

Der rothe Farbstoff 2b gab nach der Nitrosirung ebenfalls ein einheitliches Produkt. Es wurde in braungelben Flocken erhalten. Der Niederschlag giebt mit Barytwasser einen unlöslichen rothen Lack. In Alkalien ist er mit rothgelber Farbe löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefrother Farbe. Er sublimirt bei ziemlich niederer Temperatur in gelben, langen Blättchen, die bei 191—195° schmelzen. Seine Zusammensetzung konnte der nur geringen zur Verfügung stehenden Menge des Farbstoffes 2b wegen vorläufig nicht festgestellt werden. Die äusseren Eigenschaften dieser Verbindung scheinen mit denen des Chrysazins übereinzustimmen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

**226. J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Nitroanthrachinonsulfosäure und über die Constitution der letzteren.**

(Eingegangen am 8. April.)

Zum Zwecke dieser Untersuchung wurde nach den Angaben von Claus<sup>1)</sup> eine grössere Menge  $\alpha$ -Nitroanthrachinonsulfosäure dargestellt. Die aus anthrachinonsulfosaurem Natron und Salpeterschwefelsäure erhaltene Reaktionsmasse wurde mit dem gleichen Volum Wasser vermischt und von dem Nitrirungsgemisch, das eine zweite, isomere Sulfosäure gelöst enthält, gut abgesaugt. Die Eigenschaften der Säure stimmen mit den von Claus angegebenen überein. Die Analyse ergab die geforderten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} NO_2 \\ SO_4H \end{cases}$
S	9.52	9.60 pCt.
N	4.42	4.41 »

Es war wünschenswerth, von vornherein festzustellen, wo sich in dieser Nitrosulfosäure die Substituenten befinden. Für die Sulfogruppe ist die Stellung bekannt, da man von *m*-anthrachinonsulfosaurem Natron ausgeht. Zur Kenntniss der Stellung der Nitrogruppe gelangt man durch Ueberführen der Nitroanthrachinonsulfosäure in ihr Dioxyanthrachinon.

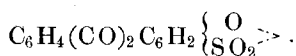
Zunächst wurde die Amidoanthrachinonsulfosäure dargestellt, indem 1 Theil der Nitrosulfosäure mit etwa 2 Theilen fein gekörnten Zinns gemengt, mit Salzsäure zu einem Brei angerührt und das Ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1521

misch bis zum Einleiten der Reaktion erwärmt wurde. Nach Beendigung der Reaktion bildet das abgekühlte Produkt einen homogenen, dicken Brei grauer Nadelchen, welche nach dem Anrühren mit wenig Wasser abfiltrirt werden. Diese Substanz ist die Amidoanthrachinonsulfosäure. Man löst sie kochend in concentrirter Sodalösung auf, filtrirt heiss und erhält beim Erkalten der rothen Lösung einen Brei schön orangerother, seideglänzender Nadeln des Natronsalzes, welche sich auf Porzellan fast völlig rein absaugen lassen.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich; durch nicht zu verdünnte Mineralsäure wird aus ihm die freie Säure in grauen, silberglänzenden Nadeln gefällt.

Erythrooxyanthrachinonsulfonsäureanhydrid,



Dieser eigenthümliche Körper bildet sich aus der vorhergehenden Verbindung in folgender Weise: Amidoanthrachinonsulfosäure wird in Essigsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und zur tiefrothen Lösung eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit unter Umrühren vorsichtig zugefügt, bis die Lösung sich zu entfärben beginnt. In einigen Sekunden nimmt die Lösung eine hellgelbe Farbe an, und scheidet fortwährend eine Substanz in grauen Nadeln aus, die schon in diesem Zustande völlig rein ist.

Diese Substanz ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und sehr schwer löslich in Eisessig. Von Mineralsäuren wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen. Auch Natron und Sodalösungen greifen sie in der Kälte nicht an. Erst beim Kochen mit Alkalien löst sie sich mit rother Farbe auf, fällt aber durch verdünnte Salzsäure dann nicht mehr aus. Concentrirte Salzsäure fällt aus dieser alkalischen Lösung ein hellgelbes Pulver, das aber nicht mehr die frühere Substanz, sondern in Wasser leicht löslich ist. Sie verkohlt ohne vorher zu schmelzen schon unter 100° unter Entweichen eines gelben Dampfes. Sie ist stickstofffrei und enthält noch Schwefel.

Die Analysen der bei 65° bis zum constanten Gewichte getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die zur Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$  stimmen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	58.04	58.46	58.74 pCt.
H	3.08	2.82	2.09 »
S	10.89	—	11.18 »

Das durch Kochen dieser Substanz mit Alkali und Fällen mit concentrirter Salzsäure erhaltene gelbe Pulver enthält 1 Mol. Wasser mehr und erwies sich als die freie

Erythrooxyanthrachinonsulfonsäure,  $C_6H_4(CO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix}\right.$

Am besten erhält man diese Säure durch zweistündiges Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure in zugeschmolzenem Rohre auf 150—160°. Sie scheidet sich dann in schönen, gelben, glänzenden Blättern aus, die filtrirt, mit Salzsäure gewaschen und gut getrocknet werden. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt am besten aus Salzsäure. Ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht mit schön rother Farbe löslich.

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur concentrirten wässrigen Lösung dieser Säure fällt das Silbersalz als hellgelbes Pulver, das aus Wasser in goldglänzenden Nadeln krystallisirt. Die Analyse dieses Salzes ergab:

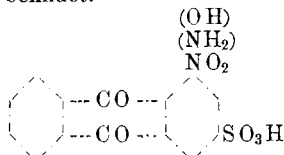
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix} OH \\ SO_3Ag \end{matrix}\right.$
Ag	26.15	26.27 pCt.

Beim Schmelzen dieser Säure sowie ihres Anhydrids mit Alkalien erhält man ein glatt Dioxyanthrachinon, welches, seinen ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften nach, sowie durch das Anfärben von Beizen mit dem Alizarin leicht identificirt werden konnte<sup>1)</sup>. Seine Acetylverbindung ergab den Schmelzpunkt 185—188°.

Die Verbrennung des sublimirten und aus Alkohol umkrystallisirten Alizarins ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_4$
C	69.77	70.00 pCt.
H	3.74	3.33 »

Hieraus folgt, dass die Nitrogruppe der  $\alpha$ -Nitroanthrachinonsulfonsäure sich in der der Sulfogruppe benachbarten Erythrostellung (des selben Benzolkerns) befindet.



<sup>1)</sup> Diese durch ihre nahe Beziehung zum Alizarin interessante Oxyanthrachinonsulfonsäure ist weder mit den beim theilweisen Verschmelzen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrachinondisulfosäuren entstehenden, noch mit denjenigen Oxyanthrachinonsulfosäuren identisch, welche von Perger (Journ. pr. Ch. N. F. Bd. 18, S. 180 ff.) aus Oxy- und aus Erythrooxyanthrachinon durch Sulfuriren darstellte, da die letzteren, nach Perger, überhaupt nicht in Oxyanthrachinone übergeführt werden konnten. Die neue Säure könnte noch wichtiger werden, falls es sich herausstellte, dass sie das bisher nicht aufgefundenene Zwischenglied bei der technischen Alizaringewinnung aus Anthrachinonmonosulfosäure bildet. Dieser Frage soll demnächst näher getreten werden. Jedenfalls ergibt sich, dass Alizarin durch Verschmelzen einer bestimmten Oxyanthrachinonsulfosäure entstehen kann.

Die reine Nitroanthrachinonsulfonsäure wurde im Kolben mit 15 Theilen reiner, concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt. Bei 190° löste sich das Gemisch mit rother Farbe auf. Bei 211° findet eine ziemlich heftige Reaction statt. Nach Beendigung der Reaction wurde die tiefbraune Lösung mit dem zweifachen Volumen Wasser versetzt und stehen gelassen. Nach kurzer Zeit schied sich ein dunkler, schwer flockiger Niederschlag aus, der in Wasser mit fuchsinrother Farbe sehr leicht löslich ist und mit der Mutterlauge der angegebenen Concentration einen dunklen, schmutzig grünen, leicht filtrirbaren Brei bildet. Der abgesaugte Niederschlag wurde auf porösem Porzellan gebracht und, nachdem die noch daran haftende Schwefelsäure möglichst abgesaugt war, in Wasser gelöst, abgedampft und der erstarrte Rückstand wiederum auf Porzellan gebracht. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine freie Schwefelsäure im Rückstande mehr nachgewiesen werden konnte. Die Substanz besteht dann zum grössten Theil aus einem rothen Farbstoff mit geringen Mengen eines violetten Körpers. Letzterer ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und kann dadurch von dem in Alkohol sehr leicht löslichen rothen Farbstoff getrennt werden.

Der rothe Farbstoff wurde aus alkoholischer Lösung durch Aether als braunes, krystallinisches Pulver erhalten, das in trockenem Zustande eine grüne Farbe besitzt. Er löst sich, wie erwähnt, leicht in Wasser und Alkohol mit tiefrother Farbe. In letzteren fluorescirt er und zeigt zwei charakteristische, breite Absorptionsbänder. In Alkalien löst er sich mit blauvioletter Farbe.

Seine Verbrennung ergab Zahlen, die mit der Formel einer Dioxy-amidoanthrachinonsulfosäure stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4C_2$ $\left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$
C	50.58	50.14 pCt.
H	3.87	2.68 »
N	4.20	4.14 »
S	9.41	9.55 »

Dies ist aber genau die von Liebermann<sup>1)</sup> gegenüber Claus vorhergesagte Zusammensetzung. Die weitere Untersuchung der Verbindung wird vielleicht ihre genauere Constitution aufklären. Die complicirten Anhydride und Aetherschwefelsäuren von Claus habe ich bisher nicht beobachtet, doch habe ich allerdings auch nicht speciell nach denselben gesucht.

Berlin, Organ. Laboratorium der technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 56.