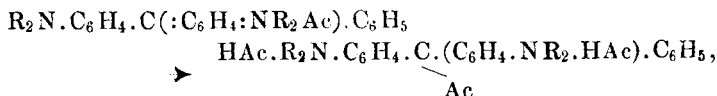
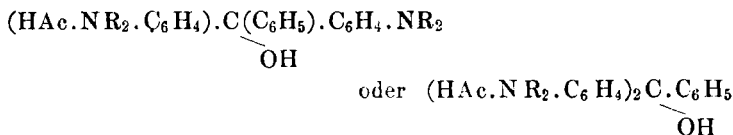


Es liegt demnach keine Veranlassung vor, an der Richtigkeit dieser Formulierung zu zweifeln. Möglicher Weise enthalten dann aber die durch Zusatz concentrirter Säure entstehenden rothen Lösungen Salzmoleküle, welche als directe Derivate des Triphenylcarbinols angesehen werden können und sich durch Anlagerung von Säure (HAc) bilden:



und auf denselben structurellen Typus wären dann auch die mit verdünnten Säuren in der Kälte entstehenden, farblosen Salze zu beziehen, welche in Analogie zu den farblosen Salzen der Rosanilinreihe¹⁾ wohl den Formeln:



entsprechen.

99. C. Liebermann und B. Pleus: Zur Geschichte der Anthrachinon- α -monosulfosäure.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die Entdeckung und technische Darstellung der Anthrachinon- α -monosulfosäure²⁾ — des Isomeren der gewöhnlichen Anthrachinonmonosulfosäure —, welche den HHrn. M. Iljinsky³⁾ und Robert E. Schmidt⁴⁾ unabhängig von einander geglückt ist, bedeutet einen wichtigen Fortschritt in der Technik der Anthracenfarbstoffe; zumal erscheint auch der Befund, dass unter dem »katalytischen«⁵⁾ Einfluss

¹⁾ Vergl. Hantzsch, diese Berichte 33, 752 [1900].

²⁾ Besser ist diese Säure als Anthrachinon-1-sulfosäure zu bezeichnen, da die griechischen Buchstaben α und β bei Anthracen- und Anthrachinonabkömmlingen in der Litteratur vielfach lediglich als Unterscheidungszeichen für Isomere benutzt worden sind.

³⁾ (Früher »Ilinski«.) Diese Berichte 36, 4194 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 66 [1904].

⁵⁾ Die »katalytische« Wirkung dürfte sich nach den Arbeiten von Grignard wie von Dimroth und K. Hofmann wohl bald als ein rein chemischer Vorgang herausstellen.

des Quecksilbers die Sulfurylgruppe eine besondere Stelle, und gerade die früher freigebliebene, zum Eintritt wählt, von weitgehender Bedeutung. Hiernach ist die Frage nicht uninteressant, ob bei der gewöhnlichen bisherigen Sulfurung des Anthrachinons die 1-Stellung wirklich stets unsubstituiert bleibt; und Hr. Dünemann¹⁾ hat auch in dem letzten Heft der »Berichte« diese Frage bezüglich der jetzt technisch hergestellten Sulfosäure in dem Sinne beantwortet, dass sich thatsächlich in der als Hauptproduct auftretenden 2-Sulfosäure kleinere Mengen 1-Sulfosäure befinden. Wir sind in der Lage nachzuweisen, dass schon im Jahre 1880 in der technischen Anthrachinonmonosulfosäure kleine Mengen der 1-Sulfosäure vorkamen, und dass darauf auch von dem Einen von uns schon damals ganz scharf hingewiesen worden ist. C. Liebermann und A. Bischof²⁾ erhielten nämlich, als sie aus technischer Anthrachinonmonosulfosäure Anthracensulfosäure und daraus durch Cyankaliumdestillation und hierauf folgende Verseifung Anthracenmonocarbonsäure darstellten, neben der ein unlösliches Baryumsalz bildenden Hauptsäure in kleiner Menge ein in kaltem Barytwasser lösliches Isomeres, wozu sie am Schluss ihrer Abhandlung Folgendes bemerken:

»Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass in der hier beschriebenen neuen Anthracencarbonsäure das Carboxyl dieselbe Stellung einnimmt wie das Hydroxyl im Oxyanthrachinon, da die angewendete Anthrachinonsulfosäure beim vorsichtigen Verschmelzen mit Kali hauptsächlich die letztere Verbindung liefert. Dagegen deutet das Vorhandensein der zweiten Anthracencarbonsäure, in allerdings untergeordneter Menge, darauf hin, dass in unserem Ausgangsmaterial — einer von den HHrn. Meister, Lucius und Brüning zur Alizarindarstellung benutzten Monosulfosäure —, in welchem man bisher nur die zum Oxyanthrachinon gehörige Sulfosäure annahm, auch die zum Erythrooxyanthrachinon führende Sulfosäure enthalten ist. Beim Verschmelzen dieser fabrikmässigen Sulfosäure mit Kali haben wir allerdings bisher Erythrooxyanthrachinon nicht erhalten; es ist aber möglich, dass dieses sich durch leichtes Verschmelzen zu Alizarin der Beobachtung entzieht.«

Liebermann und Bischof's barytlösliche Säure war übrigens identisch mit der schon vorher von C. Liebermann und G. v. Rath³⁾ aus Anthracen über die Anthracensulfosäure dargestellten Anthracencarbonsäure, von der auch nachgewiesen war, dass sie das Carboxyl in einem der Benzolkerne enthielt, und die also nur die α -Carbonsäure sein konnte. Als α -Carbonsäure ist sie später einwandfrei von Graebe und Blumenfeld⁴⁾ identificirt worden, welche

¹⁾ Diese Berichte 37, 331 [1904].

²⁾ Diese Berichte 13, 47 [1880].

³⁾ Diese Berichte 8, 246 [1875].

⁴⁾ Diese Berichte 30, 148 [1897].

dieselbe synthetisch aus Hemimellithsäure darstellten. Den Schmelzpunkt fanden sie bei 245°.

Der schlüssige Beweis, dass die von Liebermann und Bischof als Nebenproduct gewonnene barytlösliche Säure von der Anwesenheit von Anthrachinon-1-sulfosäure in der damaligen Handelsäure herrührte, lies sich jetzt von der reinen Anthrachinon- α -sulfosäure¹⁾ aus leicht erbringen. Wir haben Letztere zunächst in der von Liebermann und Bollert²⁾ angegebenen Weise zu anthracensulfonsaurem Natrium, welche Verbindung unterdessen auch Hr. Robert E. Schmidt (l. c.) so dargestellt hat, reducirt. Schneeweisses, in Wasser nicht allzu leicht lösliches Salz.

0.1854 g Sbst. (bei 150° getrocknet): 0.0482 g Na_2SO_4 . — 0.2335 g Sbst.: 0.1952 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 8.21, S 11.43.

Gef. » 8.41, » 11.48.

Dieses Salz wurde mit seinem 2—3-fachen Gewicht pulvrigem Cyankalium aus kleinen Glaskugeln mit niedrigem Ansatzrohr und angeschmolzener Anschütz'scher Vorlage destillirt, wobei das rohe Nitril (ca. 5.5 g aus 10 g Natriumsalz) als gelbe, erstarrende Masse überging. Das Rohnitril wurde durch mehrtägiges Kochen mit starkem alkoholischen Kali verseift, der Alkohol verjagt, mit Wasser aufgenommen und filtrirt. Aus dem alkalischen Filtrat fällt auf Salzsäurezusatz die Anthracencarbonsäure in den bekannten eigelben Flocken aus. Kaltes Barytwasser löst sie fast vollkommen; wenige Procente unlöslichen Baryumsalzes stammten hier offenbar von einer geringen Verunreinigung des angewandten anthrachinon- α -sulfosauren Natriums an β -sulfosaurem Natrium her. Die barytlösliche Säure war in Alkohol und Essigester leicht löslich, aus denen sie in hübschen, sternförmig gruppirten, gelben Prismen vom Schmp. 245° auskrystallisirte.

0.1833 g Sbst.: 0.5445 g CO_2 , 0.0747 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 81.08, H 4.50.

Gef. » 81.01, » 4.87.

Die Anthracencarbonsäure aus dem anthrachinon- α -sulfosauren Natrium ist daher mit der Säure von Liebermann und v. Rath und der Nebensäure von Liebermann und Bischof identisch.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Für prächtige Präparate von anthrachinon- α -sulfosaurem Kalium und Natrium bin ich Hrn. Dr. Robert E. Schmidt (Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.), sowie Hrn. Dr. H. Laubmann (Höchster Farwerke) zu bestem Danke verpflichtet.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 57. [1881].