

Diese Versuche beweisen, dass Ortho- und Paranitrotoluol auf dieselbe Weise durch Ferridcyankalium wie durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung oxydirt werden.

Die Arbeit wird durch Studiren der Bromtoluole fortgesetzt.

Minneapolis, Ver. St. v. Nord-Amerika, den 20. December 1882.

**17. C. Liebermann: Nachtrag zu der Mittheilung über die  
Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Dinitro-  
anthrachinon.**

(Eingegangen am 9. Januar.)

In der erwähnten Mittheilung (diese Berichte XV, S. 1801) habe ich vor Kurzem gemeinschaftlich mit Hrn. Hagen die Natur und Entstehungsart der Reactionsproducte von concentrirter Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon genauer besprochen, zugleich aber auch angeführt, dass, da zur Gewinnung grösserer Mengen des Farbstoffs beträchtliche Quantitäten Dinitroanthrachinon erforderlich waren, letzteres aus diesem Grunde nicht völlig rein, d. h. frei von Mononitroanthrachinonen und isomeren Binitroanthrachinonen zur Anwendung gelangen konnte, zumal bisher scharfe Trennungsmethoden für diese durch ihre Schwerlöslichkeit noch besonders schlecht trennbaren Verbindungen fehlen. Bei Fortsetzung der Untersuchung, welche sich auch auf die Nitrirung des Anthrachinons richten musste, hat sich nun gezeigt, dass in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon bei weitem schwerer, als bisher angenommen, in Binitroanthrachinon übergeht, und von schwächerer Salpetersäure sogar grossentheils in Mononitroverbindungen verwandelt wird. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn 1 Theil Anthrachinon in 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 2 Theilen Salpetersäure von 1.22 specifischem Gewichte etwa 1 Stunde auf 100° erwärmt wird. Auch unter den von uns bei der Darstellung unseres Rohmaterials zuletzt eingehaltenen Bedingungen (2—3 stündiges Erhitzen mit obigem Nitrirungsgemisch auf 150° C.) enthält das Product neben dem Binitroanthrachinon noch recht beträchtliche Mengen Mononitroanthrachinon. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die durch concentrirte Schwefelsäure aus diesem Material erzeugten Farbstoffe zum Theil vom Mononitroanthrachinon abstammen, und dass sich damit vielleicht die Differenzen in der Zusammensetzung zwischen unseren Verbindungen und der von Böttger und Petersen analysirten erklären. Um letzteres genauer festzustellen, habe ich Hrn. Lifschütz zu einer Untersuchung in dieser Richtung veranlasst. Das Dinitroanthrachinon wurde hierbei

genau nach der von Böttger und Petersen gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> dargestellt. Obwohl hierbei in der That hauptsächlich Binitroanthrachinon entsteht, — ich selbst habe letzteres früher<sup>2)</sup> in fast gleicher Weise hergestellt, — so ist doch auch dieses Product keineswegs einheitlich, vielmehr scheinen nebeneinander mehrere sehr schwer trennbare Verbindungen zu entstehen. Ohne diese vorläufig weiter zu trennen, — da dies auch Böttger und Petersen nicht gethan haben, — wurde das so erhaltene Binitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt. Alle von Hagen und mir beobachteten Erscheinungen wurden auch diesmal von Hrn. Lifschütz beobachtet. Die erhaltenen Farbstoffe waren nicht einheitlich, ein Theil blieb beim Auskochen mit Barytwasser ungelöst zurück, ein Theil war nur in heissem, ein anderer schon in kaltem Barytwasser löslich. Der in der Kälte in Barytwasser lösliche Farbstoff wurde mit Salzsäure ausgefällt und viermal aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt weit weniger gut, als der von Hagen und mir untersuchte, und konnte nur in ziemlich undeutlichen kleinen Nadeln erhalten werden. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Gefunden						pCt.
	Lifschütz		Böttger und Petersen						
C	62.79	63.22	62.30	62.61	61.17	—	—	—	
H	4.45	4.40	3.65	3.59	3.10	—	—	—	»
N	8.81	—	—	—	—	11.16	10.65	9.53	»

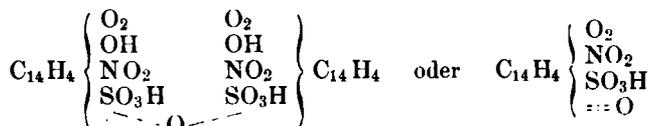
Wie die Zusammenstellung zeigt, kommen diese Zahlen denjenigen von Böttger und Petersen allerdings viel näher, als dies bei den von Hagen und mir für unsere Verbindung erhaltenen der Fall war. Zu einer unzweifelhaft reinen und einheitlichen Verbindung, aus der sich die Formel mit Sicherheit ableiten liesse, ist Hr. Lifschütz indess nicht gekommen, und dies wird wohl auch erst dann möglich sein, wenn man von einem ganz einheitlichen Binitroanthrachinon auszugehen vermag. Hierzu dürfte sich nach Beendigung der von Dr. H. Römer in meinem Laboratorium begonnenen Untersuchung über die Nitrirung des Anthrachinons und des Methylantrachinons, dessen Nitroproducte leichter rein darzustellen sind und sich gegen concentrirte Schwefelsäure ganz wie die des Anthrachinons verhalten, bald Gelegenheit finden.

Noch möchte ich mir erlauben, zu der Mittheilung von Claus und Engelsing (diese Berichte XV, 1521) über die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Nitroanthrachinonsulfosäure einige Worte zu bemerken. Nach Claus und Engelsing entstehen hierbei nämlich zwei durch ihre Färbungen unterschiedene Verbindungen. Die

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie Bd. 160, S. 147.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 230.

eine, blauviolette, welche sie Aetheroxynitroanthrachinonsulfosäure nennen, soll die Formel

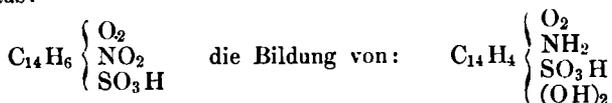


besitzen, die andere, rothe, soll eine Aetherschwefelsäure der ersteren von der Zusammensetzung:



sein. Nach Claus' eigenen Angaben lassen sich diese Verbindungen nicht rein darstellen; die letztere Verbindung konnte sogar nicht einmal analysirt werden. Auf eine Kritik der nicht analysirten rothen Verbindung gehe ich deshalb gar nicht ein; dagegen beabsichtige ich durch das Folgende zu zeigen, dass auch für die analysirte blaue Verbindung Claus' Formeln keineswegs sicher begründet sind, und dass nicht allein eine einfachere, sondern auch eine solche Formel wenigstens möglich ist, welche die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinonsulfosäure der auf Nitroanthrachinon stattfindenden ganz analog erscheinen lässt.

Die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinon besteht nach meiner Mittheilung (diese Berichte XV, 1806) darin, dass die Nitrogruppen sich zu Amidgruppen reduciren, indem der Kern sich gleichzeitig hydroxyliert; vielleicht werden auch gelegentlich noch Amidgruppen durch Hydroxyl ersetzt. Unter diesen Bedingungen sollte aus:



Nitroanthrachinonsulfosäure

Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure

erwartet werden. Trotzdem diese Formel von den von Claus angenommenen gänzlich verschieden ist, stimmen dennoch die von Claus gefundenen Analysenzahlen zu derselben mindestens ebensogut, wie zu den von ihm berechneten; wenigstens sind die Analysenfehler nicht grösser als sie Claus selbst für seine Formeln zulässt.

	Berechnet nach Claus' Formeln	Gefunden Claus	Berechnet Liebermann
C	47.1 oder 48.4	48.7	50.1 pCt.
H	1.4 » 1.5	2.4	2.7 »
N	3.9 » 4.0	4.7	4.2 »

Für das Baryumsalz stimmen die von meiner Formel geforderten Zahlen mit den von Claus gefundenen Werthen gut überein.

	Berechnet nach Claus' Formel	Gefunden Claus	Berechnet Liebermann
Ba	16.2 oder 16.5	16.7; 16.7; 16.9	17.0 pCt.
S	7.6 » 7.7	7.8; 7.7; 7.3	7.9 »

Andere analytische Daten liegen nicht vor. Dagegen hat Claus seine blaue Verbindung durch Erwärmen mit Alkalien in eine Substanz übergeführt, die er als Dioxynitroanthrachinonsulfosäure betrachtet. Wäre die Richtigkeit dieser Auffassung für letztere Verbindung bewiesen, so könnte meine obige Formel dem blauen Körper nicht zukommen, da nicht wohl anzunehmen ist, dass aus einer Amidverbindung beim Erwärmen mit Alkali die entsprechende Nitroverbindung entsteht. Eine Verbindung der von mir vorgeschlagenen Formel sollte durch Alkalien vielmehr einfach in ihr Alkalisalz übergehen. Claus' Dioxynitroanthrachinonsulfosäure könnte nun durch die zahlreichen Analysen, welche Claus von ihr ausgeführt hat, als sicher festgestellt erscheinen, ist es aber bei genauerer Betrachtung keineswegs. Wie sehr man bei derartigen polyatomen Verbindungen auch die Analysenzahlen auf ihren wahren Werth controliren muss, ergibt sich vielleicht aus diesem Beispiel besonders deutlich. Claus giebt allerdings an, die freie Sulfosäure analysirt zu haben, ohne indessen zu erwähnen, wie sie aus ihren Salzen darstellbar sei. Sollte er sie aus ihrem Alkalisalz einfach durch Zusatz von Mineralsäuren u. s. w. frei gemacht haben, so liegt, dem Verhalten der anthrachinonsulfosauren Salze nach, welche selbst von starker Salpetersäure nicht zersetzt werden, die Gefahr wenigstens sehr nahe, dass er schliesslich nicht die freie Säure, sondern deren Alkalisalz in Händen hatte. Der Gehalt solcher Salze an Alkali ist zufolge ihres hohen Moleculargewichts ziemlich gering ( $C_{14}H_8NSO_7Na$  enthält 6.4 pCt. Na). Claus giebt nun nicht an, ob er auf Asche geprüft habe, der geringe Gehalt an solcher konnte aber auch bei stattgehabter Vorprüfung leicht für eine blosse Verunreinigung der nach Claus schwer zu reinigenden Substanz gehalten werden. Das Natronsalz der von mir erwarteten Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure würde nun — abgesehen von dem nicht festgestellten Aschengehalt — für die übrigen Elemente Zahlen verlangen, welche mit Claus' Analysen ebensogut stimmen, wie jene der von ihm aufgestellten Formel, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet Claus für $C_{14}H_7NSO_9$	Gefunden Claus	Berechnet Liebermann für $C_{14}H_8NSO_7Na$
C	46.0	46.5; 46.4; 46.0	47.1 pCt.
H	1.9	2.5; 2.4; 2.1	2.2 »
N	3.8	4.3; 3.8; —	3.9 »
S	8.7	8.6; — —	8.9 »

Ausserdem sprechen auch die von Claus angegebenen äusseren Kennzeichen seiner Verbindung (rosthohes Pulver mit grünlichem Metallreflex) dafür, dass dieselbe zu den Amidoanthrachinonderivaten gehöre, und dass demnach die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinonsulfosäure analog derjenigen auf Nitroanthrachinone verläuft.

### 18. O. Hesse: Zur Geschichte der Cuprearinden.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Vor längerer Zeit habe ich in diesen Berichten IV, 818, darauf hingewiesen, dass eine falsche Chinarinde, welche damals wiederholt in den Handel kam, wirklich Chinaalkaloide enthalte und an einem andern Orte,<sup>1)</sup> dass durch diese Thatsache der von J. E. Howard noch kurz vorher (1869) bekräftigte sogenannte Erfahrungssatz, nach welchem ein solcher Gehalt nur den echten Chinarinden zukomme, hinfällig werde. Da jene Rinde unser Interesse neuerdings mehrfach in Anspruch nahm, so mag es mir gestattet sein, wenn ich auf dieselbe nochmals zurückkomme.

Bekanntlich nannte ich diese Rinde 1871 in Uebereinstimmung mit Flückiger, dem ich eine Probe davon gegeben hatte, *China cuprea*. Volle sieben Jahre später bemerkte man diese Rinde nicht mehr im Handel; erst im Mai 1879 tauchte dieselbe wieder in London auf. Von nun ab begegnen wir ihr öfter in dem fraglichen Verkehr und schliesslich in solch' colossalen Mengen, dass sie den betreffenden Markt ganz wesentlich beeinflusste.

Der Grund dieser umfangreichen Importation ist darin zu suchen, dass man in den Wäldern der Berge, östlich von Bucaramanga, im columbischen Staate Santander, den Baum, welcher unsere *China cuprea* liefert, in grosser Anzahl entdeckt hatte und nun mit Hülfe von etwa 1700 Arbeitern diese Entdeckung möglichst rasch auszunutzen suchte. Zwar sind heute diese Quellen nahezu versiecht, allein weitere Nachforschungen ergaben, dass fraglicher Baum noch in grosser Menge, in südlicher Richtung von Bucaramanga, insbesondere bei Tolima angetroffen werde, so dass fragliche Importation noch längere Zeit anhalten dürfte.

Trotz der in Hülle und Fülle in den Handel gelangenden *China cuprea* blieb uns gleichwohl der betreffende Baum in botanischer Be-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 218.