12 pCt. Trockengehalt, mit 25—30 pCt. einer 30° B. (1.25 specifisches Gewicht) starken Lösung von Natriumbisulfit zusammengerührt und diese Mischung 8 bis 14 Tage sich selbst überlassen. Filtrirt man dann diese Lösung, so bleibt im Rückstande unverändertes Alizarinblau, welches von Neuem

¹⁾ Die Entdeckung des Alizarinblaus S. ist das ausschliessliche Verdienst meines Freundes Herrn Brunck, der so freundlich war, mich aufzufordern, die analytische Untersuchung mit ihm gemeinschaftlich auszuführen. Gr.

zu demselben Zweck benutzt werden kann. Im Filtrat ist dagegen die neue Verbindung, die man entweder direct zur Verwendung bringt, oder aus welchem man durch Fälln mit Salzen z. B. Kochsalz, oder durch Verdunsten bei niedriger Temperatur die Bisulfittverbindung des Alizarinblaus in fester, krystallinischer Form gewinnen kann.

Das Alizarinblau S. bildet gefällt oder krystallisirt ein rothbraunes Pulver. Bei starker Vergrößerung erkennt man unter dem Mikroskop durchsichtige Säulen, welche je nach der Dicke im durchfallenden Licht gelb oder gelbbraun gefärbt sind. Im trockenen Zustande ist die Verbindung sehr beständig, man kann sie auf 150^o erhitzen, ohne dass eine Gewichtsveränderung eintritt oder dass der Farbstoff unlöslich würde.

Im Wasser ist das Alizarinblau S. schon in der Kälte ausserordentlich leicht löslich. Alkohol von 95 pCt. löst es wenig.

Die wässrigen Lösungen fangen beim Erwärmen auf 60^o an, sich zu zersetzen und zerlegen sich rasch beim Kochen unter Abscheiden von Alizarinblau. Mit einer Lösung von essigsauerm Chrom lässt sich die des Alizarinblaus S. bei gewöhnlicher Temperatur mischen, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Beim Erwärmen tritt, sowie die Temperatur von ungefähr 60 — 70^o erreicht wird, die Bildung des blauen Chromlacks des Alizarinblaus ein. Auf diesem Verhalten beruht die leichte und sichere Anwendung des Alizarinblaus S. in der Färberei und Druckerei. Um die leichte Art der Anwendung näher zu charakterisiren, theilen wir im Folgenden eine der Vorschriften mit, die sich in der Technik bewährt haben.

Zur Darstellung von Druckfarben verwendet man

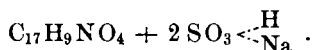
- 120 g einer Lösung, welche 100 g Stärke in einem Liter Wasser enthält,
- 15—20 » Alizarinblau S.,
- 30—40 » Lösung von essigsauerm Chrom (10^o Beaumé).

An Stelle von Stärke kann man auch Traganth oder Gummi als Verdickungsmittel benutzen. Der bedruckte Stoff wird 10—20 Minuten, ohne Druck gedämpft, wobei sich das Blau vollständig entwickelt. Der Stoff wird ausgewaschen, geseift und getrocknet. Längeres Dämpfen oder Dämpfen unter Druck schadet nicht, ist aber nicht nöthig. Dagegen lässt sich schon mit einem Dämpfen von 2—3 Minuten, wie solches in continuirlichen Dämpfapparaten ausgeführt wird, färben. Die Anwendung des Türkischrothöls bietet keinen Vorzug.

Bei Anwendung der Bisulfittverbindung des Alizarinblaus wird die Farbe vollständig ausgenutzt. Die erzeugte Blaufärbung ist äusserst widerstandsfähig gegen Licht, Seife und Chlor und in dieser Beziehung ächter als Indigo. Sie lässt sich in jeder beliebigen Intensität auf der

Faser erzeugen und besitzt wesentlich dieselben Nuancen wie die besten Indigosorten.

Die analytische Untersuchung bietet dadurch Schwierigkeit, dass das Alizarinblau S. sehr leicht löslich und schwierig zu krystallisiren ist. Doch geht aus den Analysen des technischen, durch Kochsalz gefällten Productes, sowie des krystallisirten hervor, dass sich ein Molekül Blau mit zwei Molekülen Bisulfit verbindet. Dem mit Natriumbisulfit erhaltenen Körper kommt daher folgende Formel zu:



Ein technisches Product enthielt bei 100⁰ getrocknet 6.7 pCt. Na Cl. Nach Abzug dieser Menge ergab die Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{17}H_9NO_4 + 2SO_3NaH$	Gefunden
Alizarinblau . .	58.32	57.95 pCt.
Natrium	9.22	9.22 »
Schwefel	12.83	12.58 »
Kohlenstoff . . .	40.89	41.14 »
Wasserstoff . .	2.40	2.87 »

Krystallisirt man die Verbindung um, so scheidet sich beim Filtriren der Lösung gewöhnlich ein wenig Alizarinblau in unlöslicher Form aus und das Filtrat enthält einen geringen Ueberschuss an Natriumbisulfit, was sich aus den Analysen der auskrystallisirten Verbindung erzielt. So wurden folgende Zahlen erhalten, die sich obiger Zusammensetzung nähern, aber etwas weniger Blau, dagegen etwas mehr Schwefel und Natrium enthalten.

Blau	C	H	Na	S
54.62	38.76	2.63	10.38	13.58
55.05	39.09	2.58	10.22	13.27
55.52	—	—	10.50	—
55.60	—	—	10.10	—

In theoretischer Beziehung erschien es von Interesse, die Frage aufzuwerfen, ob die Verbindungsfähigkeit des Alizarinblaus, dem Charakter desselben als Chinolinverbindung oder als Anthrachinonderivat zukommt. Wir haben uns überzeugt, dass weder Alizarin noch die Purpurine die Fähigkeit haben, sich mit Bisulfiten zu vereinigen. Dagegen bildet Chinolin sowohl mit Natrium- als mit Kaliumbisulfit in Wasser sehr leicht lösliche, krystallisirte Verbindungen. Die Lösungen derselben zerlegen sich beim Erwärmen auf 60 — 70⁰

genau in derselben Weise wie die des Alizarinblaus S. Die Lösungen trüben sich und es scheidet sich Chinolin aus.

Es erscheint uns daher nicht zweifelhaft, dass im Alizarinblau wie im Chinolin die stickstoffhaltige Gruppe die Verbindungsfähigkeit mit den Bisulfiten bedingt.

353. H. Roemer: Ueber ein neues Nitroanthrachinon und Amidoanthrachinon, sowie eine neue Darstellungsweise des Erythrooxyanthrachinons.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli vom Verfasser.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

I. Orthonitroanthrachinon.

Bei meinen Versuchen, das bis dahin noch unbekannte Amidoanthracen darzustellen, war ich ausgegangen, einmal von dem Nitro- resp. Amidoanthrachinon von Böttger und Petersen¹⁾, und dann von dem von v. Perger²⁾ entdeckten isomeren Amidoanthrachinon. Böttger und Petersen hatten ihr Nitroanthrachinon durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthrachinon erhalten, und das Amidoanthrachinon durch Reduktion der Nitroverbindung, während v. Perger die isomere Amidoverbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf die Anthrachinonmonosulfosäure gewonnen hatte. Allein nur das v. Perger'sche Amidoanthrachinon hatte zum Ziele geführt, nämlich bei der Reduktion mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Anthracylamin gegeben, welches ich in diesen Berichten (XV, 223) beschrieben habe.

Die Reduktion des Nitro- resp. Amidoanthrachinons von Böttger und Petersen lieferte unter anderen einen stickstofffreien Körper, von dem ich die Vermuthung aussprach, dass er Dihydroanthranol sei, indem er wie dieses äusserst leicht in Anthracen überzuführen war. Dieses auffallende Resultate machte natürlich eine erneute Untersuchung nothwendig, deren Resultate in Folgendem niedergelegt sind.

Was nun zunächst die Darstellung des Nitroanthrachinons anbetrifft, so gelang mir dieselbe nicht nach der einfachen von Böttger und Petersen angegebenen Methode, nämlich Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure. Dieselbe Erfahrung haben v. Perger³⁾ und Claus

¹⁾ Diese Berichte VI, 16. Annalen 166, 147.

²⁾ Diese Berichte XII, 1566.

³⁾ Diese Berichte XII, 1566.