

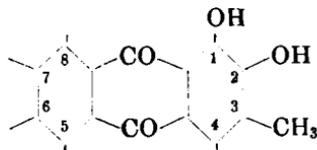
übrigen, dass also ihre Bindung wohl eine andere als die der Letzteren sein muss. Des Weiteren zeigt das Verhalten der Verbindungen beim Umkrystallisiren, dass der Atomcomplex $R_4SiV_2O_{10}$ ($3 R_2O$, SiO_2 , V_2O_5) sicher viel stabiler ist, als dies für die Bindung der Molybdänsäurereste mit jenem und unter einander der Fall ist. Da sich nun bei den sauren Molybdaten eine ganz ähnliche Beweglichkeit der Molybdänsäurereste beobachten lässt, wie dies aus eingehenden Untersuchungen, die auf Veranlassung des Einen von uns von Marckwald ¹⁾, Westphal ²⁾ und Manassewitsch ³⁾ angestellt worden sind, hervorgeht, kann man weiter folgern, dass die Constitution der hier beschriebenen neuen Körper in inniger Beziehung zu derjenigen der sauren Molybdate steht; deswegen bedarf es zunächst der Discussion der Letzteren, was demnächst in diesen Berichten von dem Einen von uns geschehen wird.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.
25. Mai 1900.

257. St. von Niementowski: Ueber neue Homologe des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 7. Mai 1900.]
(Eingegangen am 19. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Auffallender Weise ist trotz der grossen Bedeutung des Alizarins über seine nächsten Homologen sehr wenig bekannt. Von sechs theoretisch möglichen Methylalizarinen verzeichnen Beilstein's Handbuch und Richter's Lexicon der Kohlenstoffverbindungen nur ein einziges, nämlich das von O. Fischer⁴⁾ im Jahre 1875 entdeckte, dessen Structur



fünf Jahre später A. Baeyer und G. Fraude⁵⁾ bestimmten. Von einer vor mehreren Jahren durchgeführten Untersuchung⁶⁾ sind in

¹⁾ Dissertation Berlin 1895.

²⁾ Dissertation Basel 1895.

³⁾ Dissertation Bern 1900.

⁴⁾ Otto Fischer, diese Berichte 8, 676.

⁵⁾ Adolf Baeyer und Georg Fraude, Ann. d. Chem. 202, 166.

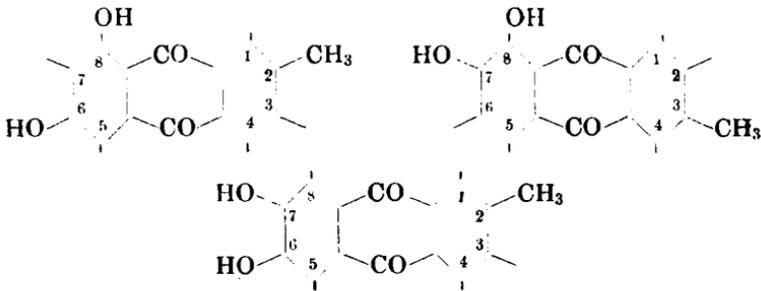
⁶⁾ Stefan von Niementowski, Monatsh. f. Chem. 12, 620.

meinem Laboratorium ca. 25 g des Anhydrids der α -Methyl-*o*-phtalsäure übrig geblieben, welche ich angesichts der angedeuteten Lücken der Literatur auf neue Methylanthrachinondiole verarbeitete. Ich condensirte nämlich obiges Anhydrid mit Brenzcatechin, wodurch ein Methylalizarin und ein Methylhystazarin entstanden, und erweiterte dann die Untersuchung auf ein bei der Condensation mit Hydrochinon resultirendes Methylchinizarin. Leider konnte das interessanteste von allen Isomeren, das Methylalizarin, wegen Mangel an Material nur recht oberflächlich untersucht werden, es entsteht neben dem Methylhystazarin nur in untergeordneter Menge.

Bei der experimentellen Durchführung meiner Aufgabe befolgte ich den von Baeyer und Caro¹⁾ (Alizarin), Liebermann und Schoeller²⁾ (Hystazarin), Grimm³⁾ (Chinizarin) und Nietzki⁴⁾ (Methylchinizarin) vorgezeichneten Weg; die Angaben von Łagodziński⁵⁾ konnte ich nicht ausnützen, da meine Untersuchungen zum grössten Theil noch vor dem Erscheinen seiner Arbeiten, nämlich im Jahre 1894, vollendet waren.

Condensation des Brenzcatechins mit dem Anhydrid der α -Methyl-*o*-phtalsäure.

Die Condensation des Brenzcatechins mit dem Anhydrid der α -Methyl-*o*-phtalsäure sollte drei verschiedene Methyl-Anthrachinondiole ergeben, nämlich



zwei Methylalizarine und ein Methylhystazarin. Aus dem in organischen Solventien löslichen Antheil des Condensationsproductes wurden ein in Benzol leicht löslicher, dem Alizarin entsprechender, und ein

¹⁾ Adolf Baeyer und Heinrich Caro, diese Berichte 7, 972.

²⁾ C. Liebermann, diese Berichte 21, 2501; August Schoeller, diese Berichte 21, 2503; 22, 683.

³⁾ F. Grimm, diese Berichte 6, 506.

⁴⁾ R. Nietzki, diese Berichte 10, 2011.

⁵⁾ K. Łagodziński, diese Berichte 28, 116, 1428.

anderer, in Benzol äusserst schwer, etwas leichter in Alkohol löslicher Körper, ein Homologes des Hystazarins, isolirt. Da die insgesamt ausgeschiedene Menge des alizarinähnlichen Körpers kaum etwas über 1 g betrug, so konnte seine einheitliche Natur nicht mit der gewünschten Schärfe festgestellt werden, es konnte also die Entscheidung zwischen den beiden Methylalizarinformeln als seinen Strukturbildern nicht gefällt werden, es musste auch dahingestellt bleiben, ob der Körper vielleicht ein Gemisch beider Isomeren darstellt.

Gleiche Gewichtstheile Brenzcatechin und des Anhydrids der α -Methyl-*o*-phtalsäure (die Säure selbst kann auch zur Condensation verwendet werden) wurden mit 8–10 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure zwei Stunden lang anfangs auf 165°, gegen Ende der Operation auf 185° erhitzt. Durch Eingiessen der erkalteten Reactionsmasse in's Wasser wurde das Product in dunkel-grünlich gefärbten Flocken gefällt, sodann filtrirt und nach dem Auswaschen getrocknet. Das Filtrat enthält in der Regel gewisse Mengen des unveränderten Brenzcatechins und der Methylphtalsäure, es ist also zweckmässig, dasselbe bis zur beginnenden Schwefligsäuregasentwicklung über freiem Feuer einzudampfen und im Kolben einige Stunden auf 170–185° zu erhitzen, um auf diese Weise weitere Mengen des Condensationsproductes darzustellen; wiederholt man dieses Vorgehen noch zum dritten oder vierten Mal, so ist die Ausnutzung der Ausgangsmaterialien vollkommen und die Ausbeute an Dioxymethylantrachinon um ca. ein Drittel höher als sonst.

Das getrocknete rohe Condensationsproduct konnte auf zwei Wegen weiter verarbeitet werden: entweder erschöpft man es völlig mit Alkohol, dampft die Alkoholauszüge zur Trockne ein und extrahirt daraus mit Benzol das Methylalizarin — im Rückstande verbleibt das Methylhystazarin —, oder man extrahirt das Rohproduct mit Benzol, so lange dasselbe das rothe Methylalizarin leicht löst; sobald aber im Extracte das nur sehr schwer lösliche, gelbe Methylhystazarin erscheint, unterbricht man das Ausziehen mit Benzol und erschöpft die rückständige [Masse mit Alkohol], welcher das Methylhystazarin leicht löst und dasselbe dem Rohproducte so vollständig entzieht, dass im Extractor schliesslich nur ein schwarzer, kohligter, in organischen Solventien unlöslicher Rückstand verbleibt.

Bezüglich der Ausbeuten an beiden Methylantrachinonen sei erwähnt, dass in einem Fall aus 17 g des Gemisches gleicher Theile α -Methyl-*o*-phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin 0.5 g Methylalizarin und 3.2 g Methylhystazarin, in einem anderen aus 13 g der Mischung 0.72 g Methylalizarin und 2 g Methylhystazarin in reinem Zustande isolirt wurden.

2-Methyl-(heteronuclear)-alizarin.

Zur Analyse wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus geringen Mengen Benzol gereinigt; allenfalls im Extractionsproduct noch enthaltenes Methylhystazarin bleibt dann ungelöst auf dem Filter zurück.

0.149 g Sbst.: 0.3531 g CO₂, 0.0524 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.01, » 3.91.

Das Methylalizarin ist in siedendem Eisessig, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform leicht löslich, schwerer löslich in Benzol und Aether, praktisch kaum löslich in Ligroin und Wasser. Es krystallisirt in orangeröthen Nadeln, die meist büschelförmig gruppirt sind, besonders schön aus Essigsäure oder Essigester; sublimirt ohne Zersetzung; schmilzt bei 216°.

Die Lösungsfarbe des Methylalizarins in Ammoniak ist kirschroth, gleich derjenigen des Alizarins; am Absorptionsspectrum beider Körper wurden keine Unterschiede wahrgenommen.

Die blassgelbe Farbe der verdünnten alkoholischen Lösung des Methylalizarins wurde auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge grau-kornblumenblau, mit einem kaum merkbaren Stich in's Violette. Das sehr charakteristische Absorptionsspectrum dieser Lösung entspricht vollkommen demjenigen des Alizarins, nur scheinen die Absorptionsstreifen des Methylalizarins etwas gegen Violet verschoben, was jedoch in einem kleinen Browning'schen Spectral-Apparat à vision directe nicht sicher zu constatiren war.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methylalizarin mit blutrother Farbe; falls nur wenig Farbstoff in der Lösung enthalten ist, erscheint die Färbung kirschroth. Der Absorptionsstreifen der Lösung liegt zwischen den Linien b und F; im Vergleich mit demjenigen des Alizarins ist er an den Rändern mehr verwaschen und sein Maximum der Dunkelheit ist etwas gegen Roth verschoben.

In verdünnter Salzsäure ist das Methylalizarin praktisch unlöslich, durch kochende verdünnte Salpetersäure wird es unter lebhafter Gasentwicklung gelöst, zweifellos unter gleichzeitiger Oxydation.

In Laugen löst es sich mit violetter Farbe. Aus der ammoniakalischen oder alkalischen Lösung des Methylalizarins fällen die Chloride des Baryums und Calciums violette, in Wasser unlösliche Lacke.

Die Eigenschaften des Methylalizarins als Farbstoff scheinen, soweit dies mit den geringen Quantitäten festgestellt werden konnte, denjenigen des Alizarins zu gleichen.

Diacetylmethylalizarin.

Es wurde dargestellt, wie für Oxyanthrachinone üblich, durch halbstündiges Kochenlassen einer Mischung von Methylalizarin mit Essig-

säureanhydrid und essigsäurem Natrium. Das in Wasser eingegossene Reactionsproduct wurde nach dem Auswaschen und Austrocknen aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1649 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₆. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.11, » 4.16.

Elliptisch geformte, zu Sternchen vereinigte, hellgelbe Nadeln, Schmp. 176°, unter vorübergehendem Erweichen. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, wodurch es sich vom Diacetylmethylhystazarin scharf unterscheidet.

2-Methylhystazarin-6.7.

Das rohe Methylhystazarin wurde zur Analyse durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser dargestellt.

0.2114 g Sbst.: 0.5493 g CO₂, 0.077 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.86, » 4.03.

Es krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadelchen, aus Eisessig in derben, gelben Nieren und Kugelchen; schmilzt unsharp: von 320—340° schwärzt es sich und schmilzt unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, in den meist gebrauchten organischen Solventien sehr schwer löslich, verhältnissmässig am besten (aber immer nur sehr schwer) löst es sich in Alkohol und Eisessig.

Die gelblich gefärbte, alkoholische Lösung des Methylhystazarins wird auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge grünblau. Das Absorptionsspectrum einer solchen Lösung besteht aus zwei Streifen auf D und C und aus einer Verdunkelung des violetten Theils des Spectrums. Die Lage der Streifen ist mit derjenigen des Hystazarins fast übereinstimmend, obwohl die Hystazarinlösung blass kornblumenblau ist, während die Methylhystazarinlösung eine deutlich grünblaue Nüance zeigt.

Das Methylhystazarin ist in Ammoniak mit violetter, in Natronlauge mit grünblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löslich.

Zur Feststellung der Abstammung des Methylhystazarins vom 2-Methylantracen wurden 0.7 g des Körpers, mit Zinkstaub gemischt, aus einer schwer schmelzbaren Röhre in der Rothgluth im Wasserstoffstrom destillirt. Es resultirten 0.35 g eines im rohen Zustande bei 195° schmelzenden Kohlenwasserstoffes, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist, in welchem er nur sehr schwer löslich ist, bei 202° schmolz und alle Eigenschaften des 2-Methylantracens besass. Die weingeistigen, Methylantracen enthaltenden Mutterlaugen wurden nach O. Fischer's Angaben¹⁾ durch Erwärmen mit Salpetersäure

¹⁾ O. Fischer, diese Berichte 8, 675.

(spec. Gewicht 1.4) zu Methylanthrachinon oxydirt. Der Schmelzpunkt dieses letzteren Körpers wurde nach wiederholten Sublimationen bei 166° beobachtet, während Fischer 162—163°, Perkin und Cope 177° angeben¹⁾. Bedenkt man, dass nach Mittheilung dieser letzten Forscher die letzten Spuren von Verunreinigungen, welche dem Methylanthrachinon anhaften, nur schwer zu entfernen sind, so erscheint die Uebereinstimmung für die Identificirung der Substanzen in diesem Falle genügend.

Diacetylmethylhystazarin.

Es krystallisirt aus Alkohol in strohgelben, verästelten Nadeln vom Schmp. 208°. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester u. dgl.

0.1633 g Sbst.: 0.4063 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₆. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.85, » 4.26.

Condensation des Hydrochinons mit dem Anhydrid der
α-Methyl-*o*-phtalsäure.

2-Methylchinizarin-5.8.

Die günstigste Ausbeute an diesem Methylanthrachinondiol wurde beobachtet, als äquimolekulare Mengen des Hydrochinons und Anhydrids der Methylphtalsäure mit der sechsfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure von 140 auf 160° im Laufe von fünf bis zehn Stunden langsam erhitzt wurden. Ueber 165° hinaus darf man die Temperatur des Bades nicht steigern, wegen der Gefahr der unfehlbaren Verkohlung der reagirenden Masse. Die erkaltete schwefelsaure Lösung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag filtrirt²⁾, ausgewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahirt.

Zum Umkrystallisiren des rohen Methylchinizarins wurde zweckmässig ein Gemisch aus Alkohol und Benzol verwendet, da der Körper in Benzol allein viel zu leicht löslich ist, und zwar wurden die heissen Benzollösungen des Methylchinizarins mit heissem Alkohol versetzt und langsam erkalten gelassen, wodurch nach und nach alles Methylchinizarin in goldglänzenden, orangen Blättern auskrystallisirt. Aus grossen Mengen heissen Alkohols krystallisirt es in rubinrothen, derben Nadeln. Es schmilzt bei 165°; die einmal geschmolzene, dann erstarrte Substanz schmilzt bei nochmaligem Erhitzen bei 175°. Dieses ist auch der Schmelzpunkt des sublimirten Präparates.

¹⁾ A. G. Perkin und F. Cope, Soc. 65, 843.

²⁾ Die sauren Filtrate können mit Rücksicht auf den Gehalt an ursprünglichen Rohmaterialien auf ein geringes Volum eingedampft und nochmals condensirt werden.

0.139 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.05 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.72, » 4.00.

Das Methylchinizarin ist in Aether und Alkohol wenig löslich, bedeutend leichter löslich in Eisessig, Aceton und Benzol. In Natronlauge wenig löslich mit violetter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rosaroth und zeigt im Spectralapparat zwei Absorptionstreifen, welche anscheinend denselben Charakter haben wie diejenigen des Chinizarins und des Methylchinizarins von Nietzki. Bei unmittelbarem Vergleich der Spectren ergab sich jedoch, dass die Streifen meines Methylchinizarins bedeutend näher an Roth liegen als diejenigen des Körpers von Nietzki; die Lösungsfarbe meines Präparates ist kirschroth, des Nietzki'schen gelbroth.

Als ich bei dieser Gelegenheit auch das Absorptionsspectrum des Chinizarins in Augenschein nahm, fiel es mir auf, dass der dunklere, näher bei D liegende Streifen, bei stufenweiser Verdünnung der Lösung mit Schwefelsäure, in zwei besondere, scharf abgegrenzte, schmale Streifen zerfällt. Merkwürdiger Weise enthalten die Mittheilungen der älteren Beobachter des Chinizarinspectrums¹⁾ darüber keine Andeutung. Sollte sich das von mir an einem nur einmal aus Benzol umkrystallisirten Chinizarinpräparat beobachtete Verhalten künftig an chemisch reinem Chinizarin bewahrheiten, so würde man ein Beispiel des merkwürdigen Einflusses des Eintritts einer Methylgruppe auf die Art des Absorptionsspectrums besitzen; der dunklere, bei D liegende Streifen meines Methylchinizarins wird nämlich beim Verdünnen der Lösung mit Schwefelsäure nicht in zwei besondere zerlegt, er hellt sich auf und verschwindet allmählich; das Maximum der Dunkelheit befindet sich bei ihm ungefähr in der Mitte der beiden Chinizarinstreifen.

Diacetylmethylchinizarin.

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben, länglichen, schief abgeschnittenen Platten vom Schmp. 204°. In Alkohol ist es leichter löslich als das Methylchinizarin, in Benzol leicht löslich.

0.156 g Sbst.: 0.384 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₆. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.13, 67.02, » 4.16, 4.18.

Zur besseren Charakteristik der isomeren Methylanthrachinondiole wurde die Darstellung der entsprechenden Dibenzoate nach der

¹⁾ C. Liebermann und St. von Kostanecki, diese Berichte 19, 2327. R. Nietzki, daselbst 10, 2013. Kundt, daselbst 6, 506. G. Krüss, Zeitschr. für phys. Chem. 2, 324, spricht von drei gut sichtbaren Absorptionsbanden.

Methode von Baumann und Schotten, als auch durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid in der Wärme versucht, jedoch konnten bis jetzt diese Derivate in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden.

Lemberg, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

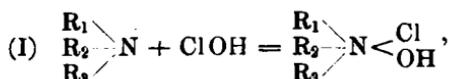
258. Richard Willstätter und Fritz Iglauer: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juni.)

Das uns heute zugegangene Heft 9 der »Berichte« enthält eine sehr interessante Abhandlung von J. v. Braun¹⁾, welche in umfassenden Versuchen über die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine eine Umwandlung der Letzteren in Derivate secundärer Basen verfolgt; im Besonderen reagiren offene Amine unter glatter Bildung von disubstituirten Cyanamiden und Bromalkylen. Eine ganz ähnliche Reaction, welche gleichfalls tertiäre in secundäre Basen überzuführen gestattet, haben wir bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine beobachtet; wir möchten uns nun durch die vorläufige Veröffentlichung unserer, leider noch durchaus unfertigen Versuche die Möglichkeit sichern, die Reaction gründlicher und in weiterer Ausdehnung zu verfolgen, soweit dies ohne eine Berührung mit dem Arbeitsfeld des Hrn. v. Braun möglich ist.

Unterchlorige Säure wirkt auf tertiäre Basen heftig ein unter Abtrennung eines Alkyls und Bildung von dialkylierten Stickstoffchloriden oder Iminchloriden, die mit den Producten der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf secundäre Amine identisch sind und die sich leicht und glatt durch Reduction in secundäre Basen umwandeln lassen. Wiewohl sich Zwischenproducte dieser Reaction — Verbindungen mit fünfwerthigem Stickstoff — nicht fassen liessen, liegt es nahe, anzunehmen, dass in der ersten Phase der Reaction unterchlorige Säure an das tertiäre Amin addirt wird:



¹⁾ Diese Berichte 33, 1438.