

lisirt bei 108° schmilzt. Lösungsverhältnisse und Verhalten gegen Alkalien sind ähnlich wie beim Nitrocyanfurfuracrylsäureester.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}NO_7$

Procente: C 50.88, H 4.59, N 4.95.

Gef. » » 50.80, » 4.83, » 5.10.

Die Reduction der vorstehenden Nitro- zu Amidverbindungen ist mir bisher nicht gelungen, ebensowenig die Oxydation derselben zur Nitrobrenzschleimsäure. Es muss daher vorläufig dahingestellt bleiben, ob die Nitrogruppe, wie angenommen, wirklich in den Furfurkern oder nicht etwa in die Seitenkette getreten ist. Für die erstere Annahme spricht die obenerwähnte von Prieb's ausgeführte Ueberführung des Nitrofurfurnitroäthylens in Nitrobrenzschleimsäure.

#### 450. Werner Heffter: Ueber einige Abkömmlinge der Anthracen- $\beta$ -monosulfosulfosäure und das Anthrathiol.

(Eingegangen am 29. Juli.)

In der Reihe der Anthracenverbindungen fehlte bisher noch das Mercaptan oder Anthrathiol. Nachdem es Mac Houll<sup>1)</sup> durch Reduction von Anthrachinon- $\beta$ -monosulfochlorid nicht erhalten können, schien die Anthracen- $\beta$ -monosulfosäure bessere Aussichten auf Erfolg zu bieten. Diese Verbindung, welche früher nur durch Reduction der Anthrachinonmonosulfosäure<sup>2)</sup> erhältlich war, wird neuerdings von der Société anonyme des Matières colorantes etc. de St. Denis als technisches Product durch vorsichtige Behandlung von Anthracen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Das von jener Fabrik Hrn. Prof. Liebermann unter der Bezeichnung »Monosulfoanthracène«<sup>3)</sup> übersandte Präparat erwies sich bei der Untersuchung als das ziemlich reine, wie oben angegeben zuerst von Liebermann dargestellte Natronsalz der  $\beta$ -Anthracenmonosulfosäure. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser war es analysenrein; es enthielt entsprechend Liebermann's Angabe 4 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  20.45, Na 8.21.

Gef. » » 20.81, » 8.09.

Aus dem Natronsalz wurde zunächst das Chlorid der Sulfosäure dargestellt.

Anthracen- $\beta$ -monosulfochlorid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$ . 20 g fein gepulvertes und bei 160° getrocknetes Natronsalz werden innig mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 692.

<sup>2)</sup> C. Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 48.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 72226.

15 g Phosphorpentachlorid verrieben und in einem Kolben mit soviel Phosphoroxychlorid und Eisessig zu gleichen Theilen versetzt, dass sich ein leicht beweglicher Brei bildet. Am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa eine Stunde erwärmt und nach dem Erkalten zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in kleinen Portionen auf die zehnfache Menge stark umgerührter Eisstückchen gegossen, giebt das Gemenge gelbe Flocken des gegen Wasser sehr beständigen Sulfochlorids, das man nach dem Abfiltriren mit Sodalösung verreibt und nach abermaligem Absaugen und längerem Auswaschen mit Wasser trocknet.

Mehrfach aus Toluol umkrystallisirt, stellt das Anthracensulfochlorid schön kanariengelbe Kryställchen dar, die bei  $122^{\circ}$  schmelzen, und in Eisessig, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform gut, wenig in Alkohol, Aether und Ligroin löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 60.76, H 3.26, Cl 12.84, S 11.57.  
 Gef. » » 60.70, » 3.47, » 12.49, » 11.19.

Die geruchlose Substanz zeigt sich gegen Zersetzung relativ beständig, so dass sie z. B. kurzes Kochen mit Wasser verträgt. Damit auf  $140^{\circ}$  erhitzt, giebt sie die freie Sulfosäure. Alkohole führen nach tagelangem Stehen mit dem Chlorid zu den entsprechenden Estern, bei sehr langer Einwirkung oder bei Anwendung höherer Temperaturen zu der freien Säure.

Bei der Oxydation seiner Lösung in Eisessig mit Hülfe von Chromsäure geht es in Anthrachinonsulfochlorid über. Um die Stellung der Sulfogruppe im Anthracensulfochlorid noch auf anderem Wege sicher zu stellen, wurde das so erhaltene Anthrachinonsulfonchlorid mit dem von Mac Houl aus Anthrachinonmonosulfosäure dargestellten verglichen. Beide Körper erwiesen sich als identisch, sie bilden fast weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Benzol und Eisessig leicht, in Alkohol und Aether fast garnicht löslich sind und bei  $193^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.81, H 2.28.  
 Gef. » » 54.70, » 2.36.

Anthracensulfamid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2NH_2$ , aus dem Sulfochlorid und alkoholischer Ammoniaklösung durch vierstündiges Erhitzen auf  $150^{\circ}$  dargestellt, bildet ein hellbraunes Krystallpulver vom Schmp.  $261^{\circ}$ , in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol unlöslich, löslich in Nitrobenzol und Phenol.

Analyse: Ber. Procente: C 65.37, H 4.28, N 5.45.  
 Gef. » » 65.12, » 4.80, » 5.29.

Anthracensulfanilid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2NHC_6H_5$ , durch Erhitzen des Chlorids mit Anilin in Toluollösung auf  $150^{\circ}$  erhalten, stellt graue silberglänzende Krystallblättchen vom Schmp.  $201^{\circ}$  dar. In

Benzol und Aether ist es kaum, in Alkohol beim Erwärmen, in Eisessig und Phenol gut löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 72.07, H 4.51, N 4.21.  
Gef. » » 71.37, » 4.85, » 4.05.

Anthracensulfosäuredimethylanilid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Ein Gemisch gleicher Theile Sulfochlorid und Dimethylanilin wird längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, nach Beendigung der Reaction mit Ammoniak übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Beim Zusatz von Salzsäure bleibt es als grünlicher Niederschlag ungelöst zurück. Die Grünfärbung verliert es auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig nicht völlig.

Es ist nur in Eisessig, Chloroform und Phenol löslich, und schmilzt bei  $165^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: N 3.88, S 8.86.  
Gef. » » 3.93, » 8.78.

Anthracensulfosäurephenylhydrazid,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Phenylhydrazin und Sulfochlorid reagieren bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad, eine leicht gelb gefärbte, körnige Masse bildend, die mit Salzsäure durchgeknetet und dann von dem entstandenen salzsauren Phenylhydrazin durch Auskochen mit Wasser getrennt wird. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es Wäzchen vom Schmp.  $210^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: C 69.93, H 4.59, N 8.04.  
Gef. » » 68.94, » 4.68, » 8.16.

Tetrabromanthracensulfochlorid,  $C_{14}H_5 Br_4 SO_2 Cl$ , wird durch längere Einwirkung von Bromdämpfen auf das auf einem Uhrglas in dünner Schicht ausgebreitete Sulfochlorid erhalten. Den Ueberschuss von Brom bringt man an der Luft durch Anrühren mit Ligroin und Verdunsten des letzteren zum Entweichen und krystallisirt dann aus Benzol um. Grünlichgelbes Pulver vom Schmp.  $125^{\circ}$ , in Benzol, Eisessig und Chloroform leicht, schwerer in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Ligroin.

Analyse: Ber. Procente: Cl 5.97, Br 53.83, S 5.38.  
Gef. » » 5.41, » 54.17, » 5.26.

Beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure entwickelt es ein Molekül Brom.

Ber. Procente für den Austritt von  $Br_2$ : Br 26.91.  
Gef. » » 25.79.

Offenbar befinden sich also zwei der Bromatome an den beiden Mesokohlenstoffatomen.

Tetrabromanthracensulfosaures Natron,  $C_{14}H_5 Br_4 \cdot SO_2 ONa + 4H_2O$ , entsteht ebenso bei Anwendung von anthracensulfosaurem Natron. Hell ledergelbes Pulver, in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol kaum löslich.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  10.75, Na 3.85, Br 53.51.  
 Gef. » » 10.61, » 3.73, » 53.38.

Das Natronsalz entwickelt beim Erhitzen mit Salpetersäure ein Molekül Brom.

Analyse: Ber. für  $Br_2$ . Procente: Br 26.76.  
 Gef. » » 25.57.

Anthracensulfosäuremethylester,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$ . Man gelangt zu den Estern der Sulfosäuren nicht ohne Weiteres durch Kochen oder Ueberhitzen der Chloride mit den Alkoholen, da sich dann, wie dies für das Benzol-, das Toluol- und einige andere Sulfochloride von Krafft und Roos<sup>1)</sup> nachgewiesen ist, die freie Säure neben einem Alkyläther bildet.

Entsprechend einem von jenen Forschern angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> erhält man den Methylester der Anthracensulfosäure durch inniges Verreiben und tagelanges Stehenlassen des Sulfochlorids (3 g) mit wasserfreiem Methylalkohol (1 L) bei niedriger Temperatur. Die klare Reactionsflüssigkeit wird in Eiswasser gegossen, wodurch eine gelblich-weiße, flockige Ausscheidung entsteht. Dieselbe wird nach dem Trocknen mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt.

Gelbliche Blättchen vom Schmp.  $157^{\circ}$ , in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig mit blauer Fluorescenz leichter, in Ligroïn fast nicht löslich. Wasser verwandelt den Ester erst bei  $160^{\circ}$  in die freie Säure; Alkohol thut dies schon bei längerem Kochen am Rückflusskühler.

Analyse: Ber. Procente: C 66.18, H 4.41, S 11.76.  
 Gef. » » 65.97, » 4.64, » 11.69.

Anthracensulfosäureäthylester,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ , wie oben mit Aethylalkohol dargestellt. Hell lederfarbene Blättchen, Schmp.  $160^{\circ}$ , von ähnlichen Eigenschaften wie die vorige Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 67.13, H 4.89.  
 Gef. » » 67.09, » 4.95.

Anthrachinonsulfosäuremethylester,  $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$ . Der Erfolg der Krafft-Roos'schen Esterificirungsmethode für Sulfosäuren veranlasste zur Ausfüllung einer Lücke in der Reihe der Anthrachinonmonosulfosäurederivate<sup>2)</sup>. Die Herstellung des Anthrachinonsulfosäureesters erfolgt unter Verwendung von  $\beta$ -Anthrachinonmonosulfochlorid ganz nach den für die schon beschriebenen Ester gemachten Angaben. Kleinkrystallinische weiße Blättchen vom Schmp.  $123^{\circ}$ , in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig leicht, in Aether schwerer und in Ligroïn fast unlöslich. Wasser und Alkohol wirken unter Bildung der freien Säure ein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2255; 26, 2823; D. R.-P. 69115.

<sup>2)</sup> Max Houl, diese Berichte 13, 692.

Analyse: Ber. Procente: C 59.60, H 3.31.  
 Gef. » » 59.54, » 3.42.

**Anthrachinonsulfosäureäthylester**,  $C_{14}H_9O_2 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ .  
 Darstellung, Eigenschaften etc. ebenso, Schmp. 125°.

Analyse: Ber. Procente: C 60.76, H 3.80, S 10.13.  
 Gef. » » 60.68, » 3.87, » 10.07.

**Anthracenmonosulfosäure**,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot OH$ . Durch Erhitzen von Sulfochlorid mit der dreifachen Menge Wasser während 4—5 Stunden auf 140° erhaltbar. Aus der bräunlichen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten flache, weisslich-gelbe Krystallblätter aus. Auch durch Erhitzen des Sulfochlorids mit Alkohol während 2 Stunden auf 120—125°, sowie durch etwa 20ständiges Kochen von Sulfochlorid mit Alkohol im Wasserbade am Rückflusskühler, endlich durch zweimonatliches Stehenlassen des Chlorids mit Alkohol bei etwa 20° ist die freie Sulfosäure herstellbar.

Analyse: Ber. Procente: C 65.12, H 3.88, S 12.40.  
 Gef. » » 65.12, » 4.03, » 12.26.

Schwach röthlich-weiße Blättchen, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in warmem Eisessig gut, in Benzol, Aether, Aceton und Chloroform kaum oder gar nicht löslich. Die wässrige Lösung der Säure reagirt stark sauer.

**Anthracenmonosulfinsäure**.  $C_{14}H_9 \cdot SO_2H$ , als Zwischenproduct bei der Darstellung des Anthrathiols aus dem Sulfochlorid von Wichtigkeit, wurde unter Anwendung eines Verfahrens dargestellt, das wir Otto<sup>1)</sup> verdanken.

20 g Sulfochlorid werden in der fünffachen Menge Toluol gelöst und, unter Zufügung von etwa 5 ccm Wasser<sup>2)</sup>, auf dem Wasserbade warm gehalten, allmählich mit 8 g Zinkstaub versetzt. Ist die über dem Zink befindliche Toluolschicht nicht mehr durch Sulfochlorid gelb gefärbt, so filtrirt man den aus in kaltem Wasser fast unlöslichem anthracensulfinsauren Zink und überschüssigem Zink bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn nach einigem Trocknen mit Wasser aus und erhitzt ihn dann mit 50 ccm einer 20procentigen Sodalösung.

Das anthracensulfinsaure Natron enthaltende, noch warme Filtrat dieses Gemenges wird nach dem Einengen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die freie Anthracen- $\beta$ -sulfinsäure in leicht gelb gefärbten Flocken ab, die schnell filtrirt und aus Aceton umkrystallisirt werden. Sie bildet schwach grünlich gefärbte, weisse Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 69.42, H 4.13, S 13.22.  
 Gef. » » 69.23, » 4.26, » 13.15.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1584; 13, 1278 u. 1286; 26, 2051.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2052.

Eine heisse wässrige Lösung der Säure röthet Lakmuspapier. In Wasser ist sie auch in der Hitze schwer, leicht dagegen in warmem Aceton, Alkohol und Eisessig löslich. Oxydationsmittel, selbst Luft, verwandeln sie ziemlich schnell in die Sulfosäure. Erhitzen der Substanz ist deshalb zu vermeiden.

Auch durch Reduction mittels secundären Natriumsulfits lässt sich die Säure darstellen. Unter Anlehnung an von Limpricht <sup>1)</sup> gegebene Vorschriften mischt man Sulfochlorid, Natriumsulfidlösung und Natronlauge, die im Verlaufe der Reaction nach und nach beigefügt wird, entsprechend der Gleichung  $R \cdot SO_2 Cl + Na_2SO_3 + 2 NaOH = R \cdot SO_2 Na + NaCl + Na_2SO_4 + 2 H_2O$  und erhitzt am Rückflusskühler, bis das theilweise am Boden befindliche Sulfochlorid nahezu farblos geworden ist. Nach starker Verdünnung wird die Flüssigkeit nebst dem Bodensatz zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das noch warme Filtrat versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und sammelt nach vollständigem Abkühlen die entstandene gelblichweisse flockige Ausscheidung auf dem Filter. Durch Waschen mit kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton ist die Sulfinsäure analysenrein zu erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 69.42, H 4.13.  
Gef. » » 69.30, » 4.23.

Anthracensulfinsäures Silber,  $C_{14}H_9SO_2 Ag$ , bildet einen flockigen weissen Niederschlag, der selbst beim Kochen nur langsam dunkel wird.

Analyse: Ber. Procente: Ag 30.95, S 9.17.  
Gef. » » 30.76, » 9.14.

$\beta$ -Anthrathiol, Anthracensulfhydrat  $C_{14}H_9SH$ , lässt sich nach den Methoden von Vogt <sup>2)</sup>, Schiller <sup>3)</sup> Otto <sup>3)</sup> und Märker <sup>4)</sup> und aus dem rohen sulfinsäuren Zink darstellen. Letzteres wird sammt dem noch vorhandenen metallinischen Zink in kleinen Antheilen in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes, stark gekühltes Gemisch von Zink und Salzsäure eingetragen. Sobald die Gasentwicklung nach abermaligem Zusatz von Zinkstaub aufgehört hat, erhitzt man unter weiterer Zugabe von Zinkstaub so lange auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nur noch schwach oder nicht mehr sauer reagirt. Das auf dem Filter gesammelte und längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschene Reduktionsproduct, das Zinksalz des Anthrathiols nebst ungelöstem Zink, wird mit etwas Salzsäure enthaltendem heissen Alkohol extrahirt, wobei man das freie Anthrathiol in alkoholischer Lösung erhält. Aus Benzol krystallisirt es in leicht gelben, kleinen Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 52, 75 u. 3477; Ann. d. Chem. 278, 239.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 119, 142.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 1587; 10, 939.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 136, 78.

Analyse: Ber. Procente: C 80.00, H 4.76, S 15.24.  
 Gef. » » 79.87, » 4.89, » 15.40.

Beim Erhitzen über 220° zersetzt sich das Mercaptan. Es ist vollkommen geruchlos, auch in Lösungen und beim Erhitzen auf dem Platinblech. In Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, namentlich in Letzterem ist es beim Erwärmen einigermaassen, in Aether und Aceton weniger, in Petroläther garnicht löslich. Warme Kali- und Natronlauge lösen es ziemlich leicht, Ammoniak schwerer; beim Ansäuern dieser Lösungen fällt es wieder aus. Mit Bleiacetat und Sublimat bildet es schöne gelbe Niederschläge.

Anthrathiolquecksilberchlorid,  $C_{14}H_9P.Hg.Cl$ . Eine alkoholische oder eisessigsäure Lösung von Sublimat in eben-solche Lösung von Sulphydrat gegossen, giebt einen kanariengelben Niederschlag, der filtrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Er ist chlorhaltig und wird durch warme Salzsäure in das Mercaptan und Quecksilberchlorid gespalten.

Analyse: Ber. Procente: Hg 44.99.  
 Gef. » » 44.70.

Organ. Labor. d. Techn. Hochsch. zu Berlin.

#### 451. C. Liebermann und P. Michaelis: Analysen alizarin-gefärbter Baumwollstoffe.

[Schluss.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Zur Ergänzung unserer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> möchten wir, da wir die Arbeit nicht weiter fortzusetzen gedenken, hier noch einige von uns, in derselben Art wie früher, ausgeführte Analysen mittheilen. Dieselben beziehen sich auf Färbeproben, welche in derselben Fabrik mit den auch früher benutzten Farbstoffen hergestellt wurden. Nur war besonders Bedacht genommen worden, die auf dem Stoff befindlichen Beizen möglichst weit auszufärben und das Seifen soweit einzuschränken, als es mit der Erzielung brauchbarer Farbentöne noch vereinbar war. Die Complication des Türkischroths wurde vermieden, indem diesmal einfach Krapproth ohne Oelzusatz gefärbt und hier auch das Schönen mit Zinnsalz unterlassen wurde; allerdings hat, wie die Analyse zeigt, beim Seifen des Roths ein geringer Zinnsalzzusatz stattgefunden. Die Resultate der Analysen spiegeln diese vereinfachten und veränderten Färbbedingungen recht gut wieder. Ueberall zeigt sich jetzt die relative

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3010.