

355. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon.

(Eingegangen am 11. August.)

Die Einwirkung heisser, concentrirter Schwefelsäure auf den Nitrooxyanthrachinonäther verläuft etwas complicirter als auf die übrigen in der vorstehenden Abhandlung erwähnten, nicht nitrirten Aether, insofern sie nicht allein die Entfernung der Aethylgruppe, sondern gleichzeitig eine Umwandlung der Nitrogruppe herbeiführt. Wie oben erwähnt, bildet sich dabei aus dem Nitrooxyanthrachinonäthyläther ein Farbstoff, den wir aber des weniger leicht zugänglichen Materials wegen in diesem Falle nicht weiter verfolgt haben. Dagegen schien es wünschenswerth, diese Reaction, welche allgemein den nitrirten Anthrachinonabkömmlingen zuzukommen scheint, an einem bequemen Beispiel genauer zu verfolgen. Hierfür bot sich am naturgemässesten das Binitroanthrachinon dar, weil es einerseits in beliebigen Mengen zu erhalten ist und andererseits der aus ihm durch concentrirte Schwefelsäure bei 200° entstehende Farbstoff schon vor vielen Jahren von Graebe und dem Einen von uns¹⁾ beschrieben, aber nicht ausführlicher untersucht worden ist. Auch die bald nach jener Veröffentlichung von Böttger und Petersen²⁾ ausgeführte Untersuchung konnte uns nicht erschöpfend und zweifellos erscheinen, da die Reaction viel complicirter ist und zu viel mannigfaltigeren Produkten führt, als diese Chemiker annehmen.

Die Darstellung des rohen Farbstoffes aus Binitroanthrachinon ist sehr einfach. Je 20—30 g Binitroanthrachinon werden mit etwa ihrem 15fachen Gewichte englischer Schwefelsäure im Kolben rasch auf etwa 200° erhitzt. Man entfernt die Wärmequelle, sobald eine von Gasentwicklung (SO₂) begleitete Reaction kräftig eintritt, in Folge deren die gelbbraune, durchsichtige Lösung ihre Farbe in ein undurchsichtiges tiefes Braun umwandelt. Bei sinkender Temperatur kann man alsdann zur Beendigung der Reaction von Neuem kurze Zeit anwärmen. Die erkaltete Mischung liefert in Wasser gegossen einen braunrothen Niederschlag, der sich in Alkalien mit prachtvoll violetter Farbe löst.

Ein in ähnlicher Weise erhaltenes Rohprodukt haben Böttger und Petersen durch mehrfaches Auflösen in Alkali, Wiederfällen mit Säure und schliessliches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Diese Art der Verarbeitung giebt aber nur ein unvollständiges Bild der Reaction, insofern sie ein in Alkali unlösliches Zwischenproduct

¹⁾ Diese Berichte III, 905 und IV, 231. Insofern ist es unverständlich, wie den HHrn. Przybram und Co. in Wien auf dieselbe Reaction ein deutsches Reichspatent (D. P. No. 6926 vom 2. Juli 1878) ertheilt werden konnte.

²⁾ Diese Berichte IV, 229.

ausser Betracht lässt und ist als Reinigung ungenügend, weil der in Alkali lösliche Bestandtheil sich z. B. durch Barytwasser als ein Gemenge mehrerer Verbindungen erkennen lässt. Auch wir haben bisher nur die eine der gleichzeitig entstehenden Verbindungen genauer verfolgt, und theilen die erhaltenen Resultate nur deshalb schon jetzt mit, theils weil die Arbeit durch die Ferien unterbrochen wird, theils weil die bisherigen Resultate die Deutung der Reaction nicht mehr zweifelhaft erscheinen lassen.

Die Reinigung des Farbstoffes führten wir in der Art aus, dass wir die durch Säure gefällte und gut ausgewaschene Substanz mit Barytwasser auskochten. Hierbei geht eine beträchtliche Menge mit tief blauvioletter Farbe in Lösung, ein anderer bedeutender Theil bleibt aber unlöslich zurück. Dieser Rückstand schien zur Untersuchung weniger geeignet und wurde daher bisher nicht weiter bearbeitet. Die Barylösungen scheiden auf Säurezusatz von Neuem den Farbstoff, in trockenem Zustande etwa 20 pCt. vom Gewichte des angewandten Dinitroanthrachinons, ab, der ausgewaschen und noch im pastenförmigen Zustande von Neuem mit kaltem Barytwasser digerirt wurde. Hierbei löste sich nur ein Theil des Farbstoffs auf, ein anderer blieb als Barytsalz in der Kälte ungelöst. Letzteres hielt hartnäckig einen Theil des in kaltem Barytwasser löslichen Körpers zurück, den man durch erneuertes Zersetzen mit Säure und Behandeln mit kaltem Barytwasser noch ausziehen konnte. Der Farbstoff aus dem in der Kälte löslichen Barytsalz wurde mit Säure gefällt, vollkommen ausgewaschen und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung wurde dabei in dunkelgrün kantharidenglänzenden, sehr kleinen Nadelchen erhalten. Bisher haben wir nur diesen schon in kaltem Barytwasser löslichen Antheil genauer verfolgt, aber selbst hier ist leider die Untersuchung nicht völlig abgeschlossen, weil es unsicher ist, ob wir zu einem einheitlichen Product gelangt sind.

Der in heissem Barytwasser lösliche Farbstoff unterscheidet sich im Allgemeinen in seinen Eigenschaften sehr wenig von dem schon in der Kälte löslichen. Die Eigenschaften des letzteren sind ausser den bereits erwähnten folgende: Er ist auch in kochendem Wasser ziemlich stark mit rother Farbe löslich, desgleichen mit etwas gelberer in stark verdünnter Schwefelsäure, aus der er beim Erkalten in rothen Flocken ausfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe und wird durch Wasser violettroth gefällt. In Alkohol oder Eisessig ist er stark mit rother Farbe, weniger, aber immer noch beträchtlich, löslich in Aether. Benzol löst wenig, Ligroin fast nichts. Beizen färbt die Substanz fast nicht an, dagegen Seide schön roth.

Für 5 Mal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz verschiedener Darstellungen wurde gefunden:

C	67.18	67.08 pCt.
H	3.92	4.40 »
N	5.96	6.51 »

Die Zusammensetzung unseres Farbstoffs stimmt am besten mit der Formel $C_{28}H_{18}N_2O_7$, welche verlangt 68.01 pCt. C, 3.64 pCt. H und 5.67 pCt. N. Er ist demnach mit dem von Böttger und Petersen analysirten, für welchen diese die Formel $C_{14}H_{18}N_2O_4$ annehmen, nicht gleich zusammengesetzt.

Das Aeussere unserer krystallisirten Substanz, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und namentlich gegen Barytwasser, die Farbe ihrer alkalischen Lösungen, das Verhalten beim Färben erinnern sofort an das Alizarinamid und andere Amidooxyanthrachinone. Dass diese Auffassung richtig ist, zeigen die folgenden Spaltungsreactionen, welche mit ganz demselben Erfolge verlaufen, mit dem sie früher von dem Einen von uns am Alizarinamid und ähnlichen Amiden angewandt worden sind.

Der folgende Versuch wurde nur qualitativ durchgeführt: Erhitzt man die Substanz mit reiner Salzsäure auf 250^0 , so wird sie unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Das von der Salzsäure abfiltrirte, theilweise in Nadeln krystallisirte Reactionsproduct wird in Alkali aufgenommen, von etwas verharzter Verbindung filtrirt und durch Säure wieder ausgefällt. Von in der Reaction unverändert gebliebenen Substanz trennt man durch Behandeln mit Barytwasser. Der unlösliche Barytlack mit Säure zersetzt führt zu einem stickstofffreien Farbstoff, welcher die Beizen alizarin- oder purpurinähnlich färbt. Weniger glatt als Salzsäure bei 250^0 wirkt Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dieselbe Temperatur.

Weiteren Aufschluss über den oben analysirten Farbstoff erlangt man durch die Einwirkung der salpetrigen Säure. Eine concentrirte alkoholische Lösung des Farbstoffs wird zum Sieden erhitzt und so lange salpetrige Säure in raschem Strome eingeleitet, bis die rothe Farbe in eine braune übergegangen ist. Die Lösung erhält man noch einige Zeit im Sieden, um den Ueberschuss an salpetriger Säure grösstentheils zu verjagen., und filtrirt nach dem Erkalten von einem unvermeidlichen ziemlich bedeutenden braunen Niederschlag einer stickstoffhaltigen Substanz ab. Das alkoholische Filtrat wird nun durch Zusatz von Wasser in hellbraunen Flocken ausgefällt. Diese werden auf das Filter gebracht und durch Auskochen mit Barytwasser in eine darin lösliche und eine unlösliche Barytverbindung zerlegt. Aus den getrennten Baryumsalzen macht man die Säuren frei und unterwirft eine jede für sich der Sublimation. Die Säure aus dem unlöslichen

Barytsalz, welche an Menge überwiegt, sublimirt dabei in prachtvollen, den ganzen Tiegel erfüllenden, federbartartigen gelben Krystallen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und krystallisiren daraus in langen orangefarbenen, nach dem Trocknen gelben Nadeln, welche bei 191—193° schmolzen. In kaltem Ammoniak sind dieselben unlöslich, in heissem etwas löslich. Aus dieser Lösung lässt sich die Substanz mit Aether ausschütteln, aus der ätherischen Lösung fällt sie durch Schütteln mit Barytwasser in rothen Flocken des Baryumsalzes aus. Die Substanz ist stickstofffrei. Alle diese Kennzeichen stimmen auf Erythrooxyanthrachinon. Auch die Analyse der Verbindung bestätigte diese Annahme:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8O_3$
C	74.85	74.76	75.00 pCt.
H	4.49	4.16	3.57 »

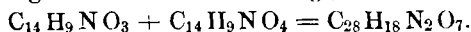
Zur besseren Charakterisirung haben wir aus dem Erythrooxyanthrachinon noch seine bis jetzt unbekannt Acetylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 176—179° schmolzen. Alkalilösungen zersetzen sie leicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7\left\{ \begin{matrix} O_2 \\ O \end{matrix} \right. . C_2H_3O$
C	71.86	72.14 pCt.
H	4.28	3.75 »

Neben dem Erythrooxyanthrachinon war durch die Einwirkung der salpetrigen Säure, wie erwähnt, noch eine zweite Säure entstanden, deren Barytsalz löslich ist. Sie bildet sich in weit geringerer Menge als die vorige. Sie sublimirt in kleinen braunen Nadelchen, die sich äusserst leicht in kaltem Barytwasser mit rothoranger Farbe und gleichfalls leicht schon in kaltem Alkohol lösen. Aus letzterem Mittel krystallisirt sie in kleinen mattgoldigen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 263° beobachtet wurde. Sie ist stickstofffrei und färbt Beizen nicht an. Ihre Eigenschaften machen es also höchst wahrscheinlich, dass sie Purpuroxanthin sei. Die Analyse bestätigte dies.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2(OH)_2$
C	70.35	70.00 pCt.
H	4.05	3.33 »

Hiernach ist der Farbstoff, welchen wir aus Dinitroanthrachinon durch concentrirte Schwefelsäure erhalten haben, als ein Amid des Erythrooxyanthrachinons und des Purpuroxanthins anzusehen. Diese Erkenntniss lässt sich auch mit der aus den Analysen abgeleiteten Formel $C_{28}H_{18}N_2O_7$ sehr gut vereinigen, wenn man annimmt, dass ein Gemisch von Amidomonoerythrooxyanthrachinon und Amidopurpuroxanthin zu gleichen Molekülen vorliegt, denn:



Zu der Annahme, dass wir es in der von uns analysirten Substanz in der That mit einem derartigen, äusserst schwer trennbaren Gemisch zu thun haben, sind wir nach den analogen Erfahrungen des Einen von uns an den Amidon des Alizarins, der Chrysophansäure und des Orceins sehr geneigt. Hiernach sollte man bei der Zersetzung des Farbstoffgemisches mit salpetriger Säure gleiche Moleküle Erythrooxyanthrachinon und Purpuroxanthin zu erhalten erwarten. Dies ist aber nicht der Fall; die Menge des Purpuroxanthins ist vielmehr bedeutend geringer. Der Grund für diese Aenderung des gegenseitigen Mengenverhältnisses ist aber wohl darin zu suchen, dass hauptsächlich das Purpuroxanthinderivat bei der Einwirkung der salpetrigen Säure zur Entstehung des erwähnten braunen, unlöslichen, stickstoffhaltigen Zersetzungsproduktes Anlass giebt.

Ob unser Amidoerythroxyanthrachinon mit dem von v. Perger¹⁾ beschriebenen identisch ist, bleibt seiner grösseren Löslichkeit in kaltem Barytwasser wegen zweifelhaft. Diese Löslichkeit kann aber auch die Folge der Anwesenheit der zweiten Verbindung sein. Auch befindet sich wohl die Hauptmenge dieser Substanz in dem in kaltem Barytwasser unlöslichen Theil des Rothfarbstoffs.

Es erübrigt, den Gang der Reaktionen bei der Umwandlung des Dinitroanthrachinons durch concentrirte Schwefelsäure etwas genauer zu betrachten. Diese complicirte Umwandlung lässt sich in eine grössere Zahl von Einzelreaktionen zerlegt denken, für deren Eintritt wir jedesmal Beweise gesucht und gefunden haben. Die Reaktion beginnt bei 200° durch eine Oxydationswirkung der Schwefelsäure, da diese dabei nicht unbedeutende Mengen schwefliger Säure entwickelt. Bei dieser Oxydation ist wahrscheinlich auch schon der Sauerstoff der Nitrogruppen mit betheiliget. Der Oxydation unterliegt der die Nitrogruppen enthaltende Theil des Anthracenkerns, was daraus ersichtlich ist, dass ein Theil der Substanz zu Phtalsäure oxydirt wird, deren Anhydrid man während der Reaktion im Kolbenhalse auftreten sieht, und die es uns in grösserer Menge aus den schwefelsauren Mutterlaugen zu isoliren gelang. Für die Ausübung einer oxydirenden Wirkung befinden sich die Nitrogruppen des Dinitroanthrachinons bei unserer Reaktion ganz in der Lage derjenigen des Nitrobenzols in der bekannten Chinolinsynthese; ihre oxydirende Wirkung geht hier höchst wahrscheinlich dahin, Hydroxyle in das Anthrachinon einzuführen. Hierdurch und durch die Wirkung der nascirenden schwefligen Säure gehen die Nitrogruppen allmählich in Amidogruppen über. Daher lässt sich der Process der Farbstoffbildung schon bei niederer Temperatur (180°) ausführen und wesentlich beschleunigen, wenn man in die Mischung Schwefligsäureanhydrid leitet oder kleine Stückchen Zink

¹⁾ Journ. f. pract. Chem., N. F., 18, 139.

einträgt. Aber auch die Amidogruppen werden von der Schwefelsäure, wie unser directer Versuch mit Schwefelsäure oder Salzsäure bei höherer Temperatur (siehe Seite 1803) zeigt, zum Theil eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt. Durch alle diese neben einander wirkenden Reactionen wird schliesslich ein complicirtes und von den speciellen Versuchsbedingungen einigermaßen abhängiges Gemisch verschiedener Substanzen erzeugt, von denen die oben von uns geschilderten, bei unserer Versuchsanordnung in überwiegender Menge entstehen oder am besten fassbar sind. Die Art der Bildung unserer Verbindungen aus Binitroanthrachinon¹⁾ bedarf nach dem Vorerwähnten keiner weiteren Erklärung. — Für ihre aus Binitroanthrachinon dargestellte Verbindung, $C_{14}H_8N_2O_4$, haben sich Böttger und Petersen zahlreiche Constitutionsmöglichkeiten²⁾ offen gehalten, doch geben sie der Auffassung derselben als Diimidodioxyanthrachinon den Vorzug. Die Reinheit der analysirten Substanz vorausgesetzt, würde vom Standpunkt unserer Erklärung des Vorgangs gegen das Entstehen einer derartigen Verbindung nichts einzuwenden sein. Dasselbe gilt für das Produkt, welches Böttger und Petersen³⁾ unter denselben Bedingungen aus ihrem angeblichen⁴⁾ Mononitroanthrachinon erhielten.

Die Aufklärung, welche im vorstehenden über die Einwirkung heisser concentrirter Schwefelsäure auf nitrirte Anthrachinone gewonnen worden ist, dürfte sich wohl auch zur Erklärung der von Claus⁵⁾ durch Erhitzen der Nitroanthrachinonsulfosäuren mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Produkte benutzen lassen. Claus kommt allerdings zu einer ganz abweichenden Auffassung seiner Verbindungen und leider sind auch die von ihm gemachten Angaben zu unsicher, um eine genügende Discussion zu gestatten.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Die Erzielung grösserer Mengen Farbstoff bei mangelhafter Ausbeute erforderte ziemlich viel Binitroanthrachinon. Bei der Schwerlöslichkeit des Letzteren waren wir daher nicht in der Lage, das Ausgangsmaterial vollständig rein anzuwenden, zumal scharfe Trennungsmethoden des Anthrachinons und seiner Nitroverbindungen bisher fehlen.

²⁾ Diese Berichte IV, 229 und meine Bemerkungen dazu (ebendasselbst Seite 231).

³⁾ Ann. d. Chemie 166, 152.

⁴⁾ Siehe die Abhandlung von H. Römer in diesem Heft der Berichte.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 1521.