

## 256. R. Brasch: Ueber Nitroverbindungen des Alizarins, Purpurins.

[Mittheilung aus der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Nur 2 der 6 theoretisch möglichen Nitroalizarine scheinen wissenschaftlich näher untersucht zu sein, während in der Litteratur, theils in Patenten, theils in kurzen Notizen, noch eine grössere Zahl von Einwirkungsproducten der Salpetersäure auf das Alizarin erwähnt werden.

In nachstehender Arbeit wurden unter Anderem die von Strecker, Perkin, sowie Schunck und Römer, bei ihren Arbeiten über das Nitrooxyalizarin, das  $\alpha$ -Nitroalizarin und das  $\beta$ -Nitroalizarin beobachteten Neben- resp. Zwischenproducte genauer untersucht.

Nachdem schon Strecker<sup>1)</sup> das Alizarin mit rauchender Salpetersäure zu nitriren versucht, aber aus einem zuerst entstandenen labilen Zwischenproducte das Nitrooxyalizarin erhalten hatte, gelang es Perkin<sup>2)</sup>, vom acetylierten Alizarin ausgehend, durch rauchende Salpetersäure das erste Nitroalizarin zu gewinnen. Dasselbe bezeichneten Schunck und Römer<sup>3)</sup> später als  $\alpha$ -Nitroalizarin, zum Unterschied vom  $\beta$ -Nitroalizarin, welches zuerst Rosenstiehl<sup>4)</sup> aus trockenem Alizarin durch salpetrige Dämpfe darstellte, nachdem Strobel<sup>5)</sup> vorher gefunden hatte, dass die Farbe von krapprothem Gewebe durch Einwirkung derselben in Orange verwandelt wird. Caro<sup>6)</sup> zeigte dann, wie auch später Schunck und Römer<sup>7)</sup>, dass mit Eisessig verdünnte Salpetersäure das Alizarin ebenfalls in die  $\beta$ -Nitroverbindung überführt.

Ein drittes, nur aus Patentschriften<sup>8)</sup> bekanntes Nitroalizarin entsteht beim Nitriren des Alizarins mit Salpeter-Schwefelsäure.

Alizarin liefert, nach dem Patent von Caro nitriert, ein Product, welches neben einem vom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroalizarin verschiedenen Nitrokörper, bedeutende Mengen von Purpurin enthält. Beim Reduciren liefert dieses Nitrirungsrohproduct einen Farbstoff, welcher mit dem von der »Badischen Anilin- und Soda-Fabrik« in den Handel gebrachten »Marron«, welches auch theilweise aus Purpurin besteht, identisch zu sein scheint.

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Chemie (1868) 4, 264.

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. soc. 1876, II, 578.

<sup>3)</sup> Diese Berichte (1879) XII, 586.

<sup>4)</sup> Compt. rend. (1876) 82, 1455; 83, 73. Ann. de chim. et de phys. (1877) 12, 519.

<sup>5)</sup> Bulletin de la soc. chim. de Paris (1876) 26, 127.

<sup>6)</sup> Engl. Patent v. 22. März 1876; diese Berichte (1877) X, 1760.

<sup>7)</sup> Diese Berichte (1879) XII, 584.

<sup>8)</sup> Caro: Moniteur scientif. (1879) [3] 9, 422.

I. Ueber Derivate des  $\alpha$ -Nitroalizarins.Diacetyl- $\alpha$ -Nitroalizarin.

Wird 1 Gewichtstheil Diacetylalizarin in 2 Gewichtstheile farblose Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 so vorsichtig eingetragen, dass die Temperatur der mit Eis und Salz gekühlten Lösung den Nullpunkt nicht überschreitet, hierauf noch 1 Gewichtstheil Salpetersäure hinzugefügt und, sobald eine Probe in alkoholisch alkalischer Lösung das Alizarin-Spectrum nicht mehr zeigt, die Masse in Eiswasser gegossen, so besteht das in guter Ausbeute erhaltene röthlich-gelbe Product ausschliesslich aus schon recht reinem Diacetyl- $\alpha$ -Nitroalizarin. Wird dagegen die Reaction nicht rechtzeitig unterbrochen, bei höherer Temperatur ausgeführt, oder Salpetersäure verwendet, die noch niedere Stickoxyde enthält, so treten leicht grössere Mengen eines hochrothen Nebenproductes auf, dessen nähere Untersuchung weiter unten beschrieben ist.

Das Diacetyl- $\alpha$ -Nitroalizarin lässt sich unzersetzt umkrystallisiren, und wird aus Eisessig in schön hell-goldgelben flachen Nadeln erhalten, die sich unter dem Mikroskop als scharf begrenzte, rechteckige Tafeln darstellen, und manchmal auch eine, anscheinend unter einem Winkel von  $45^\circ$  verlaufende, schräge Endfläche zeigen.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt die Verbindung schliesslich bei  $194-195.5^\circ$  (uncorrig.).

Die Analysenzahlen stimmten gut auf ein Diacetyl-nitroalizarin:

Berechnet für	$C_{14}H_5(NO_2)(O.O.C_2H_3)_2$	Gefunden
C	58.52	58.48 pCt.
H	2.98	2.90 »
N	3.79	4.55 »

Das acetylrte  $\alpha$ -Nitroalizarin wird im Gegensatz zum Diacetyl- $\beta$ -Nitroalizarin<sup>1)</sup> durch Sodalösung schon in der Kälte verseift. Kochendes Wasser scheint kaum einzuwirken, doch wird gebeizte Baumwolle auch von ganz reiner Substanz allmählich angefärbt.

 $\alpha$ -Nitroalizarin.

Dieses zuerst von Perkin<sup>2)</sup> dargestellte Nitroalizarin wurde später noch von Schunck und Römer<sup>3)</sup> untersucht. Da aber von den Angaben dieser Forscher theilweise abweichende Resultate erhalten wurden, so wurde der Körper nochmals in möglichst reinem Zustande dargestellt.

<sup>1)</sup> Schunck u. Römer, diese Berichte XII, 587.

<sup>2)</sup> Journal of the chim. soc. 1876, II, 578.

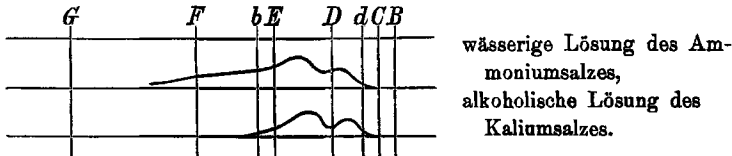
<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 586.

Das durch Verseifen der Acetylverbindung erhaltene  $\alpha$ -Nitroalizarin krystallisirt aus Eisessig in bräunlich gelben, vierseitig prismatischen, gerade abgestutzten Nadeln, und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 289° (uncorrig.) unter starker Gasentwicklung.

Ber. für $C_{14}H_7(NO_2)O_4$	Gefunden
C 58.91	59.08 pCt.
H 2.46	2.64 »

Diese Zahlen zeigen, dass hier ein Mononitroalizarin vorlag, welches alle von Perkin und von Schunck und Römer für das  $\alpha$ -Nitroalizarin angegebenen Eigenschaften besass, aber um 85° höher schmolz.

Die Spectralreactionen des  $\alpha$ -Nitroalizarins sind, wie schon Perkin erwähnte, denen des Alizarins recht ähnlich. Die wässrig ammoniakalische Lösung zeigt 2 verwaschene Absorptions-Streifen, einen auf der D-Linie und einen stärkeren zwischen D und E, beide mehr dem Blau zu als beim Alizarin. Die zwei Absorptionsstreifen der alkoholischen Lösung des  $\alpha$ -Nitroalizarinkaliums sind den zwei Hauptabsorptionsstreifen der entsprechenden Alizarinlösung sehr ähnlich, nur sind dieselben etwas verwaschener und auch hier mehr nach dem Blau verschoben, so dass die D-Linie fast genau in der Mitte zwischen beiden Streifen liegt.



Die wässrige Lösung des  $\alpha$ -Nitroalizarinnatriums wird wie die des Alizarinnatriums<sup>1)</sup> durch Kohlensäure zerlegt.

Perkin<sup>2)</sup> erhielt beim Nitriren des Diacetylalizarins die besten Ausbeuten durch Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur, während beim Kühlen mit Eis sich die Ausbeuten verringerten und beim Kühlen mit Eis und Salz kaum eine Reaction stattfand. Im letzteren Falle bestand das durch Wasser gefällte Product hauptsächlich aus Monoacetylalizarin<sup>3)</sup>. Da aus Perkin's Angaben nicht hervorgeht, ob mit farbloser Salpetersäure gearbeitet, welches Mengenverhältniss angewendet und wann die Reaction unterbrochen wurde, so konnte die Nitrirenung auch nicht unter den gleichen Bedingungen ausgeführt werden.

<sup>1)</sup> Liebermann: Ann. Chem. Pharm. 183, 205.

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. Soc. 1876, II, 578.

<sup>3)</sup> Diese Verbindung findet sich in Beilstein's Handbuch nicht. Perkin giebt die Beleganalysen.

Im Gegensatz zu Perkin's Beobachtungen wurde aber festgestellt, dass unter den bei der Darstellung des Diacetyl- $\alpha$ -nitroalizarins näher beschriebenen Versuchsbedingungen, also bei Anwendung einer sehr stark gekühlten farblosen Salpetersäure, sich das Diacetylalizarin in kurzer Zeit fast glatt in das Diacetyl- $\alpha$ -nitroalizarin überführen lässt, und dass beim Nitriren bei gewöhnlicher Temperatur sich die Ausbeuten bedeutend verringerten; auch das Auftreten von Monoacetylalizarin wurde nicht beobachtet.

Schunck und Römer<sup>1)</sup>, die Perkin's Versuche wiederholten und seine Angaben bestätigten, erwähnen neben einem schon von Perkin beobachteten hochrothen Nebenproducte, welches, wie weiter unten gezeigt werden wird, identisch mit dem Nitrooxyalizarin von Strecker ist, einen, sich in den Mutterlaugen des  $\alpha$ -Nitroalizarins findenden dritten Körper, welcher nahezu dieselben Eigenschaften wie dieses haben soll. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung fanden Schunck und Römer bei 282°, während das  $\alpha$ -Nitroalizarin, für welches Perkin keinen Schmelzpunkt angiebt, nach ihnen bei 194° bis 196° schmelzen soll.

Es gelang nun aber trotz sorgfältiger fractionirter Krystallisation des rohen  $\alpha$ -Nitroalizarins nicht, den von Schunck und Römer beschriebenen dritten Körper aufzufinden; dagegen zeigte es sich, dass das  $\alpha$ -Nitroalizarin nicht, wie Schunck und Römer angeben, bei 194° bis 196°, sondern bei 280 (uncorrig.), also fast genau bei der Temperatur schmilzt, bei welcher der dritte der von ihnen beobachteten Körper schmelzen soll. Dieser dritte Körper war also wahrscheinlich das  $\alpha$ -Nitroalizarin selbst, was noch dadurch wahrscheinlicher wird, dass der für das  $\alpha$ -Nitroalizarin angegebene Schmelzpunkt (194° bis 196°) fast mit dem des Diacetyl- $\alpha$ -nitroalizarins (189°) zusammenfällt; so dass Schunck und Römer wahrscheinlich bei der Schmelzpunktbestimmung die noch acetylrte Nitroverbindung, welche sie allerdings, wie auch Perkin, nicht erwähnen, in Händen hatten.

#### $\alpha$ -Amidoalizarin.

Perkin<sup>2)</sup> erhielt diese Verbindung durch Reduction des  $\alpha$ -Nitroalizarins mittelst Natriumamalgan. Da aber, wie Schunck und Römer<sup>3)</sup> bei der Reduction des  $\beta$ -Nitroalizarins zeigten, Schwefelammonium sich als Reductionsmittel dadurch empfiehlt, dass die Reduction sich stets nur auf die Nitrogruppe erstreckt, so wurde das  $\alpha$ -Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak suspendirt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der noch theilweise gelöste

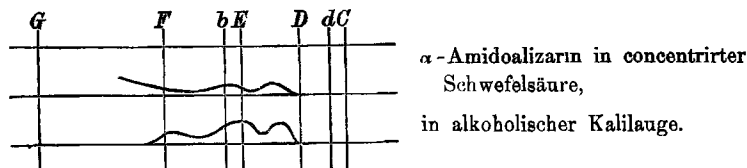
<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 586.

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. soc. 1876, II, 579.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 588.

Amidokörper wurde dann mit Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt, getrocknet und von beigemengtem Schwefel leicht durch Schwefelkohlenstoff befreit.

Das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliche  $\alpha$ -Amidoalizarin, krystallisirt aus Eisessig in dunkelbraunen Schuppen, die einen gelblich-grünen Metallglanz zeigen.



Die Absorptionsspectra des  $\alpha$ -Amidoalizarins in verschiedenen Lösungsmitteln sind einander sehr ähnlich. Die gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine Auslöschung des Blau und zwei Streifen, die ein wenig weiter nach dem Blau zu liegen, als die der alkoholischen Lösung, welche eine carminrothe Farbe besitzt und noch einen dritten schwächeren Absorptionsstreifen zeigt. Ein Zusatz von Kali färbt die alkoholische Lösung blauröth, wobei die Streifen schärfer werden, ohne ihre Lage zu ändern.

Nach Auerbach<sup>1)</sup> soll das  $\beta$ -Amidoalizarin, diazotirt und in das betreffende Hydroxyderivat verwandelt, Purpurin liefern. Da nun die Angabe von Caro<sup>2)</sup>, dass gerade das  $\alpha$ -Nitroalizarin beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Purpurin übergeht, hiermit nicht gut in Einklang zu bringen war, so wurde reines  $\alpha$ -Amidoalizarin in das entsprechende Hydroxyderivat übergeführt.

$\alpha$ -Amidoalizarin scheint sich auch durch viel überschüssige salpetrige Säure nicht vollständig in eine Diazoverbindung verwandeln zu lassen. Wird das saure Reaktionsgemisch, ohne Rücksicht auf unveränderten Amidokörper, erwärmt, so bildet sich Purpurin, welches sich leicht durch Ausziehen mit Aether isoliren lässt. Dass hier wirklich Purpurin vorlag, wurde nach dem Sublimiren des Productes durch Ausfärben, durch die Fluorescenz der Alaunlösung und durch die Absorptionsspectren in Alkohol, in Alaunlösung, in concentrirter Schwefelsäure und in alkoholischem Kali und Ammoniak nachgewiesen. Alizarin war spectroscopisch nicht nachweisbar.

Wird das Diazotirungsgemisch dagegen mit Alkali übersättigt, und dann nach dem Erwärmen mit Aether ausgezogen, so besteht das erhaltene Product ausschliesslich aus Alizarin.

Das Diazoalizarin scheint sich nicht mit Phenolen copuliren zu lassen. Aus  $\beta$ -Amidoalizarin wurde durch Diazotiren u. s. w. keine

<sup>1)</sup> Auerbach: »Das Anthracen« (1880), S. 152.

<sup>2)</sup> Caro: Annal. der Chem. und Pharm. 201, 353.

Spur Purpurin, sondern nur Alizarin erhalten. Die Angabe Auerbach's muss also auf einer Verwechslung beruhen.

Ein Versuch, das  $\alpha$ -Amidoalizarin direct aus dem Alizarin durch Copuliren mit Diazverbindungen, und Spalten der betreffenden Azokörper darzustellen, führte nicht zum Ziel. Auch das Desoxyalizarin lässt sich mit Diazverbindungen nicht zu Azokörpern vereinigen.

## II. Ueber das Nitropurpurin.

Alizarin wird nach Strecker<sup>1)</sup> durch rauchende Salpetersäure nicht einfach nitriert, sondern zuerst in einen labilen Körper übergeführt, welcher sich dann, in Berührung mit Wasser, leicht in das Nitrooxyalizarin verwandelt. Da das labile Zwischenproduct, wie nachstehend gezeigt wird, auch aus dem Purpurin durch rauchende Salpetersäure entsteht, und auch die gleiche procentische Zusammensetzung wie das Nitrooxyalizarin besitzt, welches ein Nitroderivat des Purpurins ist, so ist hier das Zwischenproduct als Pseudo-Nitropurpurin, und das Nitrooxyalizarin als Nitropurpurin bezeichnet worden.

### Pseudo-Nitropurpurin.

Strecker, welcher diese Verbindung ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht analysirte, löste das Alizarin in der rauchenden Salpetersäure. Da aber zum Lösen sehr viel Säure erforderlich ist, so verbrennt stets ein Theil der Substanz, und man verwendet daher vortheilhaft nur soviel Salpetersäure, dass ein dünner Brei entsteht. Das Alizarin wandelt sich dann, ohne sich scheinbar vorher zu lösen, in kurzer Zeit in das heller gelbe, krystallinische Zwischenproduct, in das Pseudo-Nitropurpurin um. Ist in dem Nitrirungsgemisch spectroscopisch kein Alizarin mehr nachweisbar, so giesst man die Masse auf Eis, verdünnt noch mit Wasser, filtrirt, und wäscht mit Eiswasser neutral. Sobald die Säure entfernt ist, beginnt sich der gelbliche Körper zu lösen, und zwar mit der hochrothen Farbe des Nitropurpurins, ein Zeichen, dass in der Lösung sofort die Umlagerung eingetreten ist; auch der ungelöste Theil färbt sich stets etwas dunkelroth und geht in feuchtem Zustande meist sehr bald in das Nitropurpurin über. Um das Pseudonitropurpurin analyserein zu erhalten, wurde der Filtrückstand stark ausgepresst, in dünner Schicht im Vacuum-Exsiccator getrocknet, und mit wasserfreiem Aether das leichter lösliche Nitropurpurin ausgezogen. Die Verbindung wird so als hellgelbe Masse erhalten, die dann auch bei längerem Aufbewahren in trockenem Zustand nur geringe Zersetzung erleidet.

Die Analyse ergab das überraschende Resultat, dass das Pseudo-Nitropurpurin die gleiche procentische Zusammensetzung wie das daraus entstehende Nitropurpurin besitzt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chemie (1868) 4, 264.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>7</sub>		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	55.82	56.40	—	—	pCt.
H	2.32	2.22	—	—	»
N	4.55	—	4.90	4.90	»

Die Analysen II und III wurden mit Substanzen ausgeführt, die von verschiedenen Darstellungen herrührten. Da bei Analyse II sich die Substanz veränderte, bevor das Gas aufgefangen wurde, so wurde bei Analyse III durch Kühlen des Verbrennungsrohres an der betreffenden Stelle mit Eis die Zersetzung verhindert.

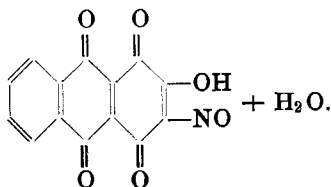
Das Pseudo-Nitropurpurin unterscheidet sich schon äusserlich durch seine helle gelbe Farbe von dem dunkelrothen Nitropurpurin, in welches es, wie schon Strecker<sup>1)</sup> angiebt, beim Lösen in heissem Wasser übergeht, oft findet dieser Uebergang bei feuchter Substanz auch schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Das Pseudo-Nitropurpurin löst sich in kalter Sodalösung zuerst bräunlich gelb, beim Erwärmen johannisbeerroth, indem es in das Nitropurpurin übergeht. In concentrirter Natronlauge entsteht eine ziemlich beständige grünlichgelbe Lösung, die auf Wasserzusatz sofort johannisbeerroth wird.

In alkoholischer Lösung zeigt die Verbindung eine röthlichgelbe Farbe, die beim Verdünnen rein gelb wird, während die entsprechende Nitropurpurinlösung auch bei starker Verdünnung roth bleibt.

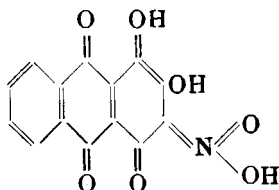
Stark verdünnte kalte Salpetersäure scheint auf den Körper nicht einzuwirken, rauchende Säure verbrennt ihn allmählich, ohne ihn in das Nitropurpurin überzuführen. Dagegen wird das Nitropurpurin durch rauchende Salpetersäure wieder in das Pseudo-Nitropurpurin verwandelt, und auch das Purpurin und das  $\beta$ -Nitroalizarin gehen in diese eigenthümliche Verbindung über, wie beim Nitropurpurin näher ausgeführt ist.

Da das Pseudo-Nitropurpurin in so naher Beziehung zum Nitropurpurin steht, und dieses bei der Oxydation Phtalsäure liefert, so beschränkt sich wahrscheinlich die Substitution auch hier auf den einen Kern. Möglicherweise besitzt die Verbindung nachstehende Constitution:



<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1868, 264.

Möglich wäre ferner eine Formel:



doch ist der Körper zu unbeständig, als dass man für eine dieser Formeln Beweise bringen könnte.

### Nitropurpurin.

Die Verbindung entsteht aus dem Pseudo-Nitropurpurin durch Kochen mit Wasser oder Lösen in Alkalien. Strecker beobachtete bei ersterer Bildungsweise das Auftreten einer geringen Menge Stickoxydgas, dasselbe tritt aber nur bei Anwendung nicht vollkommen salpetersäurefreier Substanz auf, während sich sonst nur eine geringe Menge eines farblosen Gases entwickelt, welches wohl von einer Nebenreaction herrührt, da ja der Körper seine procentische Zusammensetzung nicht ändert.

Im Nitropurpurin steht die Nitrogruppe in der Stellung 3 zu den Hydroxylen 1.2.4, denn das Purpurin liefert beim Nitriren das gleiche Nitropurpurin, aus welchem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung Phtalsäure entsteht. Zum Nachweis derselben wurde das stickstofffreie Oxydationsproduct sublimirt und durch Schmelzen mit Resorcin in Fluorescein übergeführt, welches dann noch spectroscopisch untersucht wurde.

Das Nitropurpurin ist dem Purpurin sehr ähnlich, so färbt es mit Chrom-, Eisen- oder Thonerde-Mordant gebeizten Stoff fast wie Purpurin, und auch die Spectralreactionen sind denen des Purpurins sehr analog. Die Lösung in Alaun zeigt 2 Absorptionsstreifen an der gleichen Stelle wie das Purpurin, doch fluorescirt die Lösung nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Nitropurpurin gelbroth, das Purpurin dagegen carminroth, die alkoholische Lösung ist röthlicher als die des Purpurins, diese Lösungen zeigen, wie auch diejenige in alkoholischer Kalilauge, Absorptionsspectren, deren Streifen genau die gleiche Lage wie die des Purpurins haben, aber viel verwaschener, und daher schwerer wahrnehmbar sind.

### Nitrirung des Purpurins.

Trägt man Purpurin vorsichtig in eine grössere Menge gut gekühlter rauchender Salpetersäure ein, so verwandelt es sich, nachdem es grösstentheils in Lösung gegangen, in ein gelbbraunes Pulver, welches durch Eingiessen in Wasser, Abfiltriren und Auswaschen isolirt, die Eigenschaften des beim Nitriren des Alizarins mit rauchender



Salpetersäure auftretenden Pseudo-Nitropurpurins zeigt, und auch eben so leicht wie dieses durch kochendes Wasser in einen hochrothen Körper übergeführt wird, welcher sich ausser durch seine charakteristische Entstehung, auch durch sämtliche Reactionen als identisch mit dem aus dem Alizarin erhaltenen Nitropurpurin erwies.

Nitropurpurin ( $\text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.2.3.4$ ) aus  $\beta$ -Nitroalizarin ( $\text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 = 1.2.3$ ).

Rauchende Salpetersäure wirkt auf  $\beta$ -Nitroalizarin bei Temperaturen unter  $0^\circ$  nur sehr langsam ein, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen und bei Anwendung von 7 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 ist die Reaction in kurzer Zeit vollendet, und scheidet sich dann beim Eingiessen in Wasser ein gelbbranner Körper ab. Derselbe ist identisch mit dem Pseudo-Nitropurpurin, und zeigt beim Behandeln mit heissem Wasser den charakteristischen Uebergang in das hochrothe Nitropurpurin. Dass sich hier kein Dinitroalizarin gebildet hatte, zeigte auch die Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_7$	Gefunden
N	4.65	4.69 pCt.

Nitropurpurin ( $\text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = 1.2.3.4$ ) aus  $\alpha$ -Nitroalizarin ( $\text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 = 1.2.4$ ).

Perkin<sup>1)</sup> beobachtete beim Nitriren des Diacetylalizarins mit rauchender Salpetersäure, neben dem als Hauptproduct auftretenden  $\alpha$ -Nitroalizarin ein hochrothes Nebenproduct, und Schunck und Römer<sup>2)</sup>, welche Perkin's Versuche wiederholten, erwähnten, dass je nach der Temperatur mehr oder weniger dieses Körpers entsteht.

Die Bildung dieses Nebenproductes, dessen Identität mit dem Nitropurpurin (Nitrooxyalizarin von Strecker) nachgewiesen wurde, lässt sich auch ganz vermeiden, wenn man, wie bei der Nitrirung des Diacetylalizarins näher angegeben, mit wenig vollkommen farbloser Salpetersäure bei niederer Temperatur arbeitet, während bei mittlerer Temperatur und längerer Einwirkung einer grösseren Menge gewöhnlicher rauchender Salpetersäure schliesslich nur Nitropurpurin erhalten wird. Da auch reines Diacetyl- $\alpha$ -Nitroalizarin durch rauchende Salpetersäure und nachfolgendes Behandeln mit Wasser vollkommen in das Nitropurpurin übergeführt wird, so erklärt sich die Bildung des von Perkin beschriebenen Nebenproductes aus dem Diacetylalizarin so, dass sich zuerst Diacetyl- $\alpha$ -nitroalizarin bildet, welches sich bei Gegenwart von wenig Salpetersäure isoliren lässt, bei einem grossen Ueberschuss derselben aber unter Abspaltung der Acetylgruppen ein Atom Sauerstoff aufnimmt.

<sup>1)</sup> Journ. of the chem. soc. IX, II, 578.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 586.

Um zur Analyse sicher den von Perkin beschriebenen Körper in den Händen zu haben, wurde derselbe aus dem Nitrirungsproducte der Diacetylalizarins mit kochendem Wasser, in dem er einigermaassen löslich ist, ausgezogen, aus dem Filtrate ausgesalzen und aus Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt.

Die Analyse lieferte auf ein Nitropurpurin gut stimmende Zahlen:

Berechnet $C_{14}H_7NO_7$	Gefunden
N 4.65	4.81 pCt.

Da die Verbindung ausserdem in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem Nitropurpurin ( $OH \cdot OH \cdot NO_2 \cdot OH = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4$ ) übereinstimmt, so muss sie als mit diesem identisch angesehen werden.

Amidopurpurin ( $OH \cdot OH \cdot NO_2 \cdot OH = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4$ ).

Nitropurpurin liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium ein braunrothes, im Aeussern den Amidoalizarinen ähnliches Product, welches gebeizte Stoffe trüb anfärbt, und zwar Eisen- und Chrombeizen schwärzlich, Thonerde röthlich.

Der Körper lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schlecht umkrystallisiren.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich röthlich gelb, in Alkohol mit derselben Farbe, die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Kali karminroth mit einem Stich ins Gelbe.

### 257. A. Ladenburg: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen.

[Zweite Mittheilung.] <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 13. Mai.)

#### Synthese des Hydrotropins und des Paratropins.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass sich die Aldehyde direct, auch ohne Wasseraustritt mit Picolin vereinigen können. Von den so entstehenden Verbindungen habe ich inzwischen namentlich den aus Formaldehyd und  $\alpha$ -Picolin darstellbaren Körper, das  $\alpha$ -Picolylalkin genauer studirt und seine Derivate untersucht, worüber ich heute berichten will.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XXII, 2583.