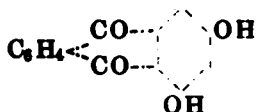


75. E. Noah: Synthese des Xanthopurpurins und Purpurins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung von Liebermann und v. Kostanecki, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann die Condensation von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure zu versuchen. Es sind dabei, wenn die Reaction in der gewöhnlichen Weise verläuft, nur zwei Producte, das aus der Condensation von 2 Molekülen symmetrischer Dioxybenzoësäure entstehende, bereits bekannte Tetraoxyanthrachinon, das Anthrachryson von Barth und Senhofer¹⁾, und ein aus einem Molekül Benzoësäure und einem Molekül symmetrischer Dioxybenzoësäure entstehendes Dioxyanthrachinon von der Formel



und zwar letzteres in Folge der symmetrischen Structur des Ausgangsproductes nur in einer Modification zu erwarten. Man durfte darnach hoffen, die letztere Verbindung leichter rein zu erhalten. Diese besitzt ausserdem dadurch ein besonderes Interesse, dass die hier aus der Synthese folgende Stellung der Hydroxyle dem Xanthopurpurin, also einem Alizarinisomeren zugeschrieben wird, welches sich im Krapp als Naturproduct vorfindet und allerdings bereits auf verschiedenen Wegen von Schützenberger und Schiffert²⁾, Rosenstiehl³⁾, Liebermann und Fischer⁴⁾ und Schunk und Römer⁵⁾ künstlich aus Purpurin und Purpurincarbonsäure, aber noch niemals rein synthetisch dargestellt worden ist.

Die Condensation verlief, meinen bisherigen Versuchen zufolge, am besten, wenn 1 Theil symmetrischer Dioxybenzoësäure, 5 Theile Benzoësäure und 25 Theile Schwefelsäure angewandt und die Mischung 7 Stunden im Oelbade auf 105—110° erhitzt wurde. Das noch warme Product wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich die Oxyanthrachinone in grünen Flocken ausschieden. Zur Gewinnung des Xanthopurpurins wurde die gesammte Masse, ohne vorher abzufiltriren, mehrmals mit Aether extrahirt, wodurch bewirkt wurde, dass der grösste Theil des in beträchtlicher Menge gleichzeitig gebildeten Anthrachrysons im Rückstande blieb, und für sich abgeschieden werden konnte. Aus der abgehobenen ätherischen Lösung wurde der Aether

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 109.

²⁾ Bull. soc. chim. 36, 66.

³⁾ Jahresbericht 1874, 487; Ann. Chem. Pharm. (5) 18, 224.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 213.

⁵⁾ Diese Berichte X, 172.

abdestillirt und aus diesem Rückstande, der aus Benzoësäure, nicht angegriffener symmetrischer Dioxybenzoësäure, Xanthopurpurin und wenig Anthrachryson bestand, die Benzoësäure durch Wasserdampf verjagt. Der dann verbleibende Rest wurde mit Benzol, in dem sowohl die symmetrische Dioxybenzoësäure wie das Anthrachryson fast unlöslich sind, während Xanthopurpurin in Lösung geht, extrahirt.

Auf diese Weise wurde fast reines Xanthopurpurin erhalten, zu dessen vollständiger Reinigung einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügte. Die Ausbeute betrug, nach Abzug von etwa 20 pCt. unverändert zurückgewonnener, symmetrischer Dioxybenzoësäure, 6—7 pCt. an Xanthopurpurin und etwa 40 pCt. an Anthrachryson, welches Letztere also in vorwaltender Menge entsteht.

Das Xanthopurpurin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, sublimirt sehr schön und leicht in gelbrothen Nadeln, während das Anthrachryson in Blättern sublimirt. Es löst sich leicht in Benzol und giebt mit Barytwasser ein leichtlösliches Salz zum Unterschied von Anthrachryson, welches sich in Benzol sehr schwer löst und dessen Baryumsalz in Wasser schwer löslich ist. Es zeigte den Schmelzpunkt 264—265°, während Plath¹⁾ 262—263° und Römer und Schunk²⁾ 264° angeben. Es färbt gebeizte Zeuge nicht.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	69.69	70.00 pCt.
H	3.65	3.33 »

Diacetyl-xanthopurpurin, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$, in gewöhnlicher Weise durch Kochen des Xanthopurpurins mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsäurem Natron erhalten, wurde aus Alkohol in hellgelben Nadeln erhalten und zeigte die von Liebermann³⁾ angegebenen Eigenschaften, sowie den Schmelzpunkt 183—184°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	66.11	66.66 pCt.
H	3.99	3.74 »

Eine der charakteristischsten Eigenschaften des Xanthopurpurins besteht in seiner leichten Ueberführbarkeit in Purpurin. Xanthopurpurin wird hierzu mit festem Kali und wenig Wasser geschmolzen. Zuerst wird die Schmelze durch Abscheidung des schwerlöslichen Kalisalzes des Xanthopurpurins fest, beim weiteren Erhitzen aber wieder flüssig, und nimmt statt der ursprünglich gelbrothen Farbe, eine schöne violettrothe an. Beim Verdünnen erhält man die

¹⁾ Diese Berichte IX, 1204.

²⁾ Diese Berichte X, 173.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 215.

prachtvoll rothe Färbung der Purpurinkaliumlösung. Das aus dieser Lösung durch Säure gefällte Purpurin färbte gebeiztes Zeug in der für das Purpurin charakteristischen Weise. Die alkalische Lösung zeigte im Sonnenspectrum die der Purpurinlösung eigenthümlichen, beiden dunklen Streifen. Setzte man diese Lösung in einem Reagensglase, von dem die eine Hälfte mit schwarzem Papier umwickelt war, dem Lichte aus, so wurde der belichtete Theil in kurzer Zeit vollständig entfärbt; aus diesem Versuche folgt, dass das Purpurin und hieraus wieder, dass auch das zur Schmelze verwandte Xanthopurpurin rein war.

Org. Labor. d. technischen Hochschule zu Berlin.

76. S. Kleemann: Verhalten von nitrirten Acetaniliden und -naphtaliden gegen Alkali.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Zur Gewinnung von β -Nitronaphtalin, eine Aufgabe, die durch die letzte Mittheilung Lellmann's jetzt gegenstandslos geworden ist, war ich unter anderem von dem durch Nitrirung des α -Acetnaphtalids entstehenden, leicht zu beschaffenden α -Nitro- α -acetnaphtalid ausgegangen und hatte dasselbe in die Acetylverbindung und diese wiederum in eine Nitroverbindung übergeführt.

Diacet- α (para)-naphtylendiamin. Die Acetylrung des nach Liebermann und Dittler¹⁾ dargestellten salzsauren α -Amidoacetnaphtalids gelingt durch 20 Minuten langes Erhitzen (längere Einwirkung verursacht die Entstehung von beträchtlichen Mengen schwarzen Harzes) mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der vierfachen Quantität Essigsäureanhydrid. Man giesst das Reactionproduct in die 15—20fache Menge Wasser, stumpft den grössten Theil der Säure durch Ammoniak ab und erhält so, oft zu zähen Klumpen vereinigt, fast farblose Flocken, die durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein weiss, durch Umkrystallisiren aus Eisessig, worin sie in der Wärme leicht löslich sind, rein zur Analyse erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(NH \cdot C_2H_5O)_2$
C	68.96	69.42 pCt.
H	6.23	5.78 »
N	11.81	11.57 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 229.