

Aminrest; es entstehen Oxythymochinonanilid und -toluid. Methylamin und Aethylamin reagiren dagegen nicht.

Oxythymochinonanilid, C_6 $\left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ OH \\ NHC_6H_5, \text{ entsteht beim Kochen} \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$

einer alkoholischen oder essigsäuren Lösung des Oxychinons mit Anilin; man fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Alkohol oder heisser verdünnter Essigsäure um.

Kleine schwarzviolette Nadeln, schön metallglänzend. Schmelzpunkt 134—135°. In Benzol und Chloroform mit tiefrother Farbe leicht löslich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	71.5	70.84 pCt.
H	6.46	6.27 »
N	5.59	5.16 »

Das Oxyanilid besitzt noch schwach saure Eigenschaften; es löst sich in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien mit blau violetter Farbe. Baryum- und Calciumchlorid fällen das Ammonsalz braunroth, ebenso salpetersaures Silber.

Essigsäureanhydrid scheint nicht einzuwirken; Acetylbromid löst mit brauner Farbe, die entstehende, schwach röthlich gefärbte Verbindung schmilzt bei etwa 90°, ist aber wenig charakteristisch. Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure wird das Anilid zerlegt, man erhält Dioxythymochinon und Anilin.

Mit viel Anilin in alkoholischer Lösung gekocht, geht es in einen ähnlich aussehenden Körper von 158° Schmelzpunkt über, wahrscheinlich durch weiteren Eintritt von Anilin.

Oxythymochinon-*p*-toluid entsteht in derselben Weise wie das Anilid, sieht demselben sehr ähnlich, schmilzt aber bei 164—165°.

184. Ad. Claus und H. Engelsing: Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α -Nitroanthrachinonsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 11. April.)

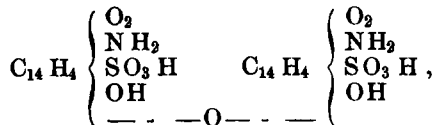
Im Anschluss an eine Mittheilung über Nitro- und Amidoanthrachinonsulfonsäure (diese Berichte XV, 1521) hatten wir auch der in der Ueberschrift bezeichneten Reaktion Erwähnung gethan, und die bei derselben entstehenden Produkte nach vorläufigen Analysen als Derivate einer Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure angesprochen. Als uns dann kurz darauf die Untersuchung des Hrn. Liebermann

»Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon« (diese Berichte XV, 1801) bekannt wurde, da hatten wir kaum mehr einen Zweifel daran, dass auch die von uns erhaltenen Farbstoffe nicht Dioxynitro-, sondern Dioxyamido-Verbindungen sein möchten, zumal sich mittlerweile ergeben hatte, dass die analysirten Präparate nicht ganz aschefrei gewesen waren. — Wir haben daher die Untersuchungen wieder aufgenommen und dabei die Richtigkeit der zuerst von Hrn. Liebermann ausgesprochenen Vermuthung insofern bestätigt gefunden, als auch bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Nitroanthrachinonsulfonsäure neben der Einführung von 2 Hydroxylgruppen zugleich die Reduktion der Nitro- in die Amidogruppe vor sich geht. Allein die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure geht nicht als solche direkt aus der Reaktion hervor, sondern es sind ätherificirte Derivate dieser Säure, welche als Produkte erhalten werden, und zwar ist die Aetherbildung — genau so, wie wir das schon in unserer ersten Mittheilung angegeben hatten — je nach der Menge der zur Einwirkung gebrachten Schwefelsäure entweder zwischen den Hydroxylgruppen der Dioxyverbindung untereinander, oder zwischen ihnen und Schwefelsäure erfolgt.

Die blauviolette Verbindung, welche unter der Einwirkung geringerer Mengen Schwefelsäure (3—5 Theile auf 1 Theil der Nitrosulfonsäure) in vorwiegender Menge entsteht, ist ein Aether der ersteren Art, wir müssen sie jetzt als Aethoxyamidoanthrachinonsulfonsäure bezeichnen: die Analysen der vollkommen aschefreien Verbindung, die sich jedoch nicht leicht und nur unter Anwendung vollkommen reiner Nitroanthrachinonsulfonsäure und reiner Schwefelsäure gewinnen lässt, haben die folgenden Zahlen ergeben:

	Gefunden	
C	51.60	51.79 pCt.
H	2.72	2.71 »
N	4.70	— »

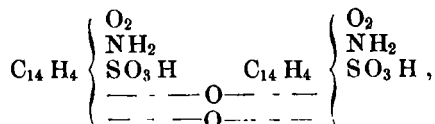
Das einfachste Anhydrit, welches sich von 2 Molekülen der Dioxyamidodosulfonsäure durch Anhydrisirung je einer Hydroxylgruppe ableitet,



verlangt:

C	51.53 pCt.
H	2.45 »
N	4.29 »

Das doppelte Anhydrit von der Formel:



verlangt:

C	52.99	pCt.
H	2.52	»
N	4.41	»

Die von uns untersuchten Präparate scheinen demnach wesentlich aus dem ersten einfachen Anhydrit, mit geringen Spuren des zweiten zu bestehen. — Dass diese violette Verbindung in der That ein solches anhydrisches Derivat der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure, und nicht, wie Hr. Liebermann (vergl. diese Berichte XVI, 56 ff.) zu glauben scheint, diese Säure selbst ist, geht aus ihrem Verhalten nicht minder deutlich wie aus diesen Analysen hervor. Versetzt man nämlich die tief dunkelvioletten, im ganz concentrirten Zustand fast schwarz erscheinenden, wässrigen Lösungen unserer Verbindung mit Mineralsäuren, so tritt auch beim Erwärmen keine Aenderung der Farbe ein, kocht man sie aber mit überschüssigen Alkalien, so geht dabei die dunkelviolette Farbe in eine rein blaue über, und wenn man nun diese Lösungen mit verdünnten Säuren ansäuert, dann schlägt die Farbe sofort in Roth um: durch das Kochen mit überschüssiger Base ist offenbar die anhydrische Bindung gelöst worden, und von der dadurch entstandenen Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure enthalten die rein blauen Lösungen die basischen Salze, die nach Säurezusatz rothgewordenen Lösungen (je nach der Natur der zugesetzten Mineralsäure) die neutralen Salze resp. die freie Säure selbst.

Was die bei der Einwirkung von grösseren Mengen Schwefelsäure — 25—30 Theile auf 1 Theil Nitroanthrachinonsulfonsäure — in vorwiegender Menge entstehende rothe Verbindung anbetrifft, so sind wir auch heute noch nicht im Stande, die Zusammensetzung derselben als eines saueren schwefelsauren Aethers der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure durch scharf stimmende Analysen zu beweisen. Zur Trennung dieser Verbindung von dem blauvioletten Reaktionsprodukt ist der beste Weg der schon früher von uns angegebene: Ausziehen der Reaktionsmasse mit heissem Alkohol. — Nach dem Eindunsten der fuchsinroth gefärbten alkoholischen Lösungen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein tiefrothes, dickflüssiges Gemisch von unserer Verbindung von Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure, aus welchem die beiden letzteren durch wiederholtes Behandeln mit einem Gemenge

von 3—4 Theilen Alkohol mit 1 Theil Aether entfernt werden können. Nach dem Trocknen erhält man so eine braunrothe, pulverige Masse, die in Wasser mit fast fuchsinrother Farbe sehr leicht löslich ist, aber keine constante Zusammensetzung besitzt, sondern, wie es scheint, ein wechselndes Gemenge ist des Schwefelsäureäthers der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure und dieser Säure selbst, die beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen aus dem ersteren entstanden ist. Neutralisirt man die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat, so scheidet sich beim Eindampfen der Salzlösung fortwährend schwefelsauerer Baryt ab, und schliesslich erhält man, wenn das Eindampfen mit Wasser mehrmals wiederholt ist, eine rothe, sauer reagirende Lösung von Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure, gemischt mit dem Barytsalz dieser Säure, aus welcher Lösung wir einerseits durch Neutralisiren mit kohlen saurem Baryt das reine Barytsalz der Dioxyamidossulfonsäure, andererseits durch vorsichtiges Ausfällen des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure diese Säure selbst gewonnen haben.

Ebenso leicht lässt sich die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure resp. ihr Barytsalz auch aus der violetten Verbindung erhalten: Wenn man nämlich deren wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von Barythydrat kocht, so entsteht, wie schon früher erwähnt, ein dunkelblauer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag eines basischen Barytsalzes, aus welchem durch kochendes Wasser beim gleichzeitigen Durchleiten eines Stromes von Kohlensäure das neutrale Barytsalz unter Abscheidung von kohlen saurem Baryt ausgezogen wird. Das durch Eindampfen dieser rothen Lösungen erhaltene Barytsalz war es, dessen Analysen wir früher mitgetheilt haben (diese Berichte XV, 1524), deren Werthe, wie schon Hr. Liebermann (diese Berichte XVI, 57) hervorgehoben hat, mit den von der Formel des neutralen dioxyamidoanthrachinonsulfonsauren Baryts geforderten Zahlen gut übereinstimmen. — Durch Zersetzen dieses Salzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure erhält man eine rein rothgefärbte Lösung, welche beim Eindampfen die Dioxyamidossulfonsäure als rothes Pulver hinterlässt. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, und ergab dann nach dem scharfen Trocknen bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	50.19	50.14 pCt.
H	2.70	2.38 »
N	4.28	4.17 »
S	9.61	9.55 »

Diese Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und löst sich auch in kochendem Alkohol reichlich auf: Aus den concentrirten alkoholischen Lösungen fällt sie beim Erkalten als rothes Krystallmehl aus, welches nach dem Trocknen einen grünlichen Metallschimmer zeigt. —

In Aether, Benzol u. s. w. ist sie unlöslich, und beim Erhitzen erleidet sie erst über 300° C. Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen.

Behandelt man eine Lösung der Säure in Wasser mit Natriumamalgam, so ist zunächst keine andere Einwirkung zu bemerken, als dass sich unter Entwicklung von Wasserstoff das basische blaue Natronsalz bildet; bei fortgesetztem Zusatz von viel Natriumamalgam wird dann die Lösung roth oder vielmehr rothbraun, und zugleich scheiden sich braunrothe Flocken in reichlicher Menge aus; offenbar ist diese Verbindung ein basisches Salz der durch Reduktion entstandenen, entsprechenden Hydrochinonverbindung, denn wenn man die Reaktionsmasse mit Luft durchschüttelt, so kehrt die intensive blaue Farbe wieder zurück, und diese geht auf erneuten Zusatz des Reduktionsmittels wieder in die rothbraune über. Setzt man nun die Reaktion unter Erwärmen auf dem Dampfbad fort, so entwickelt sich Ammoniak und die Farbe der Flüssigkeit geht in eine wenig intensive, braune über. In ähnlicher Weise, nur weit energischer wirkt Zinkstaub für sich und in alkalischer Lösung ein: die nähere Untersuchung der unter diesen Umständen entstehenden Reduktionsprodukte behalten wir uns vor. — Auch das Studium der in der Kalischmelze vor sich gehenden Reaktionen haben wir in Angriff genommen: Trägt man einen der oben beschriebenen Farbstoffe in mit etwas Wasser versetztes Kalihydrat unter allmählichem Erwärmen ein, so tritt zunächst, indem Lösung erfolgt, die intensive blaue Färbung hervor, bei fortgesetztem Erhitzen entwickelt sich Ammoniak, und die Farbe geht in eine purpurrothe über. Setzt man das Erhitzen, nachdem die Ammoniakentwicklung ihr Ende erreicht hat, weiter fort, so verschwindet allmählich auch diese Färbung und die Schmelze wird schliesslich farblos: die Lösung der farblosen Schmelze in Wasser scheidet auf Zusatz von Salzsäure schmutziggelblich gefärbte Flocken ab, welche weder unzersetzt schmelzen, noch sublimirbar sind.

Ebenso verspricht die Oxydation mit Salpetersäure zu interessanten Produkten zu führen: Bei mässiger Einwirkung entsteht eine gelbe Säure, welche mit Alkalien schön purpurrothe Verbindungen liefert, während durch energischere Einwirkung (im geschlossenen Rohr) farblose Produkte erhalten werden, deren Verbindungen mit Basen ebenfalls farblos sind. — Auch über die Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure hoffen wir in Bälde berichten zu können.

Freiburg i. B., März 1883.