

die tolylphosphinige Säure $C_7H_7PO \left\langle \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \right\rangle$ sind nach früheren Untersuchungen einbasisch.

Ich bin damit beschäftigt, die beschriebenen Substanzen näher zu untersuchen und auch entsprechende Derivate anderer Ketone und ketonartiger Körper darzustellen.

Aachen, den 15. Mai 1884.

312. A. d. Claus: Ueber α -Nitroanthrachinonsulfonsäure und deren Derivate.

(Eingegangen am 13. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte, 899, finde ich eine aus dem Laboratorium des Herrn Liebermann hervorgegangene Mittheilung: »Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α -Nitroanthrachinonsulfonsäure und über die Constitution der letzteren«, die mich veranlasst, mein Vorrecht auf die Bearbeitung dieses Gegenstandes geltend zu machen; und zwar sehe ich mich hierzu um so mehr genöthigt, als ich bei der Veröffentlichung meiner ersten Mittheilung¹⁾ dieses Untersuchungsgebiet ausdrücklich für einen meiner Schüler, Herrn Strumper, vorbehalten hatte.

Aus der schon früher von mir beschriebenen α -Amidoanthrachinonsulfonsäure hat Herr Strumper die entsprechende Oxysäure, theils durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf das Natronsalz, theils durch Umsetzung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung dargestellt. Die Oxysäure, welche in Wasser, Alkohol und Mineralsäuren leicht löslich, in Aether aber fast vollständig unlöslich ist, wird aus diesen Lösungen in mehr oder weniger deutlichen, mikroskopischen, gelben Kryställchen erhalten, welche nicht unzersetzt schmelzbar sind, und beim Erhitzen auf etwa 150° C., unter Ausgabe gelblicher Dämpfe, sich braun färben. Die neutralen Salze sind gelb bis rothbraun gefärbt und in Wasser löslich: das neutrale Barytsalz scheidet sich beim Erkalten der wässrigen concentrirten Lösung als bräunlichgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver ab — das Silbersalz krystallisirt in kleinen, gelben Nadelchen — Natron- und Kalisalz sind in Wasser sehr leicht löslich.

Die Säure scheint auch basische Salze zu bilden, wenigstens hat Herr Strumper ein in Wasser unlösliches, derartiges Barytsalz (mit

¹⁾ Diese Berichte XV, 1521.

32 pCt. Ba) erhalten. — Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Salze, sowie der Produkte, welche bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid entstehen u. s. w., ist Herr Strumper gegenwärtig noch beschäftigt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht, wie aus der entsprechenden Nitrosulfonsäure, Alizarin.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die α -Nitroanthrachinonsulfonsäure beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak in eingeschmolzenen Röhren: insofern sie nicht, wie die Anthrachinonsulfonsäure, nach der von Perger'schen Reaktion¹⁾ die Sulfongruppe gegen den Amidrest austauscht. Man erhält vielmehr, auch wenn man mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak bis über 250° C. erhitzt, kein schwefligsaures Ammoniak, sondern in der tiefdunkelroth gefärbten Lösung, aus welcher durch Zusatz von Mineralsäuren kein Niederschlag entsteht, ist eine neue Sulfonsäure enthalten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Durch übermangansaures Kali wird die α -Nitroanthrachinonsulfonsäure in kochender Lösung verhältnissmässig leicht oxydirt, und zwar scheint die Oxydation eine vollständige²⁾ zu sein: es entwickelt sich Kohlensäure, und in dem Rückstand ist, wenn genügend übermangansaures Kali zugegeben war, keine organische Säure mehr, sondern nur schwefelsaures und salpetersaures Kali enthalten. Ein intermediäres Oxydationsprodukt konnte nicht erhalten werden, vielmehr bleibt, wenn weniger Permanganat, als zur vollständigen Oxydation nöthig ist, zugegeben war, eine entsprechende Menge der α -Nitrosulfonsäure unverändert.

In der anfangs dieser Notiz citirten Mittheilung aus dem Laboratorium der Berl. technischen Hochschule wird (S. 899) als Grund für die Darstellung der α -Oxyanthrachinonsulfonsäure angegeben, »es sei wünschenswerth gewesen, von vorne herein festzustellen, wo sich in dieser Nitrosulfonsäure die Substituenten befinden!« Warum das Verschmelzen der auf Umwegen aus der Nitroverbindung dargestellten Oxyulfonsäure in dieser Hinsicht einen sicheren Aufschluss geben sollte, als das direkte Verschmelzen der Nitrosäure mit Kali, vermag ich nicht zu verstehen; Oder sollte man etwa übersehen haben, dass ich schon in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte XV, 1516) angegeben habe: »beim Schmelzen mit Kali liefert die α -Nitroanthrachinonsulfonsäure sofort Alizarin«, und dass somit diestellungsfrage schon längst vorher erledigt war?

¹⁾ Diese Berichte XII, 1568.

²⁾ Aus 0.1724 g α -nitroanthrachinonsulfonsaurem Kali wurden 0.2808 g CO₂ erhalten, entsprechend 44.4 pCt. C (berechnet 45.2 pCt. C).

Nicht minder überflüssig, wie diese ganze Untersuchung über die Verschmelzung dieser Oxyanthrachinonsulfonsäure mit Kali, scheint mir aber auch die, S. 902 an eine dort mitgetheilte Analyse der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure angeknüpfte, Bemerkung: »Dies ist aber genau die von Liebermann gegenüber Claus vorhergesagte Zusammensetzung« zu sein, da ich selbst schon vor einem Jahre (diese Berichte XVI, 905) dieses unter Anführung einer genau stimmenden Analyse nicht nur ausdrücklich bestätigt, sondern auch zugleich die Erklärung dafür gegeben habe, weshalb¹⁾ wir bei unserer ersten Untersuchung zu analytischen Resultaten kommen konnten, die mich die neue Verbindung als Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure ansprechen liessen.

Was endlich die Schlussbemerkung der citirten Mittheilung (S. 902) anbetrifft: »Die complicirten Anhydride und Aetherschwefelsäuren von Claus habe ich bisher nicht beobachtet, doch habe ich allerdings auch nicht speciell nach denselben gesucht« — so muss ich dieser letzten Redewendung gegenüber denn doch darauf aufmerksam machen, dass dieselbe wohl, den wahren Sachverhalt zu entstellen, geeignet sein dürfte, insofern man allerdings nach diesen ätherischen Verbindungen nicht nur nicht gesucht hat, sondern vielmehr, wie die einige Zeilen früher beschriebene Darstellungsweise der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure auf das Deutlichste zeigt, im Gegentheil Alles gethan hat, um dieselben **nicht** zu erhalten, resp. zu zersetzen! Denn S. 902 heisst es: »Der abgesaugte Niederschlag wurde auf poröses 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«. — Nun ich denke, wenn die von anhaftender Schwefelsäure möglichst abgesaugte Verbindung in öfters wiederholter Operation beim Eindampfen mit Wasser immer wieder von Neuem Schwefelsäure geliefert hat, dann liegt darin wohl ein direkter Beweis, dass von vorne herein als primäres Produkt eine Schwefelsäure-Verbindung vorhanden gewesen ist, die sich beim Eindampfen mit Wasser unter Abscheidung von freier Schwefelsäure zersetzt, und es ist eigentlich ein wenig viel verlangt, zu erwarten, dass man eine solche Aetherschwefelsäure noch beobachten könne, wenn man

¹⁾ Ich bemerke bei dieser Gelegenheit noch einmal, dass wir es, bei der grossen Schwierigkeit, welche die Darstellung einer vollständig aschenfreien α -Nitroanthrachinonsulfonsäure aus anthrachinonsulfonsaurem Natron bietet, vorziehen das gereinigte Barytsalz der Säure zum Nitriren zu verwenden.

wiederholt das geeignetste Mittel angewendet hat, um dieselbe zu zersetzen. — Uebrigens ist nach der Beschreibung auf S. 902 trotz der wiederholten Behandlung mit Wasser offenbar doch eine geringe Menge der weiter unten in Abrede gestellten, von mir als Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure bezeichneten, anhydri-schen Verbindung erhalten worden: es ist dies der violette Körper, der durch Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, von dem rothen Farbstoff — der Dioxyamid-sulfonsäure — getrennt werden konnte.

Die weitere Untersuchung der Dioxyamid-sulfonsäure, mit der sich Herr Theis in meinem Laboratorium schon seit einiger Zeit beschäftigt, behalte ich uns hiermit nochmals ausdrücklich vor, und ebenso muss ich Herrn Liebermann gegenüber auch das Recht des weiteren Studiums der Nitroanthrachinonsulfonsäuren, der aus ihnen entstehenden Oxyverbindungen u. s. w. für Herrn Strumper in Anspruch nehmen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch die Nitroverbindung der Anthrachinon- β -disulfonsäure von Herrn Strommenger dargestellt ist, und dass sowohl über diese, wie über die Nitro- α -disulfonsäure ausführliche Mittheilungen in nächster Zeit gemacht werden sollen.

Freiburg, Mai 1884.

313. C. Liebermann: Erwiderung.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die vorstehenden Bemerkungen des Hrn. Claus veranlassen mich zu der Erwiderung, dass ich die Ansicht desselben bezüglich meiner Berechtigung, die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nithroanthrachinon-sulfosäure in meinem Laboratorium untersuchen zu lassen, »nachdem er dies Gebiet vor zwei Jahren für Hrn. Strumper reservirt habe«, nicht theilen kann. Abgesehen davon, dass ich mir auf die Bearbeitung dieses Gegenstandes einiges Anrecht erworben zu haben glaube, wurde ich zum Betreten »seines Gebietes« durch unrichtige¹⁾ Resultate des Hrn. Claus gezwungen, welche mit den von mir auf verwandtem Gebiete²⁾ gewonnenen im Widerspruch standen. Zur Lösung dieser Widersprüche habe ich die Wiederholung von Claus' Arbeit veranlasst, noch bevor Hr. Claus auf meine Einsprache allerdings ziemlich weit-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1521.

²⁾ Diese Berichte XVI, 54.