

**185. Ad. Claus und E. Schneider: Ueber einige Derivate
der Anthrachinon- α -disulfonsäure.**

[Vorläufige Notiz von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. April.)

Auf gleiche Weise, wie das früher für die Anthrachinonmonosulfonsäure beschrieben ist, lassen sich auch die beiden Anthrachinondisulfonsäuren leicht nitriren: Wir haben zunächst die α -Disulfonsäure für unsere Untersuchungen in Angriff genommen. Allein bei Anwendung des im Handel vorkommenden Natronsalzes sind die Ausbeuten keine günstigen, weil es mit auffallenden Schwierigkeiten verknüpft ist, aus diesem Material die nitrierte Säure in aschefreiem Zustande zu erhalten; man muss, um dieses zu erreichen, das erhaltene rohe Nitroprodukt schon mehrmals aus concentrirter Schwefelsäure umkrystallisiren, und dabei sind bedeutende Verluste nicht zu vermeiden. — Bedeutend bessere Resultate werden erhalten durch Nitration des Bleisalzes, wie solches zuerst von Hrn. Strumper für die Darstellung der Nitroanthrachinonmonosulfonsäuren, die, wenn sie aus dem Natronsalz dargestellt werden, auch so schwer rein zu erhalten sind, zur Anwendung gebracht worden ist. Dabei sei vorläufig erwähnt, dass, wenn man die Natronsalze der Monosulfonsäure sowohl, wie der Disulfonsäuren mit essigsauerm Blei fällt, nicht einheitliche Bleisalze entstehen, sondern neben im Wasser fast unlöslichen, basischen Verbindungen saure Salze¹⁾ gebildet werden, welche in heissem Wasser leicht löslich sind, und aus diesen Lösungen beim Erkalten sich zum Theil ausscheiden. — Da es selbstverständlich, um aus dem Bleisalz zu einer aschefreien Nitrosäure zu gelangen, nöthig ist, dieses durch gutes Auswaschen vollkommen von allem Natron zu befreien, so werden dabei auch diese löslichen Bleisalze zum grössten Theil gewaschen und so erklärt es sich, dass man an ungelöst bleibendem Bleisalz nur eine weit hinter der theoretischen Berechnung zurückbleibende Ausbeute erhält. Natürlich gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge auch die sauren Bleisalze und reinigt diese durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Zur Nitrirung der Anthrachinon- α -disulfonsäure wird ihr Bleisalz mit der 6—8fachen Menge eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure so lange zum Kochen erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten; dann verdünnt man mit der nöthigen Menge Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen schwefel-

¹⁾ Für ein derartiges Salz der Anthrachinonsulfonsäure fand Herr Strumper 15.92 pCt. Pb, ein Resultat, das nahezu der Formel $(C_{14}H_7O_2SO_3)_2Pb + (C_{14}H_7O_2SO_3H)_2$ entspricht, welche 15.28 pCt. Blei verlangt.

sauren Blei ab, und concentrirt die Mutterlauge zur Krystallisation. Die Nitroanthrachinon- α -disulfonsäure setzt sich dann als gelbe compacte Krystallmasse ab; aus Weingeist oder Eisessig umkrystallisirt zeigt sie die Form langgestreckter Prismen. In Wasser ist sie leicht löslich, in Aether, Chloroform, Petroläther u. s. w. ganz unlöslich. Ihr Schmelzpunkt ergab sich zu 181—182° C. Eine Stickstoffbestimmung der vollkommen aschefreien Säure liess finden: 3.56 pCt. N, während sich berechnet: 3.38 pCt. N. Mit der Untersuchung der Salze dieser Nitroanthrachinon- α -disulfonsäure, sowie weiterer Derivate derselben sind wir soeben beschäftigt. Nicht nur durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, wie Zinnchlorür, Natriumamalgam u. s. w., sondern auch beim Kochen mit Natronlauge, selbst mit Ammoniak entstehen prachtvolle rothe Färbungen, und auch mit concentrirter Schwefelsäure haben wir ähnliche Farbstoffe erhalten, wie sie bei der gleichen Reaktion aus den nitrirten Monosulfonsäuren entstehen.

Wir vermuthen, dass bei der oben beschriebenen Nitrirung des anthrachinon- α -disulfonsauren Bleies noch eine zweite Nitrosäure entsteht, haben dieselbe aber bis jetzt noch nicht isoliren können.

Auch durch Nitriren des Chlorids der Anthrachinondisulfonsäure lässt sich leicht die oben beschriebene Nitrosäure rein und vollkommen aschenfrei erhalten, doch ist auch in diesem Falle die Anwendung eines Nitrirungsgemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erforderlich. In einer Lösung des α -Disulfonchlorids in Eisessig wird auch durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure eine Nitrirung nicht erreicht.

Behandelt man anthrachinon- α -disulfonsaures Blei, welches in Wasser suspendirt ist, mit Schwefelwasserstoff, so erhält man über dem ausgeschiedenen Schwefelblei eine intensiv grüne Lösung; beim Eindampfen oder beim Durchschütteln mit Luft verschwindet diese grüne Färbung. Wenn man aber die grüne Lösung in einer Kohlen säure- oder Wasserstoff-Atmosphäre zum Eindampfen bringt, dann erleidet sie keine derartige Entfärbung und man erhält unter diesen Umständen einen dunkel-, fast schwarzgrün gefärbten Eindampfungsrückstand. Versetzt man die grüne Lösung mit Aetzkali, so wird die Farbe sofort eine tief dunkelrothe, welche beim Durchschütteln mit Luft ebenfalls leicht verschwindet. Eine wässrige Lösung von anthrachinondisulfonsaurem Natron wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff scheinbar gar nicht verändert, sobald man aber freies Alkali zusetzt, tritt sofort die dunkelrothe Farbe ein; andere Reduktionsmittel, wie Zink, Zinn, Eisen, Natriumamalgam u. s. w., auch Aldehyd, erzeugen in gleicher Weise in sauren Lösungen grüne, in alkalischen die intensiv rothe Färbung. Es kann wohl kein Zweifel sein, dass diese Reaktionen

auf der Bildung von Hydrochinondisulfonsäure, resp. von deren Salzen beruhen; allein es scheint, dass diese Verbindung beständiger als die bis jetzt beobachteten Anthrahydrochinonderivate und eher als diese in fester Form zu erhalten ist; und darum beabsichtigen wir auch ihre Untersuchung weiter zu verfolgen.

Freiburg i/B., April 1883.

186. Ad. Claus und A. Roques: Verhalten des *p*-Bromanilins zu Natrium und zu Natriumpropylbromid in ätherischer Lösung.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. April.)

In einer vor etwa einem Jahr mitgetheilten Notiz (diese Berichte XV, 315) über die zuerst von Glaser, später von Anschütz und Schultz untersuchte Einwirkung von Natrium auf die Bromaniline in ätherischer Lösung hatte ich für die dabei erfolgende Bildung von Azobenzol die Interpretation gegeben, dass dieselbe unter gleichzeitiger Entstehung von Anilin nach folgender Gleichung vor sich gehe:



Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung zu erbringen, haben wir die Reaktion für *p*-Bromanilin ihren quantitativen Verhältnissen nach genauer verfolgt; dabei liess sich zunächst constatiren, dass dieselbe ein verhältnissmässig glattes Resultat leicht giebt, wenn man mit ziemlich verdünnten ätherischen Lösungen arbeitet und das Erhitzen der Reaktionsmasse genügend lange fortsetzt — 10 g Bromanilin werden am besten mit 35—40 g absoluten Aethers gemischt, und diese Lösung nach dem Zusatz eines gehörigen Ueberschusses von Natrium in dünnen, blanken Stückchen am Rückflusskühler im Wasserbad etwa 48 Stunden lang erhitzt. Dann ist sicher alles Bromanilin zersetzt! Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung wird der Rückstand noch einige Mal mit Aether ausgewaschen und aus den vereinigten ätherischen Flüssigkeiten der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt eine braunrothe, schmierige Masse, die im Wesentlichen aus Azobenzol und Anilin, gemischt mit harzigen Produkten, besteht. Dieselbe wird dann mit Salzsäure angesäuert und aus diesem Gemisch mit Wasserdämpfen das Azobenzol übergetrieben; geht von dieser Verbindung nichts mehr über, so wird die salzsaure Lösung mit Kali übersättigt und von Neuem mit Wasserdampf destillirt. Man erhält so ein gelbes Oel, das nach der Reinigung bei der Rektification constant zwischen 180—182° C. siedet und sich durch alle Eigenschaften als Anilin dokumentirt. Von diesem reinen Anilin konnten wir in verschiedenen, soweit das eben möglich ist, quantitativ aus-