

BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu Technicznego
we Wrocławiu

CARL GRAEBE'S
UNTERSUCHUNGEN
ÜBER
CHINONE

HERAUSGEGEBEN
VON
HERMAN DECKER



LEIPZIG 1911
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH



Nr. Lms. 192.

Vorwort des Herausgebers.

Die hier gesammelten Abhandlungen Carl Graebes aus den Jahren 1866—1906 sind zu einer Zeit begonnen, in der die Kekulé'sche Benzoltheorie zu einer intensiven Bearbeitung der aromatischen Verbindungen anregte. Sie umfassen alle Untersuchungen über Chinone, vom Naphtochinon an, aber auch sämtliche Abhandlungen über die höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe, die den Chinonen zugrunde liegen — ein Gebiet, auf dem Graebe seinen Zeitgenossen vorausgeeilt war.

Im letzten Kapitel sind daran anschließend die für die Theorie des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution grundlegenden Aufsätze enthalten.

Nicht so leicht dürfte wieder ein umfassendes in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht so interessantes und wichtiges Kapitel unserer Wissenschaft, historisch von hoher Bedeutung und doch noch vollkommen in die Gegenwart hineinragend, aus den Arbeiten eines Autors zusammengestellt werden können.

Zu einer Zeit, in der die Zerstückelung der laufenden Literatur ihren Höhepunkt erreicht zu haben scheint, und die Handbücher immer mehr nur Hilfsmittel zum Nachschlagen werden, schien die Sammlung mustergültiger Arbeiten in verschiedenen meist vergriffenen Zeitschriften zerstreut über einen Gegenstand von so vielseitigem Interesse angezeigt. Der Herausgeber ergriff mit Freuden die durch den siebenzigsten Geburtstag und das bevorstehende goldene Doktorjubiläum des Meisters sich willkommen bietende Gelegenheit, um die Erlaubnis zu vorliegendem Sammelbande einzuholen und diesen Gedanken zu verwirklichen.

Wenn von einer Gesamtausgabe nach dem Beispiel der mehrbändigen Werke von Bunsen, v. Baeyer u. a. abgesehen worden ist, so war der Gesichtspunkt leitend, ein allgemein zugängliches Buch von mäßigem Umfange zu liefern.

Der Text ist bis auf unwesentliche mit dem Einverständnis des Verfassers vorgenommener Kürzungen und Redaktionsänderungen der ursprüngliche. Die wenigen erläuternden kursiv gedruckten Anmerkungen stammen vom Herausgeber.

Das dem Buch beigegebene Jugendbildnis des Verfassers ist während der Berliner Glanzperiode seiner Tätigkeit aufgenommen worden.

Allmählich besinnen sich auch weitere Kreise auf die Ursachen des wirtschaftlichen Fortschritts, und die Überzeugung bricht sich immer mehr Bahn, daß die Nationen ihre Vorwärtsbewegung auf den Bahnen der Zivilisation den Entdeckungen und den Arbeiten ihrer wissenschaftlichen Forscher verdanken. Keine Tatsache ist hierfür beweisender, als die beispielelose Entwicklung der Farbenindustrie in den letzten 50 Jahren. Hier war der Fortschritt so reißend schnell, daß dieselbe Generation den bescheidenen Anfang und die volkswirtschaftlich umwälzenden Wirkungen in ihrer vollen Bedeutung erleben konnte.

Die Geschichte der Chemie weist keinen zweiten Fall auf, wo innerhalb der kurzen Spanne von wenigen Jahren die Konstitution eines so wertvollen aus dem Pflanzenreich bezogenen Stoffes, wie das Krapprot, erforscht, seine Synthese glücklich ausgeführt und eine Fabrikation von ungeahntem Umfange ins Leben gerufen wird.

Die Darstellung des künstlichen Alizarins¹⁾ war der erste große nachhaltige Triumph der wissenschaftlichen Synthese auf industriellem Gebiete. Der mächtige Impuls der von diesem glänzenden Erfolge ausging, wirkt noch bis auf heute befruchtend fort, zur innigen gegenseitigen Durchdringung von Wissenschaft und Technik beitragend.

Möge der in schlichter und knapper sachlicher Darstellung in diesen Blättern niedergelegte Schatz von Entdeckungen, fruchtbaren Ideen, exakter Beobachtung und selbstloser Arbeit dem Leser zur Erbauung, Anregung und Beispieldienen und von kommenden Geschlechtern immer höher bewertet werden. Denn während die Vergangenheit in Religionsstiftern, Feldherrn und Eroberern ihre Helden und Ideale suchte, hoffen wir als Kinder eines Zeitalters der Naturforschung und Technik, daß die Zukunft dem Entdecker und Erfinder, der den Sieg menschlichen Geistes über die Natur verkörpert, die Palme reichen wird, in ihm ihren Lehrer, in des Wortes hoher Bedeutung, sehen wird.

¹⁾ Seit Beginn der Fabrikation bis heute ist mehr als für 500 Millionen Mark künstlichen Alizarins fabriziert worden und es ist wohl kein Zufall, daß die drei größten Alizarin produzierenden Werke zugleich auch eine leitende Stellung auf dem Gebiete der synthetischen Industrie einnehmen. Der Weltkonsum an natürlichem Krapprot erreichte zuletzt die Höhe von 45—70 Millionen Mark jährlich.

Inhaltsverzeichnis.

I. Benzolderivate.

	Seite
1. Über Chinasäure	3
2. Über Hydrophthalsäure	8
3. Über die Chinonreihe	20
4. Über Toluchinon	23
5. Untersuchungen über die Chinongruppe	24
6. Über die sogenannten Additionsprodukte der aromatischen Verbindungen	77
7. Über die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen	83
8. Über Chloranil	86
9. Über Bromanil	98
10. Über 1,3-Pyrogalloldimethyläther und über 2,6-Dimethoxychinon	105

II. Derivate des Naphtalins.

11. Über die Konstitution des Naphtalins und der Naphtochinone	119
12. Über Naphtalin	125
13. Über Naphtalin	125
14. Über einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen	148
15. Über die Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen	166
16. Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Additionsprodukte	172
17. Über die Reaktionsfähigkeit der Naphtole	176
18. Über Äther des Naphtalins	178
19. Über Hydrüre des Naphtalins	203
20. Über Dinitro- β -naphtol	208
21. Über Umlagerung von 1,8- und von 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole	211

	Seite
22. Über die Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitrosoderivate des Naphtols	215
23. Über 4,5- und 4,8-Nitrosnitro-1-naphtol	221

III. Derivate des Anthracens.

24. Über Alizarin und Anthracen	233
25. Über Farbstoffe aus der Anthracengruppe	235
26. Über Anthracenderivate	238
27. Über künstliche Bildung von Alizarin	242
28. Über künstliches Alizarin	243
29. Über Anthracen und Alizarin	246
30. Über Fabrikation von künstlichem Alizarin	299
31. Über Anthrachinon	301
32. Über Alizarin und Purpurin	305
33. Über Anthracencarbonsäure	306
34. Über Anthracenderivate	308
35. Über das Verhalten der Chinone beim Erhitzen mit Natron- kalk	328
36. Über Alizarinblau	332
37. Über Alizarinsulfosäure	336
38. Über die Konstitution des Alizarinblaus	339
39. Über Alizarinblau	341
40. Über lösliches Alizarinblau	359
41. Synthese des Anthrachinolins	363
42. Über Bildung von Chinalizarin aus Alizarin	364
43. Über Oxydation des Alzaringrüns und des Alizarinindig- blaus	366
44. Über Oxyderivate des Anthrachinolinchinons	369
45. Über einige 1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens	382
46. Über Benzoingelb	386
47. Über Methylierung von Alizarin mittels Dimethylsulfat	392
48. Über 3,4,6-Trichlorphtalsäure und 1,2,4-Trichloranthrachinon	394
49. Über Alizarindimethyläther	402
50. Über Methylierung der Oxyanthrachinone	404

IV. Derivate des Phenanthrens.

51. Über einen neuen dem Anthracen isomeren Kohlenwasser- stoff	435
52. Über Synthese des Phenanthrens	438

	Seite
53. Über Phenanthren	440
54. Über Synthese des Phenanthrens aus Toluol	470
55. Über die Reduktion einiger aromatischen Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor	471
56. Über die Bildung von Phenanthren aus Fluoren	474

V. Pyren, Picen und Chrysen.

57. Über Pyren	479
58. Über Pyren	479
59. Über Chrysochinon	490
60. Über eine Synthese des Chrysens	494
61. Über Picen	496
62. Über Chrysen und Chrysofluoren	500
63. Über Synthese des Chrysoketons (Naphtofluoren) und Kon- stitution des Chrysens	508
64. Über die Konstitution der Chrysensäure	507
65. Über die Oxydationsprodukte des Chrysens	509
66. Über Chrysodiphensäure	526
67. Über Chrysodiphensäure	526
68. Über Derivate des Chrysens	533

VI. Derivate des Acenaphtens.

69. Über Acenaphten	551
70. Über Oxydation des Acenaphtens	554
71. Über die Farbe des Acenaphtylens	560
72. Über sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens	562
73. Über Acenaphtenon	579
74. Notiz über Acenaphtenglykol	588
75. Über die Konstitution der Derivate des Acenaphtens und der Naphtalsäure	589

VII. Über Farbe und Konstitution.

76. Über den Zusammenhang zwischen Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen	615
77. Über einen roten Kohlenwasserstoff, Dibiphenyläthen	618
78. Über Auramin	622

	Seite
79. Über die Konstitution des Auramins und über die Salze des Phenyliminobenzophenons	633
80. Über Imine des Benzophenons und über die Konstitution des Auramins	641
81. Über Oxyketonfarbstoffe und ein neues Dioxyxanthon . . .	648
82. Über die Konstitution der Ellagsäure	650
—————	
Verzeichnis sämtlicher Veröffentlichungen von Carl Graebe .	655
—————	
Autorenregister	663
—————	
Sachregister	666
—————	
Berichtigungen	672

—————

I.

Benzolderivate.

1.

Über Chinasäure.

(Ann. Chem. 138. 197—204 [1866].)

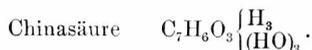
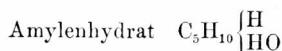
Die Chlorhydrate und Hydrate der Terpene standen in bezug auf ihr chemisches Verhalten ganz isoliert da, bis Wurtz durch die Entdeckung des Amylenjodhydrats und des Amylenhydrats zeigte, daß auch unter den Fettkörpern Verbindungen existieren, die denselben an die Seite zu stellen sind. Charakterisiert sind diese Körper durch die Leichtigkeit, mit welcher die mit dem Kohlenwasserstoff in Verbindung getretenen Elemente sich wieder abspalten.

Infolge einer Untersuchung über Chinasäure bin ich zur Ansicht gelangt, daß die Konstitution dieser Säure eine ähnliche ist, wie die obiger Verbindungen. Die Überführung derselben in Benzoessäure durch Jodwasserstoff¹⁾, die Entstehung von Carbohydrochinonsäure bei Einwirkung von Brom²⁾, die Bildung von Hydrochinon durch Bleisuperoxyd, das Auftreten von Benzoessäure, Phenol und Hydrochinon beim Erhitzen, so wie das unten beschriebene Verhalten gegen Phosphorchlorid, welches aus der Chinasäure Chlorbenzoylchlorid erzeugt, und gegen Kali, welches beim Schmelzen dieselbe in Carbohydrochinonsäure überführt, zeigen auf das bestimmteste den nahen Zusammenhang zwischen der Chinasäure und der aromatischen Reihe. Dieses Verhalten beweist ferner, daß die Chinasäure nicht in die Acrylsäurereihe gehört, zu welcher man sie, infolge ihrer empirischen Formel, $C_7H_{12}O_6$, rechnen könnte, indem man sie als Tetraoxydamalursäure, $C_7H_8(OH)_4O_2$, betrachtet. Dasselbe spricht vielmehr für die oben ausgesprochene Ansicht, nach welcher die Chinasäure eine ähnliche Konstitution wie

¹⁾ Lautemann, Ann. Chem. 125. 9 [1863].

²⁾ Hesse, Ann. Chem. 112. 52 [1859].

das Amylenhydrat hat, d. h. daß sie eine Benzoessäure ist, mit welcher sich sechs Verwandtschaftseinheiten in loser Weise verbunden haben, und zwar geht aus dem Verhalten gegen Phosphorchlorid hervor, daß man sie als eine Verbindung ansehen kann, in welcher Oxybenzoessäure mit 3 Atomen Wasserstoff und 3 Atomen Hydroxyl (HO) in derselben Art vereinigt sind, wie im Amylenhydrat das Amylen mit 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Hydroxyl. Folgende Formeln werden die ähnliche Zusammensetzung von Amylenhydrat und Chinasäure anschaulicher machen, ohne daß durch dieselben eine Ansicht über die Art, wie die Elemente gruppiert sind, ausgesprochen werden soll.



Diese Anschauungsweise wird noch durch die Tatsache unterstützt, daß durch direkte Addition von sechs oder vier einatomigen Elementen an die Benzolgruppe Verbindungen erhalten werden, die trotz dem relativen Gehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff (bzw. Chlor oder Brom) nicht zu den Fettkörpern zu zählen sind, sondern noch in naher Beziehung zur aromatischen Reihe stehen, wie die Leichtigkeit, mit der dieselben wieder in Körper vom Benzoltypus übergehen, beweist. Das Mitscherlichsche Benzolchlorür, $C_6H_6Cl_6$, zerfällt beim Erwärmen in Trichlorbenzol und Salzsäure. Aus der Benzoleinsäure ($C_7H_6O_2$, H_4) von Herrmann bildet sich nach den Angaben Ottos¹⁾ schon beim Umkrystallisieren an der Luft nach und nach wieder Benzoessäure. Dieselbe ist daher sicher kein Glied der zu den Fettkörpern gehörenden Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$, da die von Overbeck²⁾ entdeckte Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, ein beständiger Körper ist, der nicht die Eigenschaft besitzt, leicht in wasserstoffärmere Verbindungen überzugehen. Wie die Benzoleinsäure verhält sich auch das kürzlich von Griebß³⁾ entdeckte Hyperbromid der Diazobenzoessäure, $C_7H_4N_2O_2$.

¹⁾ Ann. Chem. **134**. 320 [1865].

²⁾ Zeitschr. f. Chem. **1865**. 508.

³⁾ Ann. Chem. **135**. 121 [1865].

HBr₃, aus welcher beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol unter Verlust von Stickstoff und Brom Brombenzoesäure entsteht. Vielleicht ist auch die von Carius¹⁾ durch Addition von unterchloriger Säure an Benzol erhaltene Verbindung C₆H₆(ClHO)₃ den genannten Körpern anzureihen.

Aus dem Gesagten folgt nun offenbar, daß die Kekulé'sche Ansicht der geschlossenen Kette, so schön wie dieselbe auch die Beziehungen der aromatischen Verbindungen untereinander veranschaulicht, doch in ihrer jetzigen Gestalt nicht erschöpfend ist. Wollte man annehmen, durch die Addition von Wasserstoff oder Chlor zur Benzolgruppe würden die Kohlenstoffatome auseinander gerissen, und die hinzutretenden Elemente füllten die so gebildeten Lücken aus, so wäre nicht einzusehen, warum die entstehenden Verbindungen nicht zu den Fettkörpern gehören.

Ich glaube, daß vor allem weitere experimentelle Untersuchungen gemacht werden müssen, um Material zur Entscheidung der Frage zu erhalten, welche Stellung die mit den Terpenen, dem Amylen oder der Benzolgruppe lose verbundenen Elemente einnehmen. Ich erlaube mir daher auch noch nicht ein Urteil über die von Wurtz aufgestellte Ansicht, daß das Amylen sich als Atomkomplex mit den Elementen von Jodwasserstoff oder Wasser verbindet, auszusprechen; hoffe aber durch Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Chinasäure Beiträge zur Aufklärung dieser Frage liefern zu können.

Im folgenden teile ich die Resultate mit, die bis jetzt zum Abschluß gelangt sind.

Verhalten der Chinasäure gegen Phosphorchlorid.

Wird Chinasäure mit 5 Äq. Phosphorchlorid gemengt, so findet in der Kälte kaum eine Einwirkung statt, bei gelindem Erwärmen dagegen beginnt das Gemenge sich zu verflüssigen und Chlorwasserstoff entweicht in Strömen. Nachdem die ganze Masse flüssig geworden war, wurde die Temperatur gesteigert. Es ging zuerst Phosphorchlorid über, dann destillierte bei ungefähr 200° ein stark lichtbrechendes Chlorid. Gegen Ende der Operation blähte sich der Retorteninhalte auf und es hinterblieb eine leichte schwammige Kohle als Rückstand.

¹⁾ Ann. Chem. 136. 71 [1865].

Das erhaltene Chlorid wurde durch kaltes Wasser nur sehr langsam verändert, kochendes Wasser oder Alkalien zersetzten es rasch. Auf Zusatz von Chlorwasserstoff zu der alkalischen Lösung schied sich eine etwas gefärbte Säure aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei ungefähr 140° schmolz. Der Sublimation unterworfen wurde sie in schönen langen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt nun bedeutend höher lag; doch gelang es mir nicht, auf diesem Wege eine Säure zu erhalten, die konstant bei derselben Temperatur schmolz. Umkrystallisieren aus Wasser hatte keinen besseren Erfolg. Die für den Schmelzpunkt gefundenen Zahlen schwankten zwischen 150 und 170° . Die erhaltene Säure war daher offenbar ein Gemenge, und zwar geht aus folgenden Analysen, sowie aus obigen Schmelzpunkten hervor, daß sie aus Chlorbenzoesäure bestand, die etwas Bichlorbenzoesäure beigemischt enthielt. Sowohl die direkt erhaltene Säure, wie die durch Sublimation oder Umkrystallisieren gereinigte, schmolz *nicht* unter Wasser.

I. 0,2224 g gaben 0,4278 CO_2 und 0,0665 H_2O .

II. 0,1534 g „ 0,1437 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden		Berechnet für
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	I.	II.	$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$
C	53,6	52,5	—	44,0
H	3,2	3,2	—	2,1
Cl	22,7	—	23,2	37,1

Bessere Resultate erhielt ich durch Überführen der Säure in das Kalksalz. Nach dem Entfernen des schwerer löslichen bichlorbenzoesauren Kalks durch wiederholtes Umkrystallisieren zeigte die schließlich abgeschiedene Säure den Schmelzpunkt 154° .

I. 0,2205 g gaben 0,4315 CO_2 und 0,0690 H_2O .

II. 0,2217 g „ 0,2071 AgCl.

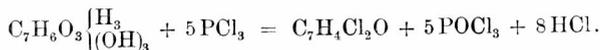
	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	I.	II.
C	53,6	53,4	—
H	3,2	3,4	—
Cl	22,7	—	22,9

Das Kalksalz krystallisierte in büschelförmig gruppierten Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthielten.

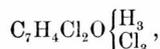
0,4532 g verloren bei 150° 0,0587 H₂O.

Berechnet für 2(C ₇ H ₄ ClO ₂)Ca + 3H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	13,0
	13,3

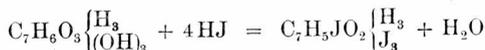
Obige Säure ist mithin Chlorbenzoesäure und es ist also durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chinasäure Chlorbenzoylchlorid entstanden.



Vielleicht bildet sich hierbei primär durch Substitution der Hydroxylmoleküle durch Chlor das Chlorid



welches sich dann weiter in Chlorbenzoylchlorid und Salzsäure spaltet. Ganz analog läßt sich die Überführung der Chinasäure in Benzoesäure mittelst Jodwasserstoff auffassen. Es entsteht nach folgender Gleichung



das Trijodhydrat der Jodbenzoesäure, aus welchem durch Abtrennen von Jodwasserstoff Jodbenzoesäure entsteht, die sich durch Einwirkung des Jodwasserstoffs in Benzoesäure verwandelt.

Verhalten der Chinasäure gegen Kalihydrat.

Chinasäure wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Kalihydrat geschmolzen, bis das heftige Schäumen und das Entweichen von Wasserstoff, der sich an der Oberfläche entzündete, aufhörte. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die erhaltene Flüssigkeit mit Äther geschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden destilliert und eine braun gefärbte Krystallmasse als Rückstand erhalten. Durch Umkrystallisieren mit Tierkohle gereinigt stimmt die so erhaltene Substanz in ihren Eigenschaften mit Carbohydrochinonsäure überein. Aus der heiß gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln aus, die beim Stehen sich nach und nach in bräunlich gefärbte Tafeln verwandeln. Eisenchlorid bringt in der Lösung die charakteristische dunkelgrüne Färbung hervor. Die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° weggeht.

0,4076 g verloren bei 100° 0,0414 H₂O.

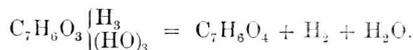
0,2230 g der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4437 CO₂ und 0,0748 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄	Gefunden
C	54,5	54,3
H	3,9	3,9
	Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄ + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	10,5	10,2

Den Schmelzpunkt fand ich bei 195°; Hesse gibt 201° an.

Die erhaltene Menge Carbohydrochinonsäure blieb beträchtlich hinter der theoretischen zurück, was sich wohl hinreichend aus der leichten Zersetzbarkeit des carbohydrochinonsäuren Kaliums erklärt.

Gegen Kalihydrat verhält sich die Chinasäure mithin gerade so, wie gegen Brom. Es spalten sich von derselben 2 Atome Wasserstoff und 2 Mol. Wasser ab und es entsteht Carbohydrochinonsäure nach folgender Gleichung:



Berlin, im Januar 1866.

2.

Über Hydrophthalsäure

von C. Graebe und O. Born.

(Ann. Chem. 142. 330—345 [1866].)

Ogleich das Benzol und seine Derivate im allgemeinen den Charakter gesättigter Verbindungen tragen, so besitzen sie doch die Fähigkeit, sich mit zwei, vier oder sechs einwertigen Elementen oder Atomgruppen zu verbinden. Es bilden sich infolge dieser Vereinigung die sogenannten Additionsprodukte der aromatischen Reihe, welche alle die gemeinsame Eigenschaft besitzen, sich mehr oder weniger leicht wieder in Körper vom Benzoltypus zu verwandeln, also noch in naher Beziehung zu den aromatischen Verbindungen stehen. Von

den künstlich dargestellten, in diese Klasse gehörenden Substanzen ist keine hinreichend untersucht, um ein klares Bild über ihr chemisches Verhalten zu geben; nur die in der Natur vorkommende, bis jetzt noch nicht synthetisch erhaltene Chinasäure, die, wie der eine von uns nachgewiesen¹⁾, hierher gehört, ist ausführlicher studiert. Vor allem kommt es deshalb darauf an, durch Experimentaluntersuchungen Material zu sammeln, um die Frage nach der Konstitution der Additionsprodukte entscheiden zu können. In folgendem geben wir als Beitrag hierzu die Untersuchung über eine neue, durch Addition von Wasserstoff an Phtalsäure entstehende Säure, die wir Hydrophthalsäure nennen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam in der Kälte auf eine alkalische Lösung von Phtalsäure bildet sich dieselbe, indem erstere sich mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigt; ihre Formel ist $C_8H_8O_4$.

Auffallend ist bei ihrer Bildung die Leichtigkeit, mit der die Addition von Wasserstoff gelingt, im Vergleich zu dem Verhalten der Benzoesäure, Salicylsäure und Methylsalicylsäure; unter gleichen Umständen bleibt der größte Teil der letzteren unverändert und nur eine geringe Menge scheint dem an Baldriansäure erinnernden Geruche nach, der sich hierbei entwickelt, in wasserstoffreichere Verbindungen übergeführt zu werden. Berücksichtigt man ferner, daß es bis jetzt überhaupt nicht gelungen ist, an das Benzol oder ein Derivat desselben, in dem kein Carboxyl vorhanden ist, Wasserstoff zu addieren, so gelangt man zur Ansicht, daß die beiden Carboxylgruppen die Anlagerung der Wasserstoffatome befördern. Vielleicht treten die letzteren, da sich gerade 2 Atome addieren, an die Kohlenstoffe, mit denen die Carboxyle verbunden sind.

Was das chemische Verhalten der Hydrophthalsäure betrifft, so schließt es sich im allgemeinen an das der übrigen Additionsprodukte an; unter dem Einfluß der verschiedenartigsten Agentien bilden sich, wie unten nachgewiesen werden wird, Benzol, Benzoesäure oder Phtalsäure. Interessant ist die Leichtigkeit, mit der aus ihr Benzoesäure unter Umständen entsteht, unter denen die Phtalsäure vollständig unangegriffen bleibt. Es ist nur nötig, mittelst verhältnismäßig schwacher

¹⁾ Ann. Chem. 138, 197 [1866]. Dieses Buch, Abhandl. 1. S. 3.

Reagenzien an dem chemischen Bau der Hydrophthalsäure zu rütteln, um sofort eine Abspaltung von 1 Atom Kohlenstoff in Form von Kohlenoxyd oder Kohlensäure hervorzurufen.

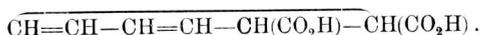
Die Frage nach der Konstitution unserer Säure halten wir für noch ebensowenig spruchreif, als die nach der Natur der Additionsprodukte überhaupt. Nach unseren jetzigen Kenntnissen läßt es sich noch nicht entscheiden, ob die zu dem Benzolkern hinzutretenden Elemente sich in einer eigentümlich losen Art mit den Kohlenstoffatomen vereinigen, wie es der eine von uns bei Gelegenheit einer Arbeit über China-säure¹⁾ ausgesprochen, oder ob in den Additionsprodukten eine andere Bindungsweise des Kohlenstoffs anzunehmen ist, wie im Benzol.

Die erste Anschauungsweise, daß in den Additionsprodukten die mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome sich in zwei Klassen teilen lassen, in solche die fest und solche die lose gebunden sind, entspricht vollständig den Tatsachen, gibt uns aber kein bestimmtes Bild über die Art, wie die Atome untereinander zusammenhängen. Es ist deshalb von Wichtigkeit, zu prüfen, ob sich nicht auch eine andere Erklärung für den innigen Zusammenhang zwischen den Additionsprodukten und den eigentlich aromatischen Verbindungen finden läßt. Vielleicht dürfte sich folgende Betrachtungsweise bestätigen und der obigen Ansicht gegenüber den Vorzug verdienen. — Nimmt man an, daß für die aromatischen Verbindungen überhaupt der geschlossene Ring das Wesentlichste ist, und daß in den Additionsprodukten diese ringförmige Bindung erhalten bleibt, indem durch den Hinzutritt von zwei, vier oder sechs Verwandtschaftseinheiten zum aromatischen Kern nur die doppelte Bindung von ebensoviel Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt wird, so kann möglicherweise deshalb der leichte Übergang der Additionsprodukte in Körper vom Benzoltypus erfolgen, weil bei dieser ringförmigen Bindung von 6 Kohlenstoffatomen die Art der Lagerung der letzteren, wie sie nach Kekulé im Benzol anzunehmen ist, einen stabileren Charakter trägt, als die weniger innige der Additionsprodukte. Hiermit steht auch im Einklang, daß es bis jetzt nicht gelungen ist,

¹⁾ Ann. Chem. 138. 197 [1866]. Dieses Buch, Abhandl. I. S. 3.

mehr wie sechs Valenzen zum Benzoltypus zu addieren, während doch acht erforderlich sind, um die doppelte Bindung und die ringförmige Schließung zu lösen.

Diese Betrachtungsweise führt, mit Zugrundelegung der Ansicht, daß in der Phtalsäure die beiden Carboxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind (wofür die Leichtigkeit der Anhydridbildung im Vergleich mit der Terephthalsäure spricht), und der oben ausgesprochenen Vermutung, daß die Wasserstoffe an dieselben Kohlenstoffe treten, die mit den Carboxylen vereinigt sind, zu folgender Formel der Hydrophthalsäure:



Die hier gemachte Annahme in bezug auf die Kohlenstoffatome, an welche die zur Phtalsäure hinzutretenden Wasserstoffe sich anlagern, erklärt auch bei der Rückbildung von Körpern vom Benzoltypus aus der Hydrophthalsäure die leichte Abspaltung von Kohlensäure ungezwungener, als wenn man annimmt, die beiden Atome Wasserstoff hätten sich mit anderen Kohlenstoffatomen vereinigt.

1. *Darstellung der Hydrophthalsäure.* — Die Addition von Wasserstoff zur Phtalsäure gelingt sowohl in konzentrierter wie in verdünnter Lösung; für die Ausbeute ist aber konzentrierte günstiger. Nach vielen Versuchen blieben wir bei folgendem Verfahren, welches uns die besten Resultate lieferte, stehen. 1 Tl. Phtalsäure und 1 Tl. krystallisierte Soda wurden in 8 Tln. Wasser gelöst, und dann in die erhaltene Flüssigkeit festes Natriumamalgam eingetragen. Die Einwirkung ist in der bald stark alkalisch werdenden Flüssigkeit eine sehr träge; durch Zusatz von Essigsäure läßt sie sich etwas beschleunigen, doch steigert sich dadurch der Verbrauch an Natriumamalgam. Erwärmen darf man die Flüssigkeit nicht, weil alsdann ein Teil der Substanz verharzt.

Man gibt, wenn das Amalgam zerflossen ist, so lange neues hinzu, bis eine herausgenommene Probe zeigt, daß alle Phtalsäure umgewandelt ist. Es läßt sich dies an den Eigenschaften der Bleisalze erkennen; phtalsaures Blei ist in Essigsäure unlöslich, hydrophthalsaures Blei löst sich leicht darin auf. Indem man eine Probe mit essigsauerm Blei fällt

und den entstandenen Niederschlag auf seine Löslichkeit in Essigsäure prüft, kann man den Fortgang der Reaktion beurteilen. Ist alle Phtalsäure verschwunden, was stets erst nach 8—14 Tagen eintritt, so neutralisiert man die Flüssigkeit, welche eine braune Farbe angenommen hat, zum größten Teil mit Salzsäure, filtriert von einer gewöhnlich in geringer Menge sich ausscheidenden braunen Substanz und fällt aus dem Filtrat durch weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Hydrophthalsäure. Durch Eindampfen erhält man aus der Mutterlauge noch eine geringe Menge Säure. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist eine sehr gute; wir erhielten 70 bis 80 Proz. der theoretischen Menge. Durch Umkrystallisieren mit Tierkohle wird die grau gefärbte Säure gereinigt und leicht ganz farblos erhalten.

2. *Eigenschaften.* — Aus der heiß gesättigten Lösung scheidet sich die Hydrophthalsäure beim Erkalten in harten, tafelförmigen Krystallen aus, die sich meistens zu Krusten vereinigen. Nach einer Bestimmung, die Hr. Prof. Rammelsberg die Güte hatte auszuführen, gehören dieselben zu dem zwei- und eingliedrigeren Systeme und bestehen aus rhombischen Prismen von etwa 100 und 80° (die unvollkommene Ausbildung und Krümmung mancher Flächen gestattete keine genaue Messung). Die scharfen Kanten sind stark abgestumpft, wodurch sie ein tafelartiges Aussehen erhalten; auf den stumpfen Kanten ist eine Zuschärfung aufgesetzt mit schief laufender Endkante, welche von einer schiefen Endfläche gerade abgestumpft wird. Die Neigung der letzteren zu einer Zuschärfungsfläche beträgt 105° . Die Krystalle sind nach der Endfläche spaltbar. 100 Tle. kaltes Wasser lösen 0,98 Tle. Hydrophthalsäure, 100 Tle. kochendes dagegen 7,3 Tle.; in Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, in Äther schwierig.

Die Lösungen reagieren stark sauer und treiben die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Die Säure ist an der Luft vollkommen beständig; sie läßt sich bis 200° erhitzen, ohne daß die Krystalle ihren Glanz verlieren, bei höherer Temperatur tritt die weiter unten beschriebene Zersetzung ein.

Die bei 125° getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I.	0,2353 g	gaben	0,4921	CO ₂	und	0,1035	H ₂ O.
II.	0,2168 g	„	0,4551	CO ₂	„	0,1005	H ₂ O.
III.	0,2391 g	„	0,5025	CO ₂	„	0,1040	H ₂ O.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₈ H ₈ O ₄	I.	II.	III.
C	57,14	57,03	57,24	57,31
H	4,76	4,88	5,12	4,83

Die Hydrophthalsäure krystallisiert ohne Krystallwasser.

Gegen die Lösungen der Metallsalze zeigt die Hydrophthalsäure folgende Reaktionen. Die Alkali- und Barytsalze geben keine Fällungen; Chlorcalcium erzeugt in konzentrierten Lösungen der Säure besonders beim Erwärmen einen in Säuren leicht löslichen Niederschlag.

Eisenchlorid bringt in der Lösung eines hydrophthalsäuren Salzes einen braunen, Kupfervitriol einen hellgrünen Niederschlag hervor. Neutrales sowie basisch-essigsäures Blei geben weiße, in Wasser unlösliche, aber in Essigsäure, sowie in einem Überschuß des Fällungsmittels leicht lösliche Niederschläge.

Quecksilberoxydulsalze erzeugen selbst in sehr verdünnten Lösungen der Hydrophthalsäure eine weiße Fällung, die sich beim Kochen grau färbt; Quecksilberchlorid gibt keinen Niederschlag, aber beim Kochen scheidet sich Quecksilberchlorür aus. In der Lösung der freien Säure wird durch salpetersaures Silber keine Fällung hervorgebracht; in der Lösung eines hydrophthalsäuren Salzes entsteht aber ein weißer Niederschlag, der in Wasser ziemlich, in Säuren leicht löslich ist. Er färbt sich leicht schwarz, besonders beim Kochen; ist überschüssiges Ammoniak zugegen, so scheidet sich beim Erwärmen Silber in Form eines Spiegels an der Gefäßwand ab.

3. *Salze der Hydrophthalsäure.* — Die Hydrophthalsäure ist eine zweibasische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen: saure, entstanden durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff durch Metalle, und neutrale, in denen die Wasserstoffe der beiden Carboxyle ersetzt sind. Die sauren Salze zeichnen sich vor den neutralen durch besseres Krystallisationsvermögen aus.

Neutrales hydrophthalsäures Kalium. — Entsteht durch Sättigen einer Hydrophthalsäurelösung mit kohlenstoffsaurem Ka-

lium; ist in Wasser sehr löslich und konnte nicht krystallisiert erhalten werden; Alkohol löst es gleichfalls ziemlich leicht.

Neutrales hydrophthalsaures Natrium. — Wie das vorhergehende Salz dargestellt; ist eine in Wasser leicht lösliche, schwer krystallisiert zu erhaltende Verbindung.

Saures hydrophthalsaures Natrium. — Von zwei gleichen Mengen Hydrophthalsäure wurde die eine mit kohlenstoffsaurem Natrium gesättigt und hierauf mit der zweiten vereinigt. Aus der konzentrierten Lösung krystallisierte das Salz in schönen zu Kugeln vereinigten Blättern von starkem Glanz. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; auch von Alkohol wird es aufgenommen.

Hydrophthalsaures Ammonium. — Krystallisiert ziemlich leicht aus der durch Sättigen der Säure mit Ammoniak erhaltenen Lösung; leicht in Wasser, etwas weniger reichlich in Alkohol löslich.

Neutrales hydrophthalsaures Barium, $C_8H_6BaO_4$. — Mittels kohlenstoffsaurem Barium erhalten; scheidet sich beim Eindampfen der Lösung in perlmutterglänzenden Häutchen aus, die in warmem Wasser leicht, weniger in kaltem löslich sind; 100 Tle. von letzterem nehmen 1,9 Tle. Salz auf. Alkohol fällt es aus der wässerigen Lösung in Form eines wolkigen Niederschlages.

0,5817 g des bei 125° getrockneten Salzes gaben 0,3790 $BaCO_3$.

	Berechnet für $C_8H_6O_4Ba$	Gefunden
Ba	45,2	45,2

Saures hydrophthalsaures Barium, $(C_8H_7O_4)_2Ba + H_2O$. — Es wurde wie das saure Natriumsalz dargestellt; aus der heiß gesättigten Lösung scheidet es sich in kleinen sternförmig gruppierten Krystallen aus, die bei 120—130° ihr Krystallwasser verlieren und sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösen.

0,3811 g lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0,0136 H_2O und gaben dann beim Glühen 0,1538 $BaCO_3$.

	Berechnet für $(C_8H_7O_4)_2Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	28,00	27,64
H_2O	3,68	3,56

Neutrales hydrophthalsaures Calcium, $C_8H_6CaO_4$. — Es entsteht sowohl durch Fällen eines neutralen hydrophthalsäuren Alkalisalzes durch Chlorcalcium, als durch Neutralisieren der freien Säure mit kohlenstoffsaurem Calcium; es ist in

Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert in undeutlichen Krystallen.

0,2748 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0743 CaO.

	Berechnet für $C_8H_6O_4Ca$	Gefunden
Ca	19,4	18,8

Saures hydrophthalsaures Calcium, $(C_8H_4O_4)_2Ca$. — Wie die vorher erwähnten sauren Salze dargestellt; in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich.

I. 0,1441 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0389 $CaCO_3$.
 II. 0,4120 g desselben Salzes gaben 0,1100 $CaCO_3$.

	Berechnet für $(C_8H_7O_4)_2Ca$	Gefunden	
		I.	II.
Ca	10,7	10,7	10,7

Neutrales hydrophthalsaures Magnesium. — Mit kohlen-saurem Magnesium dargestellt; in Wasser sehr löslich, trocknet aus der wässerigen Lösung zu einer amorphen gummiartigen Masse ein.

Neutrales hydrophthalsaures Kupfer. — Bildet ein grünes, in Wasser wenig lösliches Pulver; entsteht sowohl durch Eintragen von Kupferoxyd in eine Hydrophthalsäurelösung, als durch Fällen eines neutralen Alkalisalzes mit Kupfervitriol.

Neutrales hydrophthalsaures Blei, $C_8H_6PbO_4$, wird als schweres krystallinisches Pulver durch Fällen einer Hydrophthalsäurelösung mit essigsäurem Blei erhalten; in Wasser kaum, in verdünnter Essigsäure leicht löslich. Aus der Lösung in Essigsäure scheidet es sich beim Verdunsten in Krystallkrusten aus. Das lufttrockne Salz verliert bei 130° nichts an Gewicht.

I. 0,4561 g Salz gaben 0,253 Pb.
 II. 0,2945 g „ „ 0,165 Pb.
 III. 0,2688 g „ „ 0,2510 CO_2 und 0,0474 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_6O_4Pb$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	25,7	—	—	25,5
H	1,6	—	—	1,6
Pb	55,5	55,4	56,0	—

Hydrophthalsaures Silber. — Es entsteht durch Fällen von neutralem hydrophthalsäurem Ammonium mit salpetersäurem Silber als ein weißes, sehr lichtempfindliches Pulver, dessen

Lösung beim Kochen schwarz wird und aus der sich besonders leicht bei Gegenwart von freiem Ammoniak Silber ausscheidet. Das hydrophthalsäure Silber ist in Wasser ziemlich reichlich löslich.

4. *Verhalten der Hydrophthalsäure beim Erhitzen mit Natronkalk.* — Erhitzt man Hydrophthalsäure mit Natronkalk, so destilliert eine gelbliche, nach Benzol riechende Flüssigkeit, und gleichzeitig entweicht ein mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas, welches sich durch seine Eigenschaften als Wasserstoff zu erkennen gibt, der durch etwas mitgerissenen Kohlenwasserstoff verunreinigt ist. Das ölige Destillat ging, der Destillation unterworfen, zum größten Teil bei 80—82° über; in dem Fraktionierkölbchen hinterblieb eine geringe Menge eines höher siedenden Körpers, der denselben Geruch nach Geranium besitzt, wie die bei der Reduktion von Phenylalkohol durch Zinkstaub¹⁾ neben Benzol auftretenden Substanzen. Außer den physikalischen Eigenschaften beweist folgende Analyse, daß das Hauptprodukt bei der beschriebenen Reaktion Benzol ist.

0,2040 g gaben 0,6896 CO₂ und 0,1450 H₂O, woraus sich 92,2% Kohlenstoff und 7,9% Wasserstoff berechnen; Benzol verlangt 92,3% C und 7,7% H.

Folgende Gleichung entspricht der Spaltung von Hydrophthalsäure in Benzol, Wasserstoff und Kohlensäure:



5. *Verhalten der Hydrophthalsäure gegen Fünffach-Chlorphosphor.* — Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von 1 Mol. Hydrophthalsäure und 2 Mol. Phosphorchlorid entweicht Salzsäure in Strömen und es destilliert Phosphoroxychlorid; steigert man die Temperatur, so geht ein höher siedendes Chlorid über, welches mit Wasser zersetzt eine Säure von den Eigenschaften der Benzoessäure liefert. Mit Wasserdämpfen überdestilliert schmilzt dieselbe bei 121°.

0,2402 g der Säure gaben 0,606 CO₂ und 0,112 H₂O, entsprechend 68,7% C und 5,1% H; Benzoessäure verlangt 68,9% C und 4,9% H.

Um Aufschluß darüber zu erlangen, welche Produkte neben Benzoylchlorid sich bilden, wurde der Versuch in der

¹⁾ A. Baeyer, Ann. Chem. **140**. 295 [1866].

Art wiederholt, daß die entweichenden Gase über Quecksilber in einer Röhre aufgefangen wurden, in der sich über dem Quecksilber eine Schicht Natronlauge zur Absorption der Salzsäure befand. Das erhaltene Gas brannte mit blauer Flamme und wurde durch eine Kupferchlorürlösung vollständig absorbiert, bestand mithin aus reinem Kohlenoxyd. Die Produkte der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrophthalsäure sind demnach: Benzoylchlorid, Kohlenoxyd, Salzsäure und Phosphoroxychlorid, die sich nach folgender Gleichung bilden:



6. *Hydrophthalsäure und Schwefelsäure.* — Hydrophthalsäure löst sich beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure unter lebhafter Gasentwicklung auf. Das entweichende, nach schwefeliger Säure riechende Gas wurde über Wasser aufgefangen, welches die schwefelige Säure aufnahm; es brannte dann mit blauer Flamme und wurde durch eine Kupferchlorürlösung, wie bei Nr. 5, vollständig absorbiert. Kohlenoxyd und schwefelige Säure sind demnach die gasförmigen Produkte bei dieser Reaktion. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, wurde das Erwärmen unterbrochen und der Inhalt des Kölbchens, an dessen Wände sich Krystalle von Phthalsäureanhydrid angesetzt hatten, mit Wasser verdünnt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen lieferte der ausgeschiedene Krystallbrei zwei Produkte: Benzoesäure, die mit den Wasserdämpfen übergang, und Phtalsäure, die zurückblieb.

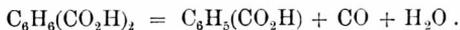
Eine Analyse der letzteren gab folgende Zahlen:

0,2402 g gaben 0,509 CO_2 und 0,0801 H_2O , woraus sich 57,8% C und 3,7% H berechnen, während Phtalsäure 57,8% C und 3,6% H verlangt.

Wie sich aus den Produkten ergibt laufen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrophthalsäure zwei Prozesse nebeneinander; es entsteht Phtalsäure durch Reduktion der Schwefelsäure, und es bilden sich durch Wasserentziehung Benzoesäure und Kohlenoxyd, wie es folgende beiden Gleichungen veranschaulichen:



und



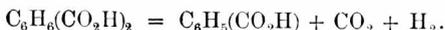
7. *Einwirkung von Brom.* — Tropft man zu einer Lösung von Hydrophthalsäure Brom, so verschwindet sofort die Farbe des letzteren; erwärmt man die Lösung, nachdem man so viel Brom hinzugegeben hat daß die Flüssigkeit schwach gefärbt bleibt, so beginnt eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure. Bei der Destillation der Flüssigkeit geht mit den Wasserdämpfen eine Säure über, deren Eigenschaften keinen Zweifel daran lassen, daß sie aus reiner Benzoesäure besteht. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei 121°.

Folgende Gleichung entspricht der Bildung von Benzoesäure durch Einwirkung von Brom auf Hydrophthalsäure:



Neben Benzoesäure entsteht auch Phtalsäure als Produkt der oxydierenden Wirkung des Broms.

8. *Schmelzen mit Kalihydrat.* — Schmilzt man Hydrophthalsäure mit Kalihydrat, so entweicht Wasserstoff und nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert Äther Benzoesäure. Wasserstoff und Kohlensäure sind die Produkte, die neben Benzoesäure bei dieser Reaktion auftreten:



9. *Einwirkung von verdünnter Salpetersäure.* — Eine sehr verdünnte Salpetersäure (1 Tl. Säure von 1,42 spez. Gew. und 8—10 Tle. H_2O) wirkt beim Erwärmen oxydierend auf Hydrophthalsäure; es entweicht Kohlensäure und salpetrige Säure, während sich die Flüssigkeit braun färbt. Äther zieht eine stark gelb gefärbte Säure aus, die durch Überführen ins Kalksalz und Sublimieren gereinigt bei 121° schmolz und die übrigen Eigenschaften der Benzoesäure besaß. Neben Benzoesäure entsteht noch etwas Phtalsäure.

10. *Chromsaures Kalium und Schwefelsäure* wirken wie die Salpetersäure auf eine Lösung von Hydrophthalsäure. Beim Erwärmen beginnt sofort Entwicklung von Kohlensäure und Reduktion der Chromsäure.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen lassen sich die beiden entstandenen Säuren, Benzoesäure und Phtalsäure, trennen.

11. *Erhitzen der Hydrophthalsäure.* — Steigert man die Temperatur über 200° , so schmilzt die Hydrophthalsäure, während gleichzeitig Wasser entweicht, zu einer bernstein-gelben Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen bläht sich dieselbe auf, es geht ein gelbes, in der Vorlage erstarrendes Öl über und in der Retorte hinterbleibt eine leichte Kohle. Durch Sublimieren war der erhaltene Körper nicht zu reinigen; aus alkoholfreiem Äther umkrystallisiert wurden dagegen neben einem schmierigen Öle farblose Krystalle von Phtalsäure-anhydrid erhalten. Sie sublimierten beim Erhitzen in schönen langen Nadeln, die bei 129° schmolzen¹⁾ und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0,2474 g gaben 0,5886 CO_2 und 0,0648 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$	Gefunden
C	64,87	64,90
H	2,70	2,91

12. *Bildung von Benzoesäureäther aus Hydrophthalsäure.* — Bei einem Versuch, den Äther den Hydrophthalsäure durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung derselben zu gewinnen, trat sehr bald der Geruch nach Benzoeäther auf. Beim Fraktionieren des mit Wasser ausgefallten Öls ging der größte Teil ungefähr bei dem Siedepunkte des Benzoesäureäthyläthers über.

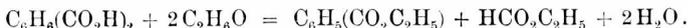
0,3730 g gaben 0,9281 CO_2 und 0,2373 H_2O , entsprechend 67,9% C und 7,2% H, während Benzoeäther 68,3% C und 7,2% H verlangt.

Dem Benzoesäureäther war etwas Phtalsäureäther²⁾ beigemischt, der sich wahrscheinlich infolge einer Beimengung von Phtalsäure gebildet hatte.

¹⁾ Die von Laurent gemachte Angabe, daß der Schmelzpunkt des Phtalsäureanhydrids bei 105° liegt, ist unrichtig; wir haben ihn bei direkt aus Phtalsäure dargestelltem Anhydrid mehreremal bestimmt und stets bei 129° gefunden. Durch wiederholtes Sublimieren trat keine Änderung ein.

²⁾ Über den Phtalsäureäther existiert nur die Angabe Laurents, daß beim Behandeln von Phtalsäure mit Alkohol und Salzsäure ein schweres Öl entsteht, welches er nicht weiter untersucht hat. Um mit Bestimmtheit zu erfahren, ob unter den Umständen, unter denen aus Hydrophthalsäure Benzoeäther entsteht, sich aus der Phtalsäure Phtal-

Die Bildung von Benzoesäureäther erfolgt vermutlich unter gleichzeitigem Auftreten von Ameisensäureäther, gemäß folgender Gleichung:



13. *Verhalten der Hydrophthalsäure gegen Natriumamalgam.* — Es ist uns nicht gelungen, aus der Hydrophthalsäure ein weiteres Reduktionsprodukt zu erhalten; als wir Natriumamalgam in der Hitze und in saurer Lösung auf Hydrophthalsäure einwirken ließen, erhielten wir nur eine braune harzige Masse, die wir nicht weiter verfolgten. Wir führen dieses negative Resultat hier an, weil es uns als charakteristisch für die zweibasische Phtalsäure erscheint, daß gerade 2 Atome Wasserstoff leicht hinzutreten.

3.

Über die Chinonreihe.

(Zeitschr. f. Chem. 3. 39 [1867].)

Kekulé nimmt in seiner schönen Arbeit über die aromatischen Verbindungen im Chinon die offene Kette¹⁾ an; hiermit schien mir der leichte Übergang desselben in Hydrochinon nicht im Einklang zu stehen. Ich stellte mir daher die Aufgabe, durch eine neue experimentelle Untersuchung über die

säureäther bilde, leiteten wir in die alkoholische Lösung der Phtalsäure Salzsäure. Das durch Fällen mit Wasser erhaltene Produkt wurde mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium gewaschen und rektifiziert. Bei 288° (korrigiert bei 295°) destillierte ein farb- und geruchloses Öl von der Zusammensetzung des *Phtalsäureäthers*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

0,2370 g gaben 0,5623 CO_2 und 0,1364 H_2O .

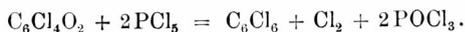
	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden
C	64,86	64,71
H	6,30	6,39

¹⁾ In der kürzlich erschienenen Lieferung seines Lehrbuchs läßt Kekulé es dagegen unentschieden, ob die offene oder die geschlossene Kette zu wählen sei.

Chinonreihe zu prüfen, ob es nicht richtiger sei, mit Zugrundelegung der Annahme, daß die beiden Sauerstoffatome im Chinon unter sich zusammenhängen, letzteres auf die geschlossene Kette zurückzuführen, wie es die folgende Formel ausdrückt:



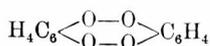
In dem Verhalten des Phosphorchlorids gegen Tetrachlorchinon glaube ich einen Beweis für die Anschauungsweise gefunden zu haben. Erwärmt man ein Gemenge von 1 Mol. Chloranil, 2 Mol. Phosphorchlorid und eine dem letzten gleiche Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180—200°, so erhält man eine gelbgefärbte Flüssigkeit, aus der beim Erkalten säulenförmige Krystalle ausscheiden. Beim Öffnen der Röhre entweicht Chlor, welches sich bei gelindem Erwärmen des Röhreninhalts reichlich entwickelt. Die Krystalle lassen sich durch Abtropfen fast vollständig von der Flüssigkeit, welche, wie eine Destillation zeigte, aus Phosphoroxychlorid bestand, trennen. Nach dem Waschen mit Wasser wurden sie aus heißem Alkohol umkrystallisiert und beim Erkalten der Lösung in farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, die bei 220—224° schmelzen, sich nicht in Wasser und Alkalien lösen. In kaltem Alkohol sind sie wenig, in heißem reichlicher löslich; sie sublimieren unzersetzt. Die Analyse gab Zahlen, die der Formel C_6Cl_6 genau entsprechen. Der erhaltene Körper ist daher identisch mit dem von Müller aus dem Benzol dargestellten Perchlorbenzol und hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



Diese Reaktion, sowie das schon erwähnte Verhalten des Chinons gegen reduzierende Substanzen, durch welche Dioxycbenzol und nicht der Körper $\text{C}_6\text{H}_6(\text{HO})_2$ entsteht, welcher sich bilden müßte, wenn im Chinon, wie in dem Aceton, der Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden wäre, lassen sich am einfachsten durch Annahme obiger Formel erklären.

Möglich wäre noch, daß dieselbe verdoppelt werden müßte und daß das Chinon folgende Konstitution

1) C = 12; O = 16.

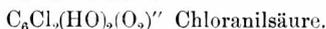
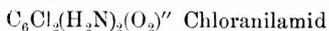
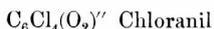
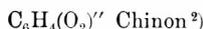


hätte. Für diese Verdoppelung spricht das Zwischenglied zwischen Chinon und Hydrochinon, das grüne Hydrochinon¹⁾, welches, gleichgültig, ob man die einfache oder die verdoppelte Formel wählt, durch folgende Formel auszudrücken ist:



Gegen dieselbe ist die Tatsache, daß nur aus Hydrochinon, nicht aus den beiden Isomeren eine um 2 Atome Wasserstoff ärmere Verbindung entsteht, eine Tatsache, die verständlich ist, wenn man annimmt, daß im Hydrochinon die beiden Hydroxyle mit benachbarten Kohlenstoffen verbunden sind und daß nur in diesem Fall die beiden Sauerstoffe sich untereinander verbinden können. Da bis jetzt keine entscheidenden Gründe für oder gegen die Verdoppelung sprechen, so ist es wohl der Einfachheit wegen am besten, die alte Formel beizubehalten.

Die einfachsten Verbindungen der Chinonreihe sind dann folgendermaßen aufzufassen.



Was die Bildung der beiden letzten Verbindungen aus Chloranil betrifft, so rührt die leichte Ersetzbarkeit des im Benzol sonst so fest gebundenen Chlors jedenfalls von der Gegenwart der beiden Sauerstoffatome her und ist es deshalb sehr wahrscheinlich, daß die dem Sauerstoff zunächst liegenden beiden Chloratome die leicht angreifbaren sind. —

Ich bin augenblicklich damit beschäftigt, das Verhalten von Phosphorchlorid gegen Chinon und Trichlorchinon zu untersuchen. Letzteres habe ich in reichlicher Menge aus dem rohen Chloranil, wie man es durch Einwirkung von chlor-saurem Kalium und Salzsäure auf Phenol erhält, gewonnen.

1) „Grünes Hydrochinon“ = Chinhydron. A. d. H.

2) Als abgekürzte Schreibweise für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol läßt es sich von dem Tetrachlorchinon nicht trennen, man erhält stets Gemenge von beiden Körpern; ein Umstand, der auch den in den meisten Analysen des Chloranils und seiner Derivate zu hohen Kohlenstoff- und zu geringen Chlorgehalt erklärt. Durch Überführen der beiden Verbindungen in das Tri- und Tetrachlorhydrochinon gelingt die Scheidung; man kocht die durch Behandeln des rohen Chloranils mit schwefliger Säure erhaltenen Krystalle wiederholt mit Wasser aus und filtriert heiß. Trichlorhydrochinon geht in Lösung und krystallisiert aus dem Filtrat nach längerem Stehen in großen Krystallen; Tetrachlorhydrochinon bleibt zurück.

Die Eigenschaften des Trichlorchinons und der entsprechenden Hydrochinonverbindung, sowie die ihrer Derivate werde ich später ausführlich beschreiben.

Berlin, 14. Januar 1867.

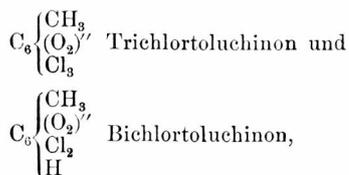
4.

Über Toluchinon

von C. Graebe und E. Borgmann.

(Zeitschr. f. Chem. 4. 118 [1868].)

Um ein möglichst vollständiges Bild über das Verhalten der gechlorten Chinone, die sich von den übrigen gechlorten aromatischen Verbindungen in jeder Beziehung wesentlich unterscheiden, zu erlangen, haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Homologen des Chinons zu studieren. Als Ausgangspunkt haben wir das Kresol gewählt und aus demselben durch Behandeln mit chlorsaurem Kali ein Gemenge des drei- und zweifach gechlorten Chinons des Toluols, dem wir den Namen Toluchinon beilegen, erhalten. Diese beiden Verbindungen, die folgende Formeln haben:



gleichen den gechlorten Chinonen in ihren physikalischen Eigenschaften sehr, nur sind sie in Alkohol etwas löslicher. Bis jetzt haben wir nur die erste Verbindung ganz rein dargestellt. Durch schweflige Säure wird sie in



übergeführt. Diese Verbindung ist in Alkohol und Äther leicht, schwierig in Wasser löslich. Aus verdünntem Alkohol auskrystallisiert erhält man sie in langen farblosen Nadeln. Aus dem Trichlortoluchinon bildet sich durch Kalilauge eine der Chloranilsäure ähnliche Säure.

Wir behalten uns vor, diese neuen Chinone ausführlich zu untersuchen.

5.

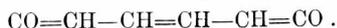
Untersuchungen über die Chinongruppe.

(Ann. Chem. 146. 1—65 [1868].)

Die in die Gruppe des Chinons gehörenden Verbindungen sind wiederholt Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen; an die Entdeckung des Chinons (1838) durch Woskressensky und des Chloranils (1841) durch Erdmann reihen sich die Arbeiten von Wöhler, Laurent, Hofmann, Städeler und Hesse, welche die Chemie mit vielen interessanten Körpern bereichert haben. Mit diesen experimentellen Ergebnissen hielt aber die theoretische Erkenntnis der Chinone nicht gleichen Schritt, und diese konnten sich daher nie eine bestimmte Stellung in dem chemischen Systeme erringen. Es sind zwar öfters Versuche gemacht worden, rationale Formeln für die

hierher gehörenden Verbindungen aufzustellen; doch war keine derselben im Stande, klar und ungezwungen Rechenschaft über das eigentümliche Verhalten dieser Körper zu geben.

Vergleicht man die theoretischen Betrachtungen über die Chinone, die in der Arbeit von Strecker¹⁾ über Arbutin, in der von Hesse²⁾ über die Chinongruppe, und in den Lehrbüchern von Kolbe, Gerhardt und Limpricht ausgesprochen sind, so sieht man, daß denselben die gemeinschaftliche Idee zugrunde liegt, das Chinon ($C_6H_4O_2$) sei eine aldehydartige Substanz und der Sauerstoff mithin in ihm ganz an Kohlenstoff gebunden. Kekulé³⁾ sprach in seiner schönen Abhandlung über die Konstitution der aromatischen Verbindungen eine ähnliche Ansicht aus, indem er im Chinon die offene Benzolkette annahm und demselben folgende Formel gab:



Berücksichtigt man, daß im Chinon auf 6 Kohlenstoffatome 2 Sauerstoff- und nur 4 Wasserstoffatome vorhanden sind, so ist diese Anschauungsweise jedenfalls die nächstliegende, und es läßt sich nicht leugnen, daß sie in manchen Beziehungen ganz gut mit den Tatsachen harmoniert. Es ergibt sich aber als notwendige Folgerung aus derselben, daß in dem Chinon die 6 Kohlenstoffatome mit 8 Valenzen verbunden wären und daß dasselbe als eine gesättigtere Verbindung wie Benzol und Hydrochinon anzusehen sei. Diese Folgerung ließ mir obige Ansicht sehr unwahrscheinlich erscheinen, da, wenn dies richtig wäre, beim Übergang von Chinon in Hydrochinon durch reduzierende Mittel aus der gesättigteren Verbindung die ungesättigtere entstehen würde. Ich habe deshalb das Chinon einer neuen Untersuchung unterworfen, um Klarheit über seine Konstitution zu erlangen, und habe, gestützt auf meine Versuche, vor einiger Zeit in einer kurzen Notiz⁴⁾ obiger Ansicht eine andere gegenübergestellt, die ich im folgenden ausführlicher begründen werde.

Das Chinon betrachte ich als ein Substitutionsprodukt des Benzols, indem 2 Atome Wasserstoff in der Art durch

¹⁾ Ann. Chem. **107**. 232 [1858].

²⁾ Dasselbst **114**. 329 [1860].

³⁾ Dasselbst **137**. 129 [1865].

⁴⁾ Zeitschr. f. Chem. **1867**. 39. Dieses Buch, Abhandl. **3**. S. 20.

2 Sauerstoffatome ersetzt sind, daß jedes der letzteren durch eine Valenz mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, während sie durch ihre beiden übrigen Verwandtschaftseinheiten untereinander verbunden sind, wie es folgende Formel ausdrückt:



Vergleicht man mit derselben die danebenstehende Formel des Hydrochinons, so sieht man sogleich, wie sich der Übergang der beiden Körper ineinander sehr einfach erklärt. Reduzierende Mittel reißen die beiden Sauerstoffatome des Chinons auseinander, und dadurch, daß sich an jedes derselben 1 Atom Wasserstoff anlagert, entsteht Hydrochinon. Durch oxydierende Mittel wird aus diesem Chinon regeneriert, indem die beiden Wasserstoffe der Hydroxyle weggenommen werden und die Sauerstoffatome sich wieder miteinander verbinden. Nach der älteren Ansicht ist dagegen der Übergang von Chinon in Hydrochinon schwer verständlich, da bei der Reduktion eines Körpers, der Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthält, für jedes derartige Sauerstoffatom, wie beim Übergang von Aceton in Isopropylalkohol, immer 2 Wasserstoffatome hinzutreten und man also die Bildung eines Körpers $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ hätte erwarten müssen.

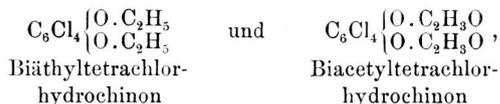
Eine weitere Stütze für meine Ansicht habe ich in dem Verhalten des Phosphorchlorids gegen Tetrachlorchinon aufgefunden. Denkt man sich in letzterem die beiden Sauerstoffatome durch Chlor ersetzt,



so sieht man, daß meiner Formel nach zwei von den vier an Stelle von Sauerstoff getretenen Chloratomen ohne jeden Zusammenhang mit dem übrigen Atomkomplex sind, sich daher loslösen müssen. Die Reaktion verläuft in der Tat so, man erhält Hexachlorbenzol und freies Chlor und nicht die Verbindung C_6Cl_8 .

Als fernerer Beweis führe ich das Verhalten der äthylirten und acetylierten Hydrochinone an, die, wie unten ausführlich mitgeteilt wird, aus den Hydrochinonen durch Vertretung der Hydroxylwasserstoffe durch Äthyl und Acetyl entstehen.

Aus dem Tetrachlorhydrochinon erhält man auf diese Art folgende Verbindungen:

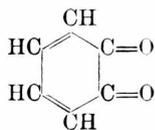


aus denen in Übereinstimmung mit meiner Ansicht sich nur dann ein chinonartiger Körper bildet, wenn das Äthyl und das Acetyl hinweggenommen werden. Oxydierende Mittel, wie Eisenchlorid, salpetersaures Silber, kalte rauchende Salpetersäure, die mit Leichtigkeit aus Hydrochinon Chinon bilden, verändern diese Verbindung nicht; nur bei Anwendungen sehr heftig oxydierender Substanzen wird Tetrachlorchinon erzeugt, indem die Äthyl- und Acetylgruppe vorher zerstört werden.

Aus den angeführten Tatsachen folgt, daß meine Ansicht besser das Verhalten des Chinons erklärt, als die Annahme, der Sauerstoff sei in ihm ganz an Kohlenstoff gebunden. Ich halte es aber trotzdem für notwendig, noch etwas näher auf die letztere Anschauungsweise einzugehen, um von vornherein den Einwand zu widerlegen, daß ich keine Rücksicht auf einen speziellen Fall genommen hätte, welcher imstande ist, dieselbe in Einklang mit dem chemischen Verhalten des Chinons zu bringen.

Will man die Ansicht, im Chinon sei der Sauerstoff mit beiden Valenzen mit Kohlenstoff vereinigt, auf die Konstitution des Benzols, die Kekulé aufgestellt hat, zurückführen, so ergeben sich zwei Möglichkeiten: entweder das Chinon ist, wie Kekulé es früher annahm, ein Derivat der offenen Kette, oder man hat es den sogenannten Additionsprodukten anzureihen. Die erste Annahme, der die schon oben gegebene Formel entspricht, ist durch die vorhergehende Betrachtung vollständig widerlegt; die zweite dagegen ist der spezielle Fall, auf den ich hier näher eingehen will.

Betrachtet man das Chinon als Additionsprodukt, so hat es folgende Zusammensetzung:



Es leitet sich alsdann von demselben Kohlenwasserstoff C_6H_8 ab, wie das Benzolbichlorid $C_6H_6Cl_2$ und die Hydrophthalsäure $C_6H_6(CO_2H)_2$, da in diesen auch, wie ich in der folgenden Abhandlung ausführlich entwickeln werde, einmal die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Benzolkerns in eine einfache übergegangen ist. Für diese Anschauung kann man anführen, daß sie das Verhalten des Chinons, mit Berücksichtigung der Eigenschaften der Additionsprodukte, zu erklären imstande ist. Der Übergang von Chinon in Hydrochinon läßt sich dem Verhalten der Chinasäure, $C_6H_7(CO_2H)$, und des Benzolhexachlorids, $C_6H_6Cl_6$, gegen Jodwasserstoff an die Seite stellen, da hierbei durch dieses Reduktionsmittel weniger gesättigte Verbindungen, nämlich Benzoesäure und Benzol entstehen. Das Verhalten des Chinons gegen Fünffach-Chlorphosphor kann man aus dem Bestreben der Additionsprodukte, sich in Körper vom Benzoltypus zu verwandeln, erklären und sich auf die Entstehung von Benzoylchlorid durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrophthalsäure berufen.

Diese Erklärungen sind aber weniger einfach und klar wie diejenigen, welche sich aus der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} >$ ergeben, und daher halte ich schon aus diesem Grunde die Annahme, das Chinon sei ein Additionsprodukt, für wenig wahrscheinlich. Berücksichtigt man aber ferner, daß alle aromatischen Additionsprodukte sich leicht wieder in Verbindungen vom Benzoltypus verwandeln und weniger beständig sind wie diese, so ergibt sich ihre völlige Unhaltbarkeit. Denn die Chinone zeigen gerade die entgegengesetzte Eigenschaft, sie sind viel stabiler als die Hydrochinone, von denen einige, wie die Hydrochloranilsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft wieder in die entsprechenden Chinone verwandelt werden.

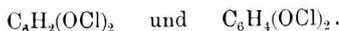
Die Ansicht, daß im Chinon der Sauerstoff ganz mit Kohlenstoff verbunden ist, glaube ich nun vollständig widerlegt zu haben, und wende mich daher jetzt zur Beurteilung einer anderen Anschauungsweise über die Konstitution desselben.

Malin gab in einer Arbeit über Rufigallussäure¹⁾ folgende Formeln:

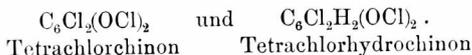
¹⁾ Ann. Chem. 141. 349 [1866].



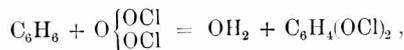
Carius¹⁾ betrachtet das Bichlorchinon und das Bichlorhydrochinon als:



Beide Ansichten stimmen darin überein, daß sie das Chinon als die Bioxyverbindung eines Kohlenwasserstoffs C_6H_4 ansehen, und führen für die vierfach-gechlorten Verbindungen zu den Formeln:



Es genügt, auf die Eigenschaften des Tetrachlorhydrochinons hinzuweisen, um die Unrichtigkeit derselben darzutun. Wie schon erwähnt, ist es mir gelungen, an Stelle der beiden Wasserstoffatome im Tetrachlorhydrochinon Äthyl und Acetyl einzuführen; durch Jodwasserstoff werden diese Radikale wieder herausgenommen. Das Tetrachlorhydrochinon ist daher unzweifelhaft Bioxytetrachlorbenzol $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ und nicht $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{H}_2(\text{OCl})_2$. Auch die Formel $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OCl})_2$ steht nicht in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Tetrachlorchinons, da die organischen Verbindungen, in denen Chlor mit Sauerstoff verbunden ist, wie im essigsäuren Chlor, $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OCl}$, sehr unbeständig sind. Malin hat für seine Formeln keine Gründe angegeben; Carius dagegen stützt sich auf die Bildung des Bichlorchinons bei Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Benzol. Er nimmt an, nach folgender Gleichung entstehe zuerst Bichlorhydrochinon:



aus dem sich dann durch Oxydation Bichlorchinon bilde. Ich stimme darin mit ihm überein, daß die Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol durch obige Gleichung auszu-
drücken ist; nur betrachte ich den so gebildeten Körper $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCl})_2$ nicht als Bichlorhydrochinon, sondern ich bin der Ansicht, daß er erst in dieses übergeht, indem die beiden Chloratome mit zwei Wasserstoffatomen ihre Plätze wechseln.

¹⁾ Ann. Chem. **141**. 321 [1866].

Das so gebildete Bichlorhydrochinon $C_6H_2Cl_2(OH)_2$ geht dann in Bichlorchinon $C_6H_2Cl_2(O_2)$ über. Einen ähnlichen Austausch innerhalb des Moleküls nehme ich auch bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Trichlorchinon an, wie ich weiter unten zeigen werde.

Im folgenden wende ich mich jetzt den experimentellen Ergebnissen meiner Arbeit zu und werde bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen zeigen, daß die Ansicht, das Chinon sei ein Benzol, in dem 2 Atome Wasserstoff durch die zweiwertige Gruppe (O_2) ersetzt sind, das Verhalten aller seiner Derivate erklärt.

I. Darstellung des Chloranils.

Das beste Material zur Darstellung des Chloranils ist jetzt unstreitig der Phenylalkohol, und zwar der krystallisierte, da bei diesem die Ausbeute besser ausfällt, wie bei unreinem, und der Preis des verbrauchten chlorsauren Kalis mehr in Betracht zu ziehen ist, als der des Phenols. Ursprünglich habe ich die von Hofmann¹⁾ gegebene Vorschrift befolgt und das chlorsaure Kali in ein Gemisch von Phenol und Salzsäure eingetragen. Da aber bei Darstellung größerer Mengen häufig Explosionen auftreten, wie dies Hofmann schon beobachtet hat, und der sich entwickelnde Geruch überaus unangenehm ist, so habe ich später folgendes Verfahren eingeschlagen, bei dem alle Explosionen vermieden werden, und sich viel weniger durch ihren heftigen Geruch belästigende Dämpfe entwickeln.

Man bringt gewöhnliche rohe Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in eine Schale und trägt ein Gemenge von 1 Tl. Phenol und 4 Tln. chlorsaurem Kali nach und nach ein, indem man die Reaktion durch gelindes Erwärmen unterstützt. Es scheiden sich hierbei sehr bald rot gefärbte Krystalle auf der Oberfläche aus. Nachdem man obiges Gemenge eingetragen hat, gibt man noch so lange chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis die rote Farbe der Krystalle in eine gelbe übergegangen ist. Man wäscht alsdann dieselben zuerst mit Wasser aus und entfernt nachher mittelst kalten Alkohols die schmierigen Beimengungen.

¹⁾ Ann. Chem. 52. 57 [1844].

Das Ausziehen mit Alkohol wird so lange fortgesetzt, bis er ungefärbt abläuft.

Die so erhaltenen gelben Krystalle sind nicht, wie man bisher annahm, reines oder nahezu reines Tetrachlorchinon, sondern bestehen aus einem Gemenge von Tetra- und Trichlorchinon. Bei den verschiedensten Darstellungen, sowohl nach der Vorschrift von Hofmann, wie nach der meinigen, war die Menge des Trichlorchinons stets eine sehr bedeutende; in der Regel betrug sie ungefähr die Hälfte der ganzen Ausbeute.

Als Beleg führe ich folgende Chlorbestimmungen des mit kaltem Alkohol vollkommen ausgewaschenen und dann einmal aus Alkohol umkrystallisierten Chloranils an.

I. 0,1568 g gaben 0,3405 AgCl. II. 0,2031 g gaben 0,4441 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_6O_2Cl_4$	$C_6HO_2Cl_3$	I.	II.
Cl	57,72	50,35	53,56	54,10

Zu demselben Resultate gelangte ich, als ich an Stelle von Phenylalkohol die Phenolsulfosäure zur Darstellung des Chloranils anwandte. Daß auch andere Chemiker ein ähnliches Gemisch unter Händen hatten, folgt aus einer Reihe von Analysen des Chloranils und Hydrochloranils, in denen der Chlorgehalt zu gering, die Kohlenstoffmenge zu hoch gefunden wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol lassen sich die beiden Gemengteile nicht trennen; ich habe sie deshalb, um sie voneinander zu scheiden, in die entsprechenden Hydrochinonverbindungen übergeführt. Das nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol erhaltene Produkt wurde zu diesem Zweck in Wasser suspendiert und dann schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit gesättigt war; nach 12—24stündigem Stehen waren die gelben Krystalle in weiße verwandelt. Kocht man das rohe Chloranil mit einer Lösung von schwefliger Säure, statt sie mit derselben bei gewöhnlicher Lufttemperatur stehen zu lassen, so erfolgt die Umwandlung zwar schneller, aber es wird mehr schweflige Säure verbraucht, und die entstehenden Krystalle sind nicht weiß oder schwach gelblich, sondern stark bräunlich gefärbt.

Nachdem die gechlorten Chinone sich vollständig in die Hydroverbindungen umgewandelt haben, was man daran erkennt, daß die gelben Krystalle völlig verschwunden sind,

kocht man die erhaltene Masse wiederholt mit Wasser aus und filtriert heiß. Aus dem Filtrat setzen sich, je nach dem Grade der Konzentration, sofort nach dem Erkalten oder nach längerer Zeit, zuweilen erst nach einigen Tagen, große Krystalle von *Trichlorhydrochinon* ab, welches, wie die weiter unten angeführten Analysen beweisen, sogleich rein erhalten wird. Will man nicht die Hydroverbindung, sondern Trichlorchinon gewinnen, so ist es unnötig, ersteres auskrystallisieren zu lassen. Man läßt in das heiße Filtrat, welches das Trichlorhydrochinon enthält, langsam, am besten durch einen Tropftrichter, rauchende Salpetersäure einfließen. Das Trichlorchinon scheidet sich in leichten gelben Krystallen an der Oberfläche aus, während Stickoxyd entweicht. Man gibt solange Salpetersäure zu, als Ausscheidung von Trichlorchinon stattfindet, filtriert dann ab und wäscht mit Wasser aus. Ich habe mich mit Vorteil bei größerer Menge an Stelle von Papierfiltern einer Glaskugel bedient, die in den Trichter hineingelegt wurde. Die Umwandlung des Trichlorhydrochinons in die Chinonverbindung kann man auch durch Kochen der Lösung mit Eisenchlorid bewirken. Hat man das Trichlorhydrochinon auskrystallisieren lassen, so gewinnt man das in der Mutterlauge zurückgebliebene am besten dadurch, daß man es in Trichlorchinon verwandelt, welches in Wasser kaum löslich ist.

Die Krystalle, von denen die Lösung des Trichlorhydrochinons abfiltriert wurde, werden wiederholt mit heißem Wasser ausgewaschen und bestehen dann der Hauptmenge nach aus *Tetrachlorhydrochinon*. Denselben haftet aber mit solcher Hartnäckigkeit Trichlorhydrochinon an, daß nach sehr häufigem Auskochen mit Wasser und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, Essigsäure, Benzol oder Petroleum stets der Chlorgehalt etwas zu niedrig ausfiel (0,5—1 Proz.). So leicht es ist, reines Trichlorhydrochinon darzustellen, so schwierig ist es, die Tetrachlorverbindung¹⁾ vollkommen rein zu erhalten. Dasselbe gilt natürlich auch von dem Tetrachlorchinon, welches man aus seiner Hydroverbindung ebenso dar-

¹⁾ Städeler fand gleichfalls bei der Analyse des Tetrachlorhydrochinons zu viel Kohlenstoff.

stellt, wie das Trichlorchinon aus dem Trichlorhydrochinon, nur mit dem Unterschied, daß man das Tetrachlorhydrochinon wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser in letzterem bloß mechanisch verteilen kann. Diese Umwandlung gelingt auch sehr gut, wenn man es mit Salzsäure übergießt und dann chloresaures Kali zugibt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. In beiden Fällen bedient man sich, wie oben, zweckmäßig eines Trichters mit einer Glaskugel statt eines Filters.

Mono- oder Bichlorchinon habe ich bisher nicht in dem aus Phenol erhaltenen Chloranil¹⁾ auffinden können; mir scheint daher die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenol in der Art zu verlaufen, daß zuerst Trichlorphenol gebildet wird, aus dem dann Trichlorchinon entsteht. Letzteres wird zum Teil weiter zu Tetrachlorchinon chloriert.

II. *Tetrachlorchinon.*

Verhalten des Tetrachlorchinons gegen Phosphorchlorid. — Erhitzt man Tetrachlorchinon und Phosphorchlorid in einem offenen Gefäß, so sublimieren beide Körper ohne aufeinander einzuwirken; erwärmt man sie dagegen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180—200°, so verschwinden die gelben Blättchen und es bildet sich Phosphoroxychlorid. Der Röhreninhalt bestand aber fast nur aus schmierigen kohligen Produkten, so daß ich auf diesem Wege zu keinem Resultat gelangte. Ich habe deshalb, um einen glatteren Verlauf der Reaktion zu bewirken, Phosphoroxychlorid beigemischt und dadurch auch vollständig diesen Zweck erreicht. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen von 1 Gewichtstl. Tetrachlorchinon, $2\frac{1}{2}$ Gewichtstln. PCl_5 und $2\frac{1}{2}$ Gewichtstln. POCl_3 auf 180—200° enthielt die Röhre lange Nadeln, die in einer gelb gefärbten Flüssigkeit ausgeschieden waren. Beim Aufblasen der Röhre entwich etwas Salzsäure und ziemlich viel Chlor, welches

¹⁾ Das Wort Chloranil werde ich im folgenden immer für das Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon gebrauchen, welches man direkt durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenol und andere aromatische Verbindungen erhält. Ich habe mich überzeugt, daß das aus Salicin entstehende Chloranil gleichfalls aus Tri-Tetrachlorchinon besteht.

letztere sich noch reichlicher beim gelinden Erwärmen entwickelte. Die Salzsäure verdankte unzweifelhaft ihre Entstehung einer geringen Beimengung von Trichlorchinon. Der flüssige Inhalt der Röhre wurde von den Krystallen durch Abtropfen getrennt, letztere zuerst mit Wasser, nachher mit verdünnter Kalilauge gewaschen und endlich durch Sublimation gereinigt. Die so erhaltenen langen farblosen Nadeln sind in Wasser unlöslich; von kaltem Alkohol werden sie schwer, leichter von siedendem und von Äther gelöst. Alkalien, Salpetersäure und Schwefelsäure greifen sie nicht an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 220—222°.

0,3050 g gaben 0,0036 H₂O und 0,2823 CO₂.

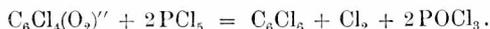
0,2043 g „ 0,6065 AgCl und 0,0072 Ag.

Diese Zahlen führen zur Formel C₆Cl₆:

	Berechnet	Gefunden
C	25,35	25,28
Cl	74,65	74,51
H	—	0,13

Eigenschaften und Analyse lassen keinen Zweifel, daß dieser Körper mit dem von Hugo Müller¹⁾ aus dem Benzol dargestellten Perchlorbenzol²⁾ identisch ist.

Die von den Krystallen abgetropfte Flüssigkeit bestand, wie eine fraktionierte Destillation bewies, aus Phosphoroxchlorid, in dem etwas Fünffach-Chlorphosphor gelöst war. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Tetrachlorchinon ist demnach Perchlorbenzol, Phosphoroxchlorid und freies Chlor entstanden, entsprechend folgender Gleichung:



Einwirkung von Chloracetyl auf Tetrachlorchinon. — Tetrachlorchinon wurde mit ungefähr dem doppelten Gewichte Chloracetyl in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt; zwischen 160 und 180° fand Einwirkung statt; die gelben Blättchen des Chloranils waren verschwunden und beim Öffnen der Röhre entwichen Ströme von Salzsäure. Nachdem ich das Erwärmen

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864. 40.

²⁾ Da das Trichlorchinon unter denselben Umständen gleichfalls Perchlorbenzol gibt, so kann man zur Darstellung des letzteren direkt das Chloranil verwenden.

so lange fortgesetzt hatte, bis sich keine gelben Krystalle mehr wahrnehmen ließen, wurde der Röhreninhalt, der fast ganz erstarrt war, zuerst mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Die zurückbleibenden glänzenden Prismen, die mit geringen Mengen verkohlter Substanz verunreinigt waren, wurden der Sublimation unterworfen.

Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 245° und stimmten in allen Eigenschaften genau mit dem weiter unten beschriebenen, aus Tetrachlorhydrochinon und Chloracetyl entstehenden *Biacetyltetrachlorhydrochinon* $C_6Cl_4(O.C_2H_3O)_2$ überein.

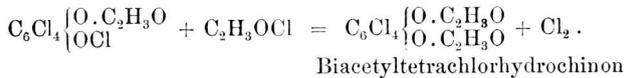
0,2720 g gaben 0,3612 CO_2 und 0,0444 H_2O .
0,2522 g „ 0,4291 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_6O_4Cl_4$	Gefunden
C	36,14	36,25
H	1,81	1,82
Cl	42,77	42,31

Die oben beschriebene Reaktion erkläre ich mir folgendermaßen. Indem das Chloracetyl auf Tetrachlorchinon wirkt, werden die beiden Sauerstoffatome in letzterem auseinander gerissen und an das eine lagert sich Acetyl, an das andere Chlor:



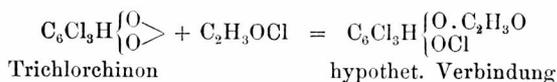
Auf diese so gebildete hypothetische Verbindung wirkt ein zweites Molekül Chloracetyl, gemäß folgender Gleichung:



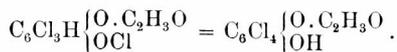
Es entsteht Biacetyltetrachlorhydrochinon, welches sich nicht weiter ändert, und freies Chlor, welches vermutlich auf überschüssiges Chloracetyl einwirkt, da nicht Chlor, sondern Salzsäure beim Öffnen der Röhre entweicht. Man könnte auch annehmen, daß das in obiger hypothetischer Verbindung mit Sauerstoff verbundene Chlor sich gegen Wasserstoff austausche, der aus dem überschüssigen Chloracetyl hergenommen würde, und daß sich als zweites Zwischenglied Monoacetyltetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4 \begin{matrix} O \cdot C_2H_3O \\ \diagup \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$, bilde, welches dann durch Chloracetyl in das erhaltene Endprodukt übergeführt wird.

Für die letztere Auffassung spricht das Verhalten des Chloracetyls gegen Trichlorchinon; hierbei entsteht nicht die Biacetylverbindung des Trichlorhydrochinons, sondern die des Tetrachlorhydrochinons.

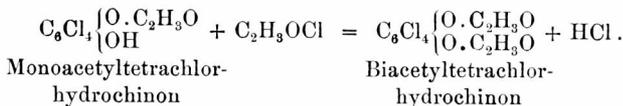
Ich erkläre mir dies in der Art, daß ich annehme, zuerst wird, wie oben, der Sauerstoff auseinander gerissen:



und der so entstandene Körper geht dadurch, daß das Chlor, welches mit Sauerstoff verbunden ist, und das dem Benzolkern angehörende Wasserstoffatom ihre Plätze tauschen, in Monoacetyltetrachlorhydrochinon über:

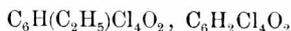


Aus diesem zweiten Zwischenprodukte entsteht dann die entsprechende Biacetylverbindung:



Eine Reaktion, die diesen beiden an die Seite zu stellen ist, wurde von Wöhler beobachtet, indem er fand, daß Salzsäure und Chinon *Monochlorhydrochinon* geben. Vermutlich entsteht auch hier als Zwischenprodukt der Körper $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OCl} \\ \text{OH} \end{array} \right\}$, aus dem sich dann durch Austausch der Plätze zwischen Chlor und Wasserstoff Monochlorhydrochinon $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right\}$ bildet. Daß auch die Entstehung von Bichlorchinon aus Benzol und chloriger Säure Folge einer ähnlichen Umlagerung ist, wurde schon in der Einleitung angeführt.

Verhalten der schwefligen Säure gegen Chloranil in alkoholischer und essigsaurer Lösung. — Hesse¹⁾ beschreibt einen Körper, den er durch Einleiten von schwefliger Säure in Alkohol, in dem Chloranil suspendiert war, erhalten hat und den er Biquadrichloräthylhydrochinon,



¹⁾ Ann. Chem. **114**. 309 [1860].

nennt. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Formel und der Umstand, daß Hesse mit rohem Chloranil gearbeitet hat, führten mich auf die Vermutung, obige Substanz sei ein Gemenge von Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon. Auch die von Hesse angeführten Eigenschaften seiner Verbindung stimmen hiermit überein.

Ich habe den Versuch wiederholt und Krystalle erhalten, auf welche die Beschreibung des Biquadrchloräthylhydrochinons genau stimmt.

0,2401 g gaben 0,5180 AgCl.

	Berechnet für			Gefunden
	$C_6Cl_4(OH)_2$	$C_6Cl_3H(OH)_2$	Hesse's Verbind.	
Cl	57,2	49,9	54,2	53,4

Daß dieser Körper aber keine bestimmte chemische Verbindung ist, daß er aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon besteht, läßt sich leicht beweisen. Kocht man ihn mit Wasser aus und filtriert heiß, so setzen sich aus dem Filtrat Krystalle ab, die bei 134° schmelzen und in allen Eigenschaften mit dem Trichlorhydrochinon übereinstimmen.

0,2799 g gaben 0,3435 CO_2 und 0,0446 H_2O .

	Berechnet für $C_6Cl_3H(OH)_2$		Gefunden
C	33,7		33,5
H	1,4		1,7

Die bei dem Auskochen mit Wasser zurückgebliebenen Krystalle unterschieden sich in nichts von dem Tetrachlorhydrochinon, welches durch eine wässrige Lösung von schwefliger Säure aus Chloranil erhalten wird. Bei der Analyse wurde der Kohlenstoff gleichfalls etwas zu hoch gefunden.

0,2352 g gaben 0,2580 CO_2 und 0,0257 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	Hesse's Verbindung
	$C_6Cl_4(OH)_2$		verlangt:
C	29,1	29,9	32,1
H	0,8	1,2	1,5

Obwohl aus diesen Angaben mit Sicherheit folgt, daß das Biquadrchloräthylhydrochinon keine bestimmte chemische Verbindung ist, sondern aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon besteht, so habe ich, um allen Zweifel darüber zu beseitigen, sowohl Trichlorchinon, wie annähernd reines Tetrachlorchinon in Alkohol suspendiert und mit schwefl-

liger Säure behandelt. Das Trichlorchinon gab Trichlorhydrochinon, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Aus dem Tetrachlorchinon erhielt ich eine Hydroverbindung, die bei einer Chlorbestimmung folgende Zahlen gab:

0,2103 g gaben 0,4733 AgCl.		
	Berechnet für $C_6Cl_4(OH)_2$	Gefunden
Cl	57,2	56,0

Sie bestand also aus Tetrachlorhydrochinon, das denselben Grad von Reinheit zeigte, wie die angewandte Chinonverbindung.

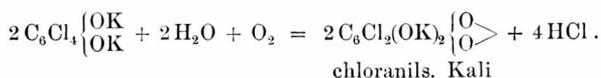
Daß der von Hesse durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Chloranil, welches in Essigsäure suspendiert war, erhaltene und von ihm mit dem Namen Biquadrichloracetylhydrochinon belegte Körper aus dem nämlichen Gemenge bestand, wie das Biquadrichloräthylhydrochinon, folgt schon aus den übereinstimmenden Eigenschaften beider Substanzen. Bei der Wiederholung des Versuchs ergab sich aus dem Verhalten der gewonnenen Krystalle, daß dies in der Tat der Fall ist. Durch kochendes Wasser ließen sie sich, wie oben, in Tri- und Tetrachlorhydrochinon trennen.

III. *Tetrachlorhydrochinon.*

Salze und Äther. — Bisher waren aus dem Hydrochinon oder einem Derivat desselben keine Verbindungen erhalten worden, in denen die beiden Hydroxylwasserstoffe durch Metalle oder organische Radikale ersetzt sind; man wußte nur, daß sie sich in Alkalien auflösen. Ich habe den Äthyläther und die Acetylverbindung dargestellt, um erstens den sicheren experimentellen Beweis zu liefern, daß die Hydrochinone auch ihrem Verhalten nach als Bioxybenzole angesehen werden müssen, und um gleichzeitig, wie schon oben geschehen, die Eigenschaften der erhaltenen Körper als Stützen für meine Formel des Chinons anzuführen.

Das *Kalialz* $C_6Cl_4(OK)_2$ bildet sich beim Auflösen von Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge; da die Substanz in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich rasch zersetzt, so habe ich sie selbst nicht in reinem Zustand erhalten können, und mich darauf beschränkt, die Richtigkeit obiger Formel durch die Analyse des aus ihr erhaltenen Äthyläthers zu beweisen.

Die wässrige Lösung des Kalisalzes, aus der durch Salzsäure wieder Tetrachlorhydrochinon gefällt wird, ist anfangs farblos und nimmt auch keine Färbung an, wenn man die Gegenwart von atmosphärischer Luft verhindert. Ist dies nicht der Fall, so wird sie sehr rasch rotbraun und nach längerem Stehen scheiden sich Krystalle von chloranilsaurem Kali aus. Am schnellsten geht diese Umwandlung vor sich, wenn man die Flüssigkeit in einer flachen Schale erwärmt. Aus dem Gesagten folgt nun offenbar, daß der Sauerstoff der Luft wesentlich bei diesem Vorgang ist, und man daher durch folgende Gleichung die Bildung von chloranilsaurem Kali ausdrücken kann:



Tetrachlorhydrochinonbiäthyläther, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{Bmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$. — Tetrachlorhydrochinon wurde mit 2 Mol. KHO, etwas mehr wie 2 Mol. Jodäthyl und einer dem letzten nahezu gleichen Gewichtsmenge Alkohol 2—3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die zugeschmolzene Röhre neben Krystallen von Jodkalium lange Nadeln einer organischen Verbindung. Auf dem Wasserbade wurde das überschüssige Jodäthyl und der Alkohol verdampft, dann mit Wasser das Jodkalium entfernt und die zurückbleibende Masse aus warmem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln ausschied. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, reichlich in kochendem Alkohol und Äther, weniger in kaltem Alkohol. Sie sublimieren unzersetzt und schmelzen bei 112°.

0,2962 g gaben 0,4327 CO₂ und 0,0037 H₂O.

0,2238 g „ 0,4135 AgCl.

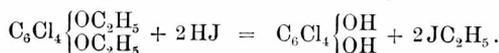
	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Cl ₄	Gefunden
C	39,5	39,8
H	3,3	3,5
Cl	46,7	45,8

Aus den Analysen ersieht man, daß auch der Äther noch eine chlorärmere Verbindung beigemischt enthält, von der ihn das Umkrystallisieren aus Alkohol nicht befreit hat, gerade wie es beim Tetrachlorhydrochinon selbst der Fall ist. Der

beobachtete Schmelzpunkt kann daher nicht als der des ganz reinen Tetrachlorhydrochinonbiäthyläthers gelten, welcher vermutlich erst etwas höher schmilzt.

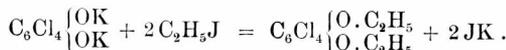
Die erhaltene Verbindung ist sehr beständig, sie wird von kochender Kalilauge nicht verändert; kalte rauchende Salpetersäure löst sie auf ohne sie zu oxydieren, und durch Wasser läßt sie sich aus dieser Lösung wieder ausfällen.

Mit Jodwasserstoff auf 130—140° erhitzt erhält man wieder Tetrachlorhydrochinon und Jodäthyl:



Es kann daher, wie ich es schon in der Einleitung ausgesprochen habe, keinem Zweifel unterliegen, daß das Tetrachlorhydrochinon als Tetrachlorbioxybenzol anzusehen ist.

Aus dem Kalisalz bildet sich der Äthyläther nach folgender Gleichung:



Es ist das erste Beispiel, welches zeigt, daß auch in den Bioxyverbindungen der aromatischen Reihe die Wasserstoffatome der Hydroxyle sich durch Äthyl ersetzen lassen.

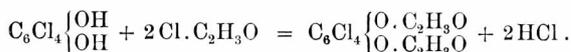
Biacetyltetrachlorhydrochinon, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{Bmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{Bmatrix}$. — Chloracetyl wirkt schon in der Kälte auf Tetrachlorhydrochinon und es entweicht dabei Salzsäure in Strömen. Um die Reaktion zu vollenden habe ich das Gemenge von Tetrachlorhydrochinon und einem Überschuß von Chloracetyl mit aufsteigendem Kühlrohre so lange erhitzt, bis die Einwirkung aufhörte. Das überschüssige Chloracetyl wurde abdestilliert, die zurückbleibenden Krystalle zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und durch Sublimation gereinigt. Man erhält lange farblose glänzende Nadeln, die bei 245° schmelzen, sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol und Äther, etwas reichlicher in siedendem Alkohol lösen.

0,2415 g gaben 0,3229 CO₂ und 0,0439 H₂O.

0,1495 g „ 0,2555 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₄ Cl ₄	Gefunden
C	36,14	36,45
H	1,81	1,99
Cl	42,77	42,32

Der Körper ist also Biacetyltetrachlorhydrochinon und hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



Er läßt sich ohne Zersetzung sublimieren und wird von kochender konzentrierter Kalilauge nur sehr langsam angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst ihn schon in der Kälte und auf Zusatz von Wasser fällt er unverändert wieder aus. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure wird er dagegen in Tetrachlorchinon übergeführt, indem die Acetylgruppen zerstört werden.

Daß man diese Verbindung auch durch Einwirkung von Chloracetyl auf Tetrachlorchinon erhält, habe ich schon oben angeführt.

Verhalten des Tetrachlorhydrochinons gegen Phosphorchlorid.— Erhitzt man ein Gemenge von Tetrachlorhydrochinon mit 2 Mol. Phosphorchlorid, so entweicht Salzsäure, es destilliert dann Phosphoroxychlorid und zuletzt sublimieren Krystalle, die, nachdem sie durch Waschen mit Wasser und Sublimieren gereinigt waren, in allen Eigenschaften mit dem Perchlorbenzol übereinstimmten, sich also nach folgender Gleichung gebildet hatten:



Die Verwirklichung dieser Reaktion füllt eine Lücke in unserer Kenntnis der aromatischen Bioxyverbindungen aus, da bisher kein Beispiel bekannt war, welches zeigte, daß sich in denselben durch Phosphorchlorid Chlor an die Stelle der Hydroxyle einführen läßt.

IV. Trichlorchinon.

Das zu meinen Versuchen verwandte Trichlorchinon habe ich nach der oben beschriebenen Methode aus Chloranil gewonnen und, wie folgende Analysen beweisen, sofort rein erhalten.

I.	0,3364 g	gaben	0,4190 CO ₂	und	0,0194 H ₂ O.
II.	0,1998 g	„	0,2490 CO ₂	„	0,0135 H ₂ O.
III.	0,1605 g	„	0,3267 AgCl.		
IV.	0,1501 g	„	0,3042 AgCl.		

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_6HO_2Cl_3$	I.	II.	III.	IV.
C	34,04	33,98	34,05	—	—
H	0,48	0,64	0,75	—	—
Cl	50,35	—	—	50,22	50,14

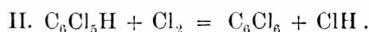
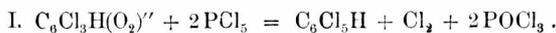
Den Schmelzpunkt fand ich bei 164—166°, also ziemlich gut übereinstimmend mit der Beobachtung Städeler's (160°).¹⁾ In bezug auf die sonstigen physikalischen Eigenschaften kann ich die Angaben, die Städeler für das von ihm aus Chinasäure erhaltene Trichlorchinon gemacht hat, durchweg bestätigen; da dasselbe auch bei den Trichlorhydrochinonen der Fall ist, so unterliegt es keinem Zweifel, daß das Trichlorchinon aus Phenol mit dem aus Chinasäure identisch ist.

Verhalten des Trichlorchinons gegen Phosphorchlorid. — Läßt man Phosphorchlorid auf Trichlorchinon einwirken, so beobachtet man, wie beim Tetrachlorchinon, daß beide Körper nicht aufeinander reagieren, wenn man sie in einem offenen Gefäße erwärmt. Schmilzt man sie aber mit einer Beimengung von Phosphoroxychlorid in einer Röhre ein und erhitzt auf 180 bis 200°, so verschwinden die gelben Blättchen und an ihre Stelle treten lange farblose Nadeln; beim Öffnen der Röhre entweicht Salzsäure in großer Menge. Die Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und, nachdem mit verdünnter Natronlauge etwas unverändertes Trichlorchinon fortgenommen war, durch Sublimation gereinigt. Der Schmelzpunkt, den ich bei 220° fand, und die übrigen Eigenschaften bewiesen ihre Identität mit Perchlorbenzol.

0,1802 g gaben 0,5420 AgCl.

	Berechnet für C_6Cl_6	Gefunden
Cl	74,6	74,4

Da aus Tetrachlorchinon und Phosphorchlorid neben dem Perchlorbenzol freies Chlor entsteht, so verläuft hier offenbar die Reaktion in der Art, daß zuerst Pentachlorbenzol und freies Chlor auftritt, aus denen sich Perchlorbenzol und Salzsäure bilden, entsprechend folgenden beiden Gleichungen:



¹⁾ Ann. Chem. 69. 318 [1849].

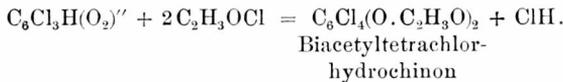
Einwirkung von Chloracetyl auf Trichlorchinon. — Um das Verhalten des Chloracetyls gegen Trichlorchinon zu studieren, verfuhr ich genau nach dem Verfahren, welches ich bei dem Tetrachlorchinon beschrieben habe. Beim Öffnen der Röhre entwich Salzsäure und in derselben befanden sich neben bräunlich gefärbten Zersetzungsprodukten farblose Krystalle, die, nachdem sie wie oben gereinigt waren, bei 240—245° schmolzen und auch in den übrigen Eigenschaften mit dem *Biacetyltetrachlorhydrochinon* übereinstimmten.

0,2584 g gaben 0,3460 CO₂ und 0,0461 H₂O.

Diese Zahlen führen zur Formel C₆Cl₄(O.C₂H₃O)₂:

	Berechnet	Gefunden
C	36,14	36,51
H	1,81	1,98

Wie ich mir die Bildung dieses Körpers erkläre, habe ich gleichfalls schon oben beim Tetrachlorchinon auseinandergesetzt; ich gebe daher im folgenden die Entstehungsgleichung, ohne auf die hypothetischen Zwischenglieder Rücksicht zu nehmen:



Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon. — Trichlorchinon wird, wie Städeler schon angegeben, durch verdünnte Kalilauge zuerst grün gefärbt und löst sich dann mit rotbrauner Farbe auf. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich sehr bald rote Nadeln ab, die Städeler nicht weiter untersucht hat. Nachdem ich nach obiger Methode das Trichlorchinon in reichlicher Menge erhalten hatte, wiederholte ich den Versuch und fand gegen Erwarten, daß sich aus Trichlorchinon Chloranilsäure, C₆Cl₂(O₂)(OH)₂, also dasselbe Produkt wie aus Tetrachlorchinon bildet, ein Umstand, der jedenfalls mit daran schuld ist, daß die Gegenwart von Trichlorchinon im Chloranil nicht früher beobachtet wurde. Um ganz sicher zu gehen, daß die Chloranilsäure nicht einer zufälligen Beimengung von Tetrachlorchinon ihre Entstehung verdanke, habe ich den Versuch öfters mit vollkommen reinem Trichlorchinon wiederholt und immer reichlich chloranilsaures Kali erhalten.

Das bei 100° getrocknete Kalisalz gab folgende Zahlen:

0,2565 g gaben 0,2228 CO₂ und 0,0163 H₂O.

0,2011 g „ 0,1914 AgCl.

Die Formel C₆Cl₂(O₂)(OK)₂ + H₂O verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	23,77	23,69
H	0,67	0,71
Cl	23,43	23,56

Mit Salzsäure wurde aus dem Kalisalz, welches auch in den Eigenschaften in nichts von dem chloranilsauren Kali abwich, eine Säure erhalten, die genau aussah wie Chloranilsäure und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

I. 0,2826 g gaben 0,3587 CO₂ und 0,0268 H₂O.

II. 0,2973 g „ 0,4056 AgCl.

III. 0,1287 g „ 0,1732 AgCl.

	Berechnet für C ₂ H ₂ O ₄ Cl ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	34,44	34,60	—	—
H	0,96	1,05	—	—
Cl	33,97	—	33,79	33,70

Die durch Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon gebildete Verbindung ist mithin zweifellos chloranilsaures Kali, das nach folgender Gleichung entsteht:



Die neben dem chloranilsauren Kali entstehende amorphe braune Substanz ist vermutlich als Produkt der Reduktion eines Teils des Trichlorchinons anzusehen.

V. Trichlorhydrochinon.

Bei der oben beschriebenen Darstellung des Trichlorhydrochinons aus Chloranil erhält man dasselbe in großen glänzenden prismatischen Krystallen, die an der Luft rasch trübe werden und ihren Glanz verlieren. Waren die Krystalle nicht farblos, wie es meist der Fall ist, sondern etwas bräunlich, so verschwindet diese Färbung bei dem Trübewerden. Sie lösen sich wenig in kaltem, sehr reichlich in heißem Wasser, indem sie vorher zu einem Öl schmelzen. Hierbei bilden sich häufig übersättigte Lösungen, die tagelang stehen können, ehe

Ausscheidung beginnt und das Trichlorhydrochinon in den oben beschriebenen Krystallen anschießt. Man kann lange und heftig mit einem Glasstabe rühren, ohne den übersättigten Zustand aufzuheben, bis endlich die ganze Masse plötzlich zu einem Brei feiner weißer Nadeln erstarrt. Bei langem Stehen an der Luft nehmen die wässerigen Lösungen eine bräunliche Färbung an, die offenbar durch die Bildung von etwas Hexachlorchinhydron entsteht, da sie sich durch schweflige Säure wieder entfernen läßt. In Alkohol und Äther ist das Trichlorhydrochinon sehr leicht löslich. Den Schmelzpunkt fand ich bei 134° , Städeler bei etwas über 130° . Bei den verschiedensten Darstellungen habe ich immer genau denselben Schmelzpunkt beobachtet, der sich auch durch Umkrystallisieren oder Sublimation des Trichlorhydrochinons nicht änderte. Ich hebe diesen Umstand hervor, da die Bildung von Chloranilsäure aus Trichlorchinon auf die Vermutung führen könnte, letzteres sei ein Gemenge von gleichen Molekülen Bi- und Tetrachlorchinon, und ich führe deshalb noch besonders an, daß sowohl das Trichlorchinon wie seine Hydroverbindung in jeder Beziehung den Charakter von homogenen Substanzen besitzen.

I.	0,2346 g	gaben	0,2896	CO ₂	und	0,0327	H ₂ O.
II.	0,2801 g	„	0,3449	CO ₂	„	0,0425	H ₂ O.
III.	0,1829 g	„	0,2262	CO ₂	„	0,0258	H ₂ O.
IV.	0,2031 g	„	0,4022	AgCl	und	0,0063	Ag.
V.	0,2117 g	„	0,4195	AgCl	„	0,0058	Ag.
VI.	0,2187 g	„	0,4338	AgCl	„	0,0066	Ag.

	Berechnet für	Gefunden					
	C ₆ H ₃ O ₂ Cl ₃	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	33,72	33,65	33,63	33,74	—	—	—
H	1,40	1,55	1,67	1,56	—	—	—
Cl	49,88	—	—	—	49,97	49,88	49,72

Oxydierende Mittel führen das Trichlorhydrochinon leicht in Trichlorchinon über; zuweilen bildet sich hierbei, wenn man die Umwandlung in der Kälte mit einer zur vollständigen Oxydation ungenügenden Menge Salpetersäure vornimmt, *Hexachlorchinhydron*, $C_6Cl_3H \begin{Bmatrix} O & \text{---} & O \\ | & & | \\ OH & & OH \end{Bmatrix} C_6Cl_3H$, welches sich in Form von langen schwarzen Nadeln ausscheidet. Es gelang mir nicht, dasselbe frei von diesen beiden Körpern darzustellen.

Städeler vermutete, daß die rotbraune Flüssigkeit, die beim Kochen von Trichlorchinon mit einer ungenügenden Menge schwefliger Säure entsteht, Hexachlorchinhydron sei; ich glaube aber, daß dieselbe nur aus braungefärbtem Trichlorhydrochinon bestanden hat, und daß die oben beschriebenen Nadeln als Hexachlorchinhydron anzusehen sind.

Metallverbindungen und Äther des Trichlorhydrochinons. — Trichlorhydrochinon löst sich mit Leichtigkeit in Kali- oder Natronlauge auf und bei Luftabschluß erhält man farblose Lösungen, aus denen sich durch Säuren wieder Trichlorhydrochinon ausscheiden läßt. An der Luft tritt aber bald Färbung ein, die Lösungen werden rotbraun, und zwar besonders rasch beim Erwärmen. Häufig beobachtet man eine grüne Übergangsfarbe, die bei längerem Kochen verschwindet. Beim Stehen der Lösung scheiden sich sehr bald Nadeln von chloranilsaurem Kali ab, gerade wie beim Tetrachlorhydrochinon.

Daß das zuerst gebildete *Kalisalz* die Formel $C_6Cl_3H \begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$ hat, geht daraus hervor, daß, wenn man Trichlorhydrochinon mit Jodäthyl und Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt und die erhaltene Substanz durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Destillation reinigt, man den

Biäthyläther des Trichlorhydrochinons, $C_6Cl_3H \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$, erhält.

Aus Alkohol umkrystallisiert scheidet er sich in langen Nadeln aus, schmilzt bei $68,5^{\circ}$ und gleicht in seinen übrigen Eigenschaften und in seinem Verhalten vollkommen dem Biäthyläther des Tetrachlorhydrochinons.

0,2108 g gaben 0,3422 CO_2 und 0,0793 H_2O .
0,2650 g „ 0,4248 $AgCl$.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl_3$	Gefunden
C	39,51	39,65
H	4,08	4,18
Cl	44,52	44,27

Bleisalz des Trichlorhydrochinons. — Auf Zusatz von essigsaurem Blei zu einer Lösung von Trichlorhydrochinon fällt ein farbloser Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst und sich an der Luft in feuchtem Zustande bräunlich färbt.

0,4560 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,6822 $PbSO_4$.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6Cl_3H\left\{\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\right\}Pb$:

	Berechnet für $C_6HO_2Cl_3Pb$	Gefunden
Pb	49,5	50,1

Biacetyltrichlorhydrochinon, $C_6Cl_3H\left\{\begin{smallmatrix} O \cdot C_2H_3O \\ O \cdot C_2H_3O \end{smallmatrix}\right\}$. — Man erhält dasselbe wie die entsprechende Tetrachlorhydrochinonverbindung, von der sie sich durch eine etwas größere Löslichkeit in Alkohol und Äther unterscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 153°. Es sublimiert unverändert in langen farblosen Nadeln.

0,2362 g gaben 0,3490 CO_2 und 0,0519 H_2O .
0,1670 g „ 0,2414 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_7O_4Cl_3$	Gefunden
C	40,34	40,22
H	2,35	2,45
Cl	35,80	35,79

Was das chemische Verhalten dieser Verbindung betrifft, so stimmt es gleichfalls mit dem des Biacetyltetrachlorhydrochinons überein.

Verhalten des Trichlorhydrochinons gegen Phosphorchlorid. — Erwärmt man Trichlorhydrochinon mit 2 Mol. Phosphorchlorid, so destilliert erst bei ziemlich hoher Temperatur Phosphoroxchlorid und dann sublimieren Nadeln einer organischen Verbindung. Letztere besteht nicht, wie man es hätte erwarten können, aus reinem Pentachlorbenzol, sondern aus einem Gemenge dieses Körpers mit Perchlorbenzol, welches sich jedenfalls durch die chlorierende Wirkung von einem Teil des Phosphorchlorids bildet. Durch Destillation habe ich diese Körper nicht so vollständig voneinander trennen können, um ganz scharfe Schmelzpunktsbestimmungen zu machen. Aus folgenden Analysen und aus den Schmelzpunkten, die ich von unter 100° an bis zu 220° beobachtet habe, folgt aber mit hinreichender Sicherheit, daß die erhaltene Substanz aus einem Gemenge von Penta- und Hexachlorbenzol besteht.

I.	0,1690 g Substanz, die bei 90—100° schmolz,	gaben 0,4821 AgCl.
II.	0,2160 g „ „ „ 130—150° „ „	0,6258 AgCl.
III.	0,2600 g „ „ „ 200—210° „ „	0,7766 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden		
	C_6Cl_5H	C_6Cl_6	I.	II.	III.
Cl	70,8	74,7	71,1	71,4	73,9

Pentachlorbenzol schmilzt nach Jungfleisch bei 74^0 und Perchlorbenzol bei 220^0 .

Verhalten des Trichlorhydrochinons gegen nascierenden Wasserstoff. — Es ist mir nicht gelungen, das Chlor im Trichlorhydrochinon durch Wasserstoff zu ersetzen und so zum Hydrochinon zu gelangen. Selbst nach sehr lange fortgesetztem Behandeln mit Natriumamalgam in saurer Lösung, sowohl in der Hitze wie der Kälte, bestand die Hauptmenge noch aus Trichlorhydrochinon; nur eine geringe Menge eines chlorärmeren Hydrochinons hätte sich bei tagelanger Einwirkung gebildet. Das aus demselben erhaltene gechlorte Chinon gab bei einer Chlorbestimmung Zahlen, die annähernd mit Dichlorchinon stimmen:

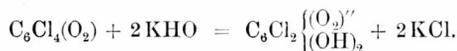
0,1630 g gaben 0,2702 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6H_2O_2Cl_2$	$C_6HO_2Cl_3$	
Cl	40,1	50,4	41,1

Auch andere Reduktionsmittel waren von keinem besseren Erfolg.

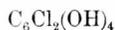
VI. Chloranilsäure, $C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \end{array} \right.$.

Erdmann verdanken wir die interessante Beobachtung, daß zwei der im Tetrachlorchinon enthaltenen Chloratome bei Einwirkung von Alkalien gegen Hydroxyl ausgetauscht werden und Chloranilsäure entsteht:



Auf die Tatsache, daß sich hierbei mit Leichtigkeit zwei im Benzolkern befindliche Chloratome herausnehmen lassen, was bei anderen aromatischen Verbindungen im allgemeinen nicht der Fall ist, werde ich unten näher eingehen, und ich beschränke mich deshalb im folgenden darauf, nachzuweisen, daß obige Formel der Chloranilsäure, welche aus deren Bildungsweise hergeleitet ist, auch durch das chemische Verhalten derselben bestätigt wird. Ihr zuzufolge ist die Chloranilsäure

Bichlorbioxychinon, und muß sich daher, wie alle Chinone, in das entsprechende Derivat des Hydrochinons überführen lassen. Dies ist auch in der Tat der Fall; man erhält aus ihr durch Reduktionsmittel die von Koch entdeckte Hydrochloranilsäure $C_6Cl_2H_4O_4$, welche, wenn meine Ansicht richtig ist, als *Bichlor-tetroxybenzol*



anzusehen ist.

Um den Beweis zu liefern, daß sie diese Zusammensetzung hat, habe ich Chloracetyl auf sie einwirken lassen und gefunden, daß, wie ich es erwartete, alle vier Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt werden können und man *Bichlor-tetraacetoxybenzol*¹⁾



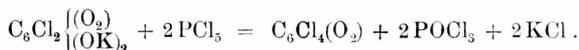
erhält. Hierdurch ist also mit Sicherheit nachgewiesen, daß obige Formeln für Chloranilsäure und Hydrochloranilsäure richtig sind, und wir in letzterer das erste Tetraoxysubstitutionsprodukt der aromatischen Reihe besitzen, zu dem wir auf einem sehr eigentümlichen Wege vom Phenol ausgehend durch das Tetrachlorchinon und die Chloranilsäure hindurch gelangen.

Darstellung der Chloranilsäure. — Da ich oben nachgewiesen habe, daß durch Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon gleichfalls Chloranilsäure gebildet wird, so kann man zur Darstellung derselben direkt das Chloranil verwenden. Letzteres wird mit Alkohol befeuchtet in verdünnte kalte Kalilauge eingetragen, bis sich nichts mehr davon löst. Ich habe eine Kalilauge angewandt, die auf 1 Tl. festes Kalihydrat 25 Tle. Wasser enthielt, und gefunden, daß es unvorteilhaft ist, eine konzentriertere Lauge zu nehmen oder sie zu erwärmen. Aus der rotgefärbten Flüssigkeit schieden sich bald Krystalle von chloranilsaurem Kali aus. Das noch in der Mutterlauge enthaltene Salz gewinnt man am besten, indem man die Flüssigkeit auf ein Drittel oder ein Viertel des Volums eindampft und Kalilauge in großem Überschuß zu der erkalteten Flüssigkeit setzt, da das chloranilsaure Kali in einer stark alkalischen Lösung viel weniger löslich ist, wie in reinem Wasser.

¹⁾ In Übereinstimmung mit dem Namen Methoxyl für $(O \cdot CH_3)$, bezeichne ich mit *Acetoxy* die Gruppe $(O \cdot C_2H_3O)$, die man als Hydroxyl ansehen kann, in dem der Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.

Aus dem Kalisalz erhält man, wie bekannt, die Chloranilsäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure.

Verhalten der Chloranilsäure gegen Phosphorchlorid. — Ich kann die Angaben von Koch, daß beim Erhitzen eines Gemenges von chloranilsaurem Kali mit Phosphorchlorid Tetrachlorchinon gebildet wird, bestätigen. Der Prozeß verläuft nach folgender Gleichung:



Erhitzt man die Chloranilsäure mit 4—5 Mol. Phosphorchlorid und einer Beimengung von Phosphoroxychlorid in einer zugeschmolzenen Röhre, so erhält man direkt Perchlorbenzol, welches aus dem als Zwischenprodukt sich bildenden Tetrachlorchinon entsteht.

VII. *Bichlortetroxybenzol, Hydrochloranilsäure, C₆Cl₂(OH)₄.*

Koch, von dem, wie schon oben angeführt, diese Säure zuerst dargestellt worden ist, hat dieselbe nur in seiner Inauguraldissertation (Marburg 1865) beschrieben. Da infolge hiervon diese interessante Substanz weder in einer chemischen Zeitschrift noch im Jahresbericht angeführt ist, so teile ich im folgenden die Beobachtungen Kochs mit und werde bei denselben angeben, inwieweit ich sie bestätigen kann.

Koch hat gefunden, daß nach drei verschiedenen Methoden der Darstellung die Chloranilsäure sich in Hydrochloranilsäure überführen läßt. Man behandelt erstens eine konzentrierte Lösung von Chloranilsäure mit Natriumamalgam, wobei man die Flüssigkeit durch Salzsäure immer schwach sauer erhält, bis die rote Färbung vollständig verschwunden ist. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisiert nach einiger Zeit die Hydro-säure aus, die man mit kaltem Wasser abwäscht, zwischen Fließpapier rasch auspreßt und unter einer Luftpumpenglocke über Schwefelsäure trocknet. Rascher gelingt die Umwandlung durch Zinn und Salzsäure. Am zweckmäßigsten scheint mir aber die dritte Methode zu sein. Man erhitzt Chloranilsäure mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°. Nach einigen Stunden ist die Umwandlung erfolgt, was man daran erkennt,

daß der Röhreninhalt farblos geworden ist oder nur eine schwach gelbliche Färbung besitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der Inhalt durch das Ausscheiden langer farbloser Nadeln, die man abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser wäscht, auspreßt und unter einer Luftpumpenglocke trocknet. Es ist nötig, diese Manipulationen rasch auszuführen, da die Säure in feuchtem Zustand sehr unbeständig ist. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Abdampfen im Kohlensäurestrom oder im luftleeren Raum noch etwas Hydrochloranilsäure gewinnen.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2301 g gaben 0,2862 CO₂ und 0,0476 H₂O.
0,2145 g „ 0,2899 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₆ H ₄ O ₄ Cl ₂	Graebe	Koch	
C	34,12	33,91	33,80	34,10
H	1,89	2,30	2,25	2,17
Cl	33,64	33,40	33,70	—

Die Hydrochloranilsäure ist in reinem Zustand ein in farblosen Nadeln krystallisierender Körper. Vollkommen trocken hält sie sich unverändert; sowie sie aber etwa feucht dem atmosphärischen Sauerstoff ausgesetzt ist, färbt sie sich zuerst schwarz und geht dann wieder in Chloranilsäure über; noch rascher wird dies durch oxydierende Substanzen bewirkt. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, Alkohol, Äther und verdünnter Essigsäure, weniger in kaltem Wasser, ist geruchlos, besitzt einen brennenden Geschmack und färbt blaues Lackmuspapier schwach rot. In Alkalien löst sie sich anfangs farblos, die Flüssigkeit wird aber an der Luft bald rot und nach und nach setzen sich Krystalle von chloranilsauren Salzen ab. Eine Lösung von salpetersaurem Silber reduziert sie augenblicklich.

Daß die Hydrochloranilsäure als Bichlortetraoxybenzol aufzufassen ist, habe ich schon durch den Hinweis auf das Verhalten derselben gegen Chloracetyl bewiesen; ich lasse jetzt hier die experimentellen Angaben darüber folgen.

Bichloracetoxylbenzol, Tetraacetylhydrochloranilsäure, C₆Cl₂(O.C₂H₃O)₄. — Chloracetyl wirkt schon in der Kälte auf Hydrochloranilsäure ein. Um aber den Eintritt von viermal Acetyl sicher zu bewirken, habe ich das Gemenge beider Körper

einige Zeit in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt, dann das überschüssige Chloracetyl im Wasserbade verjagt, die gebildeten Krystalle mit Wasser gewaschen und nachher aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Nadeln lösen sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Äther, leichter in siedendem Alkohol. Sie sublimieren unzersetzt in langen Nadeln und schmelzen bei 235° .

0,2502 g gaben 0,4082 CO_2 und 0,0743 H_2O .

0,2578 g „ 0,2013 AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_2$	Gefunden
C	44,30	44,48
H	3,17	3,28
Cl	18,73	18,56

Das Bichloracetoxybenzol ist sehr beständig, wird von schwach oxydierenden Mitteln nicht angegriffen; auch Kalilauge verändert es in der Kälte nicht. Kochende Kalilauge zersetzt es langsam in chloranilsaures und essigsäures Kali.

Das Verhalten der Hydrochloranilsäure gegen Phosphorchlorid hat Koch untersucht und gefunden, daß nach folgender Gleichung:



eine Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ entsteht, die er Hydrochloranilsäurechlorid nennt und die mit dem Tetrachlorhydrochinon nicht identisch ist, da sie sich leicht in Wasser löst. Dieselbe ist daher offenbar als das Tetrachlorsubstitutionsprodukt von Brenzcatechin oder Resorcin anzusehen und wird aus dem Bichlortetraoxybenzol gebildet durch Vertretung der dem Hydrochinon entsprechenden Hydroxyle durch Chlor. Über das Verhalten derselben gibt Koch nur an, daß sie durch Kali- und Natronlauge wieder in Chloranilsäure verwandelt wird.

Ich bin augenblicklich mit der weiteren Untersuchung dieser Substanz beschäftigt und werde in einer folgenden Abhandlung auf dieselbe zurückkommen.

VIII. *Tetrachlortetraoxychinhydron,*



Bei der Reduktion der Chloranilsäure durch schweflige Säure erhält man häufig, wenn das Erwärmen nicht lange

genug fortgesetzt worden ist, oder die Menge der schwefligen Säure ungenügend war, um die Chloranilsäure vollständig in Hydrochloranilsäure zu verwandeln, schwarze feine Nadeln. Durch Oxydationsmittel werden sie in Chloranilsäure, bei weiterer Einwirkung von schwefliger Säure dagegen in Hydrochloranilsäure verwandelt. Sie entstehen auch bei der Oxydation der letzteren durch den atmosphärischen Sauerstoff. Diese Verbindung gehört also offenbar in die Reihe des grünen Hydrochinons (Chinhydron) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} O & \text{---} & O \\ | & & | \\ OH & & HO \end{Bmatrix} C_6H_4$ und ist als Tetrachlortetraoxychinhydron zu bezeichnen.

Die hier für das Chinhydron aufgestellte rationelle Formel ergibt sich unmittelbar aus der des Chinons und des Hydrochinons. Sie erklärt vollkommen die Bildung desselben aus Chinon bei ungenügender Reduktion und aus Hydrochinon bei unvollständiger Oxydation.

IX. *Bildung von Sulfosäuren aus Tetrachlorchinon.*

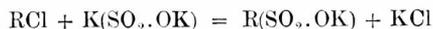
Hesse hat die interessante Beobachtung gemacht, daß durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Tetrachlorchinon die Kalisalze zweier Sulfosäuren, die Bichlorhydrochinonbisulfosäure und der Thiochronsäure entstehen. Es ist dies das erste Beispiel, daß eine Sulfosäure direkt aus schwefliger Säure gebildet wird, eine Tatsache, die man bisher nicht gebührend beachtet hat. Für die Aufklärung der Frage nach den Beziehungen der Sulfosäuren zu schwefliger Säure ist diese Reaktion von außerordentlicher Wichtigkeit, da sie imstande ist dieselbe völlig zu beantworten. Ich habe deshalb Versuche angestellt, um sie zu verallgemeinern, und gefunden, daß durch Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Kali die Äthansulfosäure¹⁾ $C_2H_5(SO_3H)$ entsteht. Auch aus Äthylenbromid

¹⁾ Da die Sulfosäure $C_2H_5(SO_3H)$ bald als äthylschweflige Säure, bald als Äthylschwefelsäure bezeichnen wird, was sehr leicht zu Verwechslungen Veranlassung gibt, so halte ich es für zweckmäßig, die Namen der Sulfosäuren der Fettreihe nach demselben Prinzip zu bilden, welches man fast allgemein bei der Benennung der aromatischen Sulfosäuren befolgt. In Übereinstimmung mit den Namen Benzolsulfosäure und Benzolbisulfosäure für $C_6H_5(SO_3H)$ und $C_6H_4(SO_3H)_2$ erhalten alsdann die Säuren $C_2H_5(SO_3H)$ und $C_2H_4(SO_3H)_2$ die Bezeichnungen Äthansulfosäure und Äthanbisulfosäure.

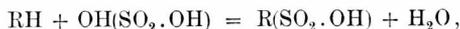
erhält man unter denselben Umständen eine Sulfosäure, die vermutlich die Äthanbisulfosäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ ist, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Ich werde hierüber in einer besonderen Abhandlung berichten.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich nun offenbar, daß die Sulfosäuren als Derivate des Hydrats der schwefligen Säure angesehen werden müssen, in dem ein Wasserstoffatom durch ein organisches Radikal vertreten ist. Warlitz¹⁾ hat aber vor kurzem gefunden, daß noch ein zweites Derivat der schwefligen Säure von derselben Zusammensetzung, aber ganz anderen Eigenschaften existiert. In dem Hydrat der schwefligen Säure müssen daher die beiden Wasserstoffatome ungleichwertig sein. Es ist dies auch schon früher zuweilen angenommen worden; obige Reaktion liefert aber erst einen bestimmten experimentellen Beweis dafür. Da es nun die Eigenschaften der Sulfosäuren sehr wahrscheinlich machen, daß in denselben, wie es Kolbe²⁾ schon vor längerer Zeit ausgesprochen hat, der Kohlenstoff mit dem Schwefel zusammenhängt, so führt dies weiter zur Ansicht, daß in dem Hydrat der schwefligen Säure das den Sulfosäuren entsprechende Wasserstoffatom mit dem Schwefel verbunden ist, und die schweflige Säure die Formel $H(SO_2.OH)$ hat, also gewissermaßen der Ameisensäure an die Seite gestellt werden kann. Daß dieses Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden kann, ist durchaus nicht auffallend, da der Wasserstoff im Schwefelwasserstoff dieselbe Eigenschaft hat.

Folgende Gleichung entspricht allgemein der Bildung von Sulfosäuren aus schwefligsaurem Kali und Chlorüren oder Jodüren (R bedeute ein beliebiges organischen Radikal):



Vergleicht man hiermit die Entstehung der Sulfosäuren aus Kohlenwasserstoffen und Schwefelsäure:



so folgt offenbar, daß in der Schwefelsäure dieselbe Gruppe ($SO_2.OH$) anzunehmen ist, wie in der schwefligen Säure, und also die Formeln:

¹⁾ Ann. Chem. **143**. 72 [1867].

²⁾ Lehrbuch Bd. II, S. 746.

$H(SO_2.OH)$, Hydrat der schwefligen Säure und
 $OH(SO_2.OH)$, Schwefelsäure,

die Beziehungen derselben zueinander ausdrücken. Man kann daher jetzt die häufig diskutierte Streitfrage, ob sich die Sulfosäuren von der schwefligen Säure oder der Schwefelsäure herleiten, dahin entscheiden, daß man sie mit demselben Recht sowohl als schweflige Säuren, in der das mit dem Schwefel verbundene Wasserstoffatom durch organische Radikale ersetzt ist, wie als Schwefelsäuren betrachten kann, in der das entsprechende Hydroxyl durch dasselbe Radikal vertreten ist.

Dem Äther von Warlitz kommt, dieser Ansicht nach, folgende Formel: $H(SO_2.OC_2H_5)$ zu, die auch dessen völlig verschiedenes Verhalten von dem der Sulfosäuren erklärt.

Auf die Konstitution der Gruppe $(SO_2.OH)$ gehe ich hier nicht ein, da es die bis jetzt bekannten Tatsachen nicht gestattet, zu entscheiden, welche Valenz der Schwefel in derselben hat.

X. *Bichlorhydrochinonbisulfosäure*, $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ | \\ Cl_2 \\ | \\ (SO_3H)_2 \end{matrix}$.

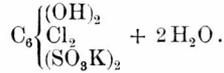
Das Kalisalz dieser Säure bildet sich, wie Hesse fand, beim Eintragen von Tetrachlorchinon in eine erwärmte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali, und zwar am reichlichsten, wenn man eine verdünnte Lösung anwendet. Hesse gab der in diesem Kalisalz enthaltenen Säure die Formel $C_6H_4O_7Cl_2S_2$ und betrachtete sie als Bisulfobichlorsalicylsäure, Greiff¹⁾ nahm dagegen, gestützt auf seine Analysen, die Formel $C_6H_4O_8Cl_2S_2$ an, der zufolge sie Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist.

Obwohl für die Ansicht von Greiff außer den Analysen auch die Bildungsweise spricht, so hielt ich es doch für zweckmäßig, das Kalisalz noch einmal zu analysieren, da Hesse Zahlen fand, die gut auf seine Formel passen.

1,1526 g	verloren bei 110—120°	0,0930	H ₂ O.
1,6740 g	„ „	110—120°	0,1350 H ₂ O.
0,4170 g	des trockenen Salzes	gaben	0,1738 SO ₄ K ₂ .
0,3078 g	„ „	„ „	0,1276 SO ₄ K ₂ .
0,2869 g	„ „	„ „	0,1840 CO ₂ und 0,0182 H ₂ O.
0,3101 g	„ „	„ „	0,214 AgCl.

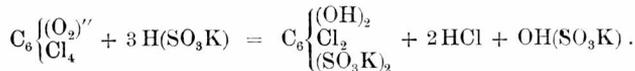
¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1863. 340.

Diese Zahlen führen zur Greiff'schen Formel:

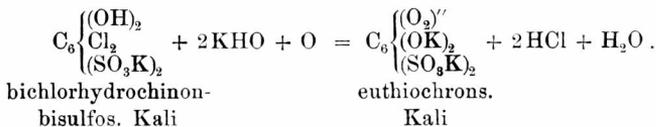


	Berechnet für $C_6H_2O_8S_2Cl_2K_2$	Gefunden	Berechnet für Hesses Formel
C	17,35	17,48	18,0
H	0,48	0,70	0,5
Cl	17,11	17,07	17,8
K	18,80	18,72	19,6
	$C_6H_2O_8S_2Cl_2K_2 + H_2O$		
H_2O	7,98	8,06	8,47

Das bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali bildet sich aus dem Tetrachlorchinon durch Vertretung zweier Chloratome durch die Gruppe (SO_3K) und durch gleichzeitige Reduktion der Chinonsauerstoffe zu Hydroxylen:



Die Eigenschaften des Kalisalzes sind von Hesse und Greiff hinreichend ausführlich beschrieben worden; ich brauche daher nicht näher auf dieselben einzugehen, und kann sofort den von Greiff beobachteten Übergang des bichlorhydrochinonbisulfosauren Kalis in euthiochronsäures Kali besprechen. Nach Greiff beruht dieser Vorgang auf einer Vertretung der beiden Chloratome durch Hydroxyl, indem nach ihm die Euthiochronsäure die Formel $C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$ hat. Wie ich aber unten nachweisen werde, ist dieselbe ein Derivat des Chinons und folgendermaßen $C_6 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$ zusammengesetzt. Es werden daher nicht bloß die beiden Chloratome der Bichlorhydrochinonbisulfosäure durch Hydroxyl vertreten, sondern es findet gleichzeitig eine Oxydation statt, die durch den Sauerstoff der Luft veranlaßt wird, wie bei der Bildung von Chloranilsäure aus Tetrachlorhydrochinon:



IX. *Thiochronsäure*, $C_6 \begin{cases} OH \\ O(SO_3H) \\ (SO_3H)_4 \end{cases}$.

Hesse¹⁾ hat das thiochronsäure Kalium durch Eintragen von Chloranil in eine konzentrierte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali dargestellt; in derselben Weise verfuhr später Greiff.²⁾ Es ist aber zweckmäßiger, neutrales schwefligsaures Kali zu verwenden, indem bei Anwendung des letzteren die immer gleichzeitig entstehende Bichlorhydrochinonbisulfosäure in geringerer Menge gebildet wird als bei der des sauren Salzes. Tetrachlorchinon wurde in schwach erwärmte konzentrierte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali eingetragen, bis sich nichts mehr davon löste. Nach dem Erkalten hatten sich gelbe Krystalle von thiochronsäurem Kali und weiße von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali ausgeschieden; dieselben wurden zuerst mechanisch durch Schlämmen getrennt, was recht gut gelingt, da das gelbe Salz viel schwerer als das weiße ist. Das thiochronsäure Kali wurde dann aus Wasser umkrystallisiert und nachher zur Entfernung der letzten Mengen von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali so lange mit Alkohol ausgekocht, als derselbe noch etwas löste, was an der blauen Färbung, die dem weißen Salz durch Eisenchlorid erteilt wird, leicht zu erkennen ist. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser wurde das Salz dann der Analyse unterworfen.

1,8754 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 130—140° 0,1310 H₂O; bei weiterem Erhitzen bis auf 160° trat kein Gewichtsverlust ein.

Die übrigen Bestimmungen beziehen sich auf wasserfreies Salz.

0,2870 g gaben 0,1068 CO₂. 0,2567 g gaben 0,0951 CO₂ und 0,0097 H₂O. 0,4164 g gaben 0,1585 CO₂ und 0,0137 H₂O. 0,4218 g gaben 0,1518 CO₂ und 0,0189 H₂O. 0,8354 g gaben 0,5034 SO₄K₂. 0,6005 g gaben 0,3668 SO₄K₂. 0,2386 g gaben 0,1450 SO₄K₂. 0,3705 g gaben 0,6128 SO₄Ba.

	Gefunden					Greiff fand		Hesse fand	
C	10,15	10,45	10,38	10,29	10,22	10,29	10,10	10,6	10,2
H	—	0,41	0,37	0,49	0,43	0,67	0,51	1,0	0,7
K	27,01	27,36	27,34	—	—	26,89	—	27,2	27,5
S	22,46	—	—	—	—	—	—	23,4	—
H ₂ O	7,0	—	—	—	—	—	—	7,1*)	—

*) Mittel aus vier Bestimmungen.

¹⁾ Ann. Chem. **114**. 313 [1860].

²⁾ Zeitschr. f. Chem. **1863**. 344.

Diese Zahlen führen für das bei 130° getrocknete Salz zur Formel



mit der sie besser stimmen als mit der von Greiff, welcher 2 Atome Wasserstoff mehr annahm.

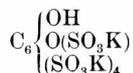
	Berechnet für		Gefunden im Mittel	
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_{18}\text{S}_5\text{K}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_{18}\text{S}_5\text{K}_5$	Greiff	Graebe
C	10,03	10,00	10,15	10,25
H	0,41	0,70	0,64	0,42
S	22,28	22,22	—	22,46
K	27,16	27,08	26,89	27,24

Das lufttrockene Salz enthält außer dem einen Molekül Krystallwasser, welches bei 130° nicht fortgeht, noch 3 Mol. Krystallwasser, welche 7,08% entsprechen, eine Zahl, die genau mit der oben gefundenen übereinstimmt.

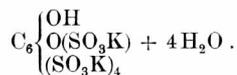
Bei der Bildung des thiochronsäuren Kalis werden im Tetrachlorchinon alle vier Chloratome durch die Gruppe (SO_3K) ersetzt und zu dem so entstandenen Körper $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ (\text{SO}_3\text{K})_4 \end{smallmatrix}\right.$ addiert sich noch 1 Mol. saures schwefligsaures Kali:



Man kann diese Verbindung entweder als ein Additionsprodukt auffassen und annehmen, es habe sich 1 Atom Wasserstoff und die Gruppe (SO_3K) zum Benzolkern hinzuaddiert, oder derselben folgende Formel



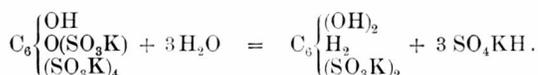
beilegen, welche ausdrückt, daß durch den Hinzutritt von saurem schwefligsaurem Kali die Chinonsauerstoffe getrennt werden, indem sich an den einen Wasserstoff anlagert und der andere sich mit der Gruppe (SO_3K) verbindet. Letztere Ansicht halte ich für am wahrscheinlichsten, da die Sauerstoffatome im Chinon sich leicht trennen, Additionsprodukte der aromatischen Reihe sich aber im allgemeinen ziemlich schwierig bilden. Das lufttrockene thiochronsäure Kali hat alsdann die Formel:



Die Thiochronsäure ist gleichzeitig eine Tetrasulfosäure und ein saurer Äther der Schwefelsäure.

Ich habe versucht andere Salze der Thiochronsäure darzustellen; es ist mir aber nicht gelungen, gut charakterisierte Verbindungen zu erhalten. Fällt man die Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium, so entsteht ein gelber Niederschlag, der unter kochendem Wasser schmilzt und sich dabei nach und nach zersetzt. Die durch essigsaures Blei hervorgebrachte Fällung besteht aus einem basischen Salz von hohem Bleigehalt und ist daher zur Feststellung einer Formel nicht geeignet.

Verhalten des thiochronsäuren Kalis. — Erhitzt man thiochronsäures Kali mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130—140°, so verschwinden die gelben Krystalle und an ihre Stelle treten weiße Säulen, die, wie die weiter unten angeführten Analysen beweisen, aus hydrochinonbisulfosaurem Kali bestehen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Daß sich hierbei saures schwefelsaures Kali bildet, ergibt sich aus den Eigenschaften des durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen anorganischen Salzes.

Die Reaktion verläuft mithin so, daß drei Gruppen (SO_3K) , unter denen sich die mit dem Sauerstoff verbundene befindet, durch Wasserstoff ersetzt werden.

Ich habe vergeblich nach Reagentien gesucht, mit deren Hilfe sich bloß der mit Sauerstoff verbundene Schwefelsäurerest (SO_3K) durch Wasserstoff ersetzen ließe, um die Verbindung $C_6 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{SO}_3\text{K})_4 \end{matrix}$ zu erhalten; es wurden aber immer die drei Schwefelsäurereste gleichzeitig aus dem thiochronsäuren Kali herausgenommen.

Kocht man eine wässrige Lösung desselben mit Salzsäure, so verschwindet die gelbe Farbe; bei weiterem Eindampfen erhält man hydrochinonbisulfosaures Kali. Die Gegenwart von Salzsäure bewirkt hierbei, daß die durch obige Gleichung ausgedrückte Zersetzung sich schon bei 100° verwirklicht, während sie beim Erwärmen des thiochronsäuren

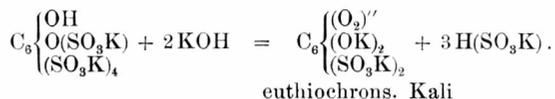
Kalis mit Wasser erst bei 130—140° eintritt. Es findet hier also ganz dasselbe statt, wie ich es für das Zerfallen der aromatischen Oxyssäuren¹⁾ in Oxybenzole und Kohlensäure nachgewiesen, da z. B. die Salicylsäure mit Wasser erhitzt erst bei 220°, mit Salzsäure erwärmt dagegen schon bei 140—150° in Phenol und Kohlensäure sich spaltet.

Reduzierende Substanzen, die man in saurer oder neutraler Lösung einwirken läßt, führen das thiochronsaurer Kali ebenfalls in hydrochinonbisulfosaures Kali über. Ich habe dieses Salz bei Anwendung von Natriumamalgam und Salzsäure, ferner beim Kochen des thiochronsaurer Kalis mit Zinkstaub erhalten. Durch folgende Gleichung kann man diese Reaktion ausdrücken:



Das hydrochinonbisulfosaure Kali hatte sich ferner auch gebildet, als ich das noch Krystallwasser enthaltende thiochronsaurer Kali rasch auf 200° erwärmte.

Durch Alkalien erhält man, wie Hesse zuerst fand, aus dem thiochronsaurer Kali euthiochronsaurer Salze, indem gleichzeitig schwefligsaures Kali gebildet wird, entsprechend folgender Gleichung:



Hierbei regenerieren sich aus dem thiochronsaurer Kali die Chinonsauerstoffe, indem der mit dem einen verbundene Wasserstoff und die Gruppe SO₃K, welche mit dem anderen zusammenhängt, sich als saures schwefligsaures Kali abspalten. Durch Einwirkung des Kalihydrats werden dann noch zwei Schwefelsäurereste durch Hydroxyl ersetzt. Es entspricht dies der kürzlich von Kekulé, Wurtz und Dusard aufgefundenen Bildung von Phenol durch Schmelzen der Benzolsulfosäure, C₆H₅(SO₃H), mit Kalihydrat. Bei der Thiochronsäure gelingt nur der Austausch der Gruppe (SO₃H) gegen Hydroxyl schon durch sehr verdünnte, schwach erwärmte Lösungen von Alkalien.

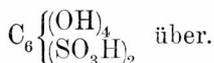
¹⁾ Ann. Chem. **139**. 143 [1867].

Daß bei derselben diese Reaktion so viel leichter eintritt wie bei der Benzolsulfosäure, stimmt mit dem Verhalten der Chinone vollkommen überein, da bei diesen stets viel leichter doppelter Austausch zu bewerkstelligen ist, wie bei den übrigen aromatischen Verbindungen.



Die Bildung der euthiochronsäuren Salze durch Einwirkung von Alkalien auf Thiochronsäure und Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist schon erwähnt und durch Gleichungen verdeutlicht worden. Ich wende mich jetzt zur Rechtfertigung der hier angenommenen Formel, die von den früher aufgestellten abweicht. Hesse, der die Euthiochronsäure entdeckt hat, betrachtete sie als $C_5H_4O_8S_2$; Greiff dagegen, der darauf hinwies, daß die Annahme von nur 5 Atomen Kohlenstoff unwahrscheinlich sei, gab die Formel $C_6H_6O_{10}S_2$. Dieselbe unterscheidet sich von der meinigen durch die Mehrannahme von zwei Wasserstoffatomen. Die folgenden Analysen sprechen aber durchweg für meine Ansicht, die auch durch die von Greiff gefundenen Zahlen unterstützt wird, da derselbe immer zu wenig Wasserstoff fand. Ferner beweist das Verhalten der Euthiochronsäure die Richtigkeit der Formel $C_6 \begin{cases} (O_2)'' \\ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{cases} .$

Wie es dieselbe ausdrückt, ist die Euthiochronsäure als Bioxychinonbisulfosäure anzusehen; sie muß sich daher wie alle Chinone reduzieren lassen und in das entsprechende Hydrochinon übergehen. Reduzierende Mittel führen sie in der Tat in die weiter unten beschriebene Tetraoxybenzolbisulfosäure



Mehrere Versuche, die Euthiochronsäure aus ihrem Bleisalz darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate; beim Eindampfen bei gelinder Wärme trat Zersetzung ein. Bessere Resultate erhielt ich bei Anwendung des Barytsalzes, welches ich mit der genau zur Bildung von schwefelsaurem Baryt erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte. Die erhaltene gelbe Lösung wurde erst auf dem Wasserbade eingedampft, dann über Schwefelsäure stehen gelassen. Die

Euthiochronsäure krystallisierte in langen gelben Nadeln aus, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen und an feuchter Luft zerfließen.

Euthiochronsäures Kalium. — Dieses Salz wird, wie bekannt, durch Kochen von thiochronsäurem oder bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali mit Kalilauge dargestellt. In der Regel erhielt ich es, wie Hesse, in mikroskopischen Krystallen, doch scheidet es sich zuweilen in ziemlich großen Prismen aus.

0,8572 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0325 H₂O. 0,3340 g verloren 0,0133 H₂O. 0,2648 g verloren 0,0100 H₂O. 0,2190 g des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,1620 SO₄K₂. 0,2534 g gaben 0,1904 SO₄K₂. 0,2801 g gaben 0,1573 CO₂ und 0,0153 H₂O.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6 \begin{Bmatrix} O_2 \\ (OK)_2 \\ (SO_3K)_2 \end{Bmatrix} + 2 H_2O$. Von dem Krystallwasser wird noch bei 160—170° 1 Mol. zurückgehalten.

	Berechnet für	Gefunden		Greiff's Formel
	$C_6H_2O_{11}S_2K_4$			$C_6H_4O_{11}S_2K_4$
	$C_6 \begin{Bmatrix} O_2 \\ (OK)_2 \\ (SO_3K)_2 \end{Bmatrix} + H_2O$			$C_6 \begin{Bmatrix} (OH)_2 \\ (OK)_2 \\ (SO_3K)_2 \end{Bmatrix} + H_2O$
C	15,29	15,30	—	15,23
H	0,42	0,61	—	0,85
K	33,30	33,10	33,4	33,19
	$C_6H_2O_{11}S_2K_4 + H_2O$			
H ₂ O	3,69	3,81	3,79	3,80

Euthiochronsäures Natron habe ich, wie Greiff, durch Kochen von thiochronsäurem und biochlorhydrochinonbisulfosaurem Kali mit Natronlauge dargestellt.

0,2640 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1711 CO₂ und 0,0147 H₂O. 0,2003 g gaben 0,1401 SO₄Na.

	Berechnet für	Gefunden		Greiff's Formel
	$C_6H_2O_{11}Na_4S_2$	Greiff	Graebe	$C_6H_4O_{11}Na_4S_2$
C	17,73	17,70	17,68	17,64
H	0,48	0,73	0,62	0,98
Na	22,66	22,78	22,59	22,55
S	15,78	16,60	—	15,68

Euthiochronsäures Barium, $C_6 \begin{Bmatrix} O_2 \\ O \\ O \end{Bmatrix} Ba + 4 H_2O$. — Dieses Salz habe ich, wie Hesse, durch Fällen von euthiochro-

saurem Kalium mit Chlorbarium erhalten; in bezug auf die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften habe ich nur hinzuzufügen, daß der anfangs amorphe ockergelbe Niederschlag bei mehrstündigem Stehen krystallinisch wird, und man mit bloßem Auge erkennen kann, daß sich längliche Prismen gebildet haben. Bei 130° hält es, wie Greiff und Hesse fanden, noch 3 Mol. Krystallwasser zurück; ich habe es deshalb bei 170° so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war, und dann das so erhaltene, völlig von dem Krystallwasser befreite Salz analysiert.

1,1082 g lufttrockener Substanz verloren bei 170° 0,1420, entsprechend 12,82% H₂O. 0,2838 g des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,2297 BaSO₄. 0,3105 g gaben 0,1304 CO₂ und 0,0053 H₂O. 0,3261 g gaben 0,1487 CO₂ und 0,0052 H₂O. 0,2420 g gaben 0,1974 BaSO₄.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6 \begin{cases} O_2 \\ (O_2, Ba) \\ (SO_3)_2 Ba \end{cases}$.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ S ₂ Ba ₂	Gefunden		Formel von Greiff C ₆ H ₂ O ₁₀ S ₂ Ba ₂
C	12,63	12,56	12,46	12,59
H	0,00	0,18	0,16	0,35
Ba	48,07	47,6	48,08	47,91
	C ₆ H ₁₀ S ₂ Ba ₂ + 4 H ₂ O			
H ₂ O	12,78	12,82		

Auch der von Greiff für das bei 130° getrocknete Salz gefundene Wasserstoffgehalt stimmt besser mit meiner als mit seiner eigenen Formel:

	Ber. für Greiffs Formel C ₆ H ₂ O ₁₀ S ₂ Ba ₂ + 3 H ₂ O	Ber. für Graebes Formel C ₆ O ₁₀ S ₂ Ba ₂ + 3 H ₂ O	Gefunden Greiff
C	11,50	11,53	11,06
H	1,27	0,96	1,18
Ba	43,76	43,91	43,58
S	10,22	10,26	10,92

Euthiochroonsaures Silber, $C_6 \begin{cases} O_2 \\ (OAg)_2 \\ (SO_3Ag)_2 \end{cases}$. — Bei einer größeren

Zahl von Silberbestimmungen habe ich den Silbergehalt immer etwas zu gering gefunden. Es scheint daher, daß beim Fällen des Kalisalzes durch salpetersaures Silber nicht alles Kalium

durch Silber ersetzt wird; qualitativ ließ sich auch nach lange fortgesetztem Auswaschen noch Kalium nachweisen. Aus folgender Verbrennung folgt aber unzweifelhaft, daß das Silbersalz keinen Wasserstoff enthält, und dies ist für meine Formel der Euthiochronsäure beweisend. Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht.

0,2601 g gaben 0,1885 AgCl und 0,0073 Ag.
 0,2830 g „ 0,2105 „
 0,4260 g „ 0,3157 „
 0,3227 g „ 0,1233 CO₂ und 0,054 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₆ O ₁₀ S ₂ Ag ₄	C ₆ O ₁₀ S ₂ KAg ₃	Graebe	Hesse
C	9,9	10,9	10,4	—
H	0,0	0,0	0,1	—
Ag	59,3	49,0	57,2	56,1 55,9 56,5

XIII. *Tetraoxybenzobisulfosäure*, $C_6\left\{\begin{matrix} (OH)_4 \\ (SO_3H)_2 \end{matrix}\right.$,
Hydroeuthiochronsäure.

Tetraoxybenzobisulfosaures Kali, $C_6\left\{\begin{matrix} (OH)_4 \\ (SO_3K)_2 \end{matrix}\right. + H_2O$. —

Euthiochronsäures Kali wird mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis die Lösung vollständig farblos ist; dann wird filtriert und die Flüssigkeit eingengt, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen. Nach dem Erkalten erhält man das tetraoxybenzobisulfosaure Kali in schönen farblosen Säulen, die sich in der salzsauren Lösung von Zinnchlorür farblos erhalten, aber in reinem Wasser sofort gelbrot färben. Man muß sie möglichst rasch auswaschen, auspressen und unter eine luftleere Glocke bringen. In ganz trockenem Zustande ist das Salz beständig, bei Gegenwart von Wasser dagegen oxydiert es sich rasch. Es ist in heißem Wasser sehr löslich, kaltes Wasser löst es weniger reichlich. Die Lösungen werden an der Luft rasch rot, noch schneller nehmen sie diese Färbung durch Oxydationsmittel an. Sie reduzieren salpetersaures Silber augenblicklich; aus salpetersaurem Quecksilberoxydul wird beim Kochen Quecksilber ausgeschieden. Eisenchlorid bringt eine dunkel-braunrote Färbung hervor. Setzt man Alkalien zu, so scheiden sich

an der Luft euthiochronsaurer Salze aus. — Bei 130—140° verliert das Salz sein Krystallwasser.

0,6244 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0553 H₂O. 0,2830 g der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,1989 CO₂ und 0,0292 H₂O. 0,2712 g gaben 0,1232 SO₄K₂.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6\left\{\begin{matrix} (OH)_4 \\ (SO_3K)_2 \end{matrix}\right. + 2H_2O:$

	Berechnet für C ₆ H ₄ O ₁₀ S ₂ K ₂	Gefunden
C	19,03	19,15
H	1,06	1,14
K	20,71	20,3
	C ₆ H ₄ O ₁₀ S ₂ K ₂ + 2H ₂ O	
H ₂ O	8,64	8,85

Wie schon erwähnt, oxydiert die atmosphärische Luft das tetraoxybenzolbisulfosaure Kali in alkalischer Lösung rasch zu euthiochronsaurer Salzen. Läßt man auf dasselbe ein Oxydationsmittel in neutraler oder saurer Lösung einwirken, so nimmt die Lösung eine rotgelbe Färbung an und aus derselben setzen sich schöne mennigrote Nadeln ab. Zur Darstellung dieses Salzes habe ich die Lösung von tetraoxybenzolbisulfosäurem Kali kurze Zeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gekocht, abfiltriert und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Ausbeute war keine sehr gute, und ich konnte deshalb die Natur der roten Nadeln bis jetzt noch nicht ganz sicher feststellen; doch beabsichtige ich, in einer späteren Mitteilung hierauf zurückzukommen.

Tetraoxybenzolbisulfosaures Natron, $C_6\left\{\begin{matrix} (OH)_4 \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix}\right. + 2H_2O$, wurde aus dem euthiochronsaurer Natron durch Zinn und Salzsäure in derselben Art dargestellt, wie oben beim Kalisalz beschrieben. Aus der heißen Lösung schied es sich beim Erkalten in Säulen aus, die in heißem Wasser sich sehr leicht, weniger in kaltem lösen. Es verhält sich gegen den Sauerstoff der Luft, gegen salpetersaures Silber usw. gerade so wie das tetraoxybenzolbisulfosaure Kali.

0,5730 g lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,0508 H₂O.

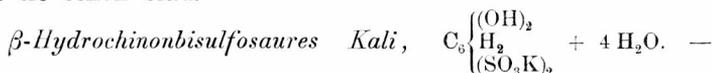
0,3977 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1650 SO₄Na₂.

0,2540 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1914 CO₂ und 0,0320 H₂O.

	Berechnet für $C_6H_4O_{10}S_2Na_2$	Gefunden
C	20,8	20,6
H	1,1	1,1
Na	13,3	13,7

XIV. β -Hydrochinonbisulfosäure, $C_6 \begin{cases} (OH)_2 \\ H_2 \\ (SO_3H)_2 \end{cases}$.

Wie oben angegeben, erhält man das Kalisalz dieser Säure bei Einwirkung sehr verschiedenartiger Reagentien auf thiochronsäures Kali. Um die freie Säure darzustellen, habe ich das hydrochinonbisulfosaure Kali mit basisch-essigsäurem Blei gefällt, den weißen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Sirupkonsistenz eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen, bis die Säure vollständig erstarrt war. Sie besteht aus gut ausgebildeten harten dicken Tafeln, die an der Luft rasch zerfließen, sich leicht in Alkohol, kaum in Äther lösen. Sie reagiert stark sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Eisenchlorid färbt sie schön blau.



Von den verschiedenen oben angeführten Bildungsweisen eignet sich das Erhitzen von thiochronsäurem Kali mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140—150° am besten zur Darstellung dieses Kalisalzes. Man muß die Röhre so lange erwärmen, bis alle gelben Krystalle verschwunden sind; dann reinigt man die ausgeschiedene weiße Masse durch Umkrystallisieren aus Wasser. Beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung scheidet sich das hydrochinonbisulfosaure Kali in glänzenden, durch schiefe Endflächen abgestumpften Säulen aus, die bei langsamem Krystallisieren leicht zolllang erhalten werden können. Zuweilen haben die Krystalle durch Vorherrschen zweier Säulenflächen einen tafelförmigen Habitus. Über Schwefelsäure verwittern sie und verlieren, wenn man sie lange genug stehen läßt, alles Krystallwasser.

1,0004 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,1688 H₂O. 1,0296 g verloren 0,2050 H₂O. 0,2906 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,2196 CO₂ und 0,0322 H₂O. 0,2529 g gaben 0,1269 SO₄K₂. 0,2220 g gaben 0,2340 SO₄Ba.

	Berechnet für $C_6H_4O_8S_2K_2$	Gefunden
C	20,79	20,60
H	1,16	1,23
S	22,63	22,55
K	18,48	18,74
	$C_6H_4O_8S_2K_2 + 4H_2O$	
H ₂ O	17,2	16,9 16,6

Das hydrochinonbisulfosaure Kali ist in heißem Wasser sehr löslich, kaltes Wasser löst es viel weniger. Die Lösungen reagieren neutral; sie nehmen durch Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung an, die beim Erwärmen in eine braune übergeht. Chlorbarium und Chlorcalcium erzeugen keine Fällungen, essigsäures Blei bringt einen weißen Niederschlag hervor, der in Wasser unlöslich, in Essigsäure leicht löslich ist. Salpetersaures Silber fällt sie nicht, wird aber beim Kochen reduziert. Quecksilberchlorid, welches ebenfalls keinen Niederschlag erzeugt, wird in Quecksilberchlorür übergeführt. Aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul scheidet sich beim Erwärmen mit dem Kalisalz Quecksilber aus. In Alkohol ist das hydrochinonbisulfosaure Kali unlöslich.

β-Hydrochinonbisulfosaures Calcium, aus der freien Säure und kohlensaurem Kalk dargestellt, ist eine in Wasser außerordentlich leicht lösliche Verbindung, die aus der bis zur Sirupkonsistenz eingedampften Lösung sich in Tafeln ausscheidet.

Hesse hat durch Behandeln von Chinasäure mit Schwefelsäure eine Hydrochinonbisulfosäure erhalten, die mit der aus Thiochronsäure entstehenden nicht identisch ist, wie sich aus einem Vergleich der Eigenschaften ergibt. Die erste dieser beiden isomeren Säuren konnte Hesse nicht krystallisiert erhalten, während meine Säure leicht in Tafeln zu gewinnen ist. Das Kalisalz der Hesseschen Säure verliert erst bei 150° das Krystallwasser, das der anderen schon im Exsiccator über Schwefelsäure. Das Kalksalz der zuerst genannten Sulfosäure entsteht durch Fällen des Kalisalzes mit Chlorcalcium und ist in kaltem Wasser wenig löslich; das der zweiten kann auf diesem Wege nicht erhalten werden, da es auch von kaltem Wasser sehr reichlich gelöst wird.

Zur Unterscheidung der beiden Sulfosäuren schlage ich vor, die von Hesse erhaltene Säure *α*-Hydrochinonbisulfosäure,

die von mir dargestellte dagegen β -Hydrochinonbisulfosäure zu nennen. Die Ursache dieser Isomerie ist in einer relativ verschiedenen Stellung der Schwefelsäurereste zu den Hydroxylen zu suchen.

XV. *Trichlorhydrochinonsulfosäure*, $C_6 \begin{cases} (OH)_2 \\ Cl_3 \\ SO_3H \end{cases}$.

Trichlorchinon löst sich in einer erwärmten Lösung von schwefligsaurem Kali auf, und nach dem Erkalten scheidet sich ein weißes Salz aus, welches sich in Wasser sehr leicht löst. Ich habe dasselbe sowohl bei Anwendung von neutralem, wie von saurem schwefligsaurem Kali erhalten. In der Mutterlauge befindet sich noch ein zweites Salz, welches weiter unten besprochen werden soll.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt erhält man das *trichlorhydrochinonsulfosaure Kali* in mikroskopischen Krystallen, die bei 110—120° ihr Krystallwasser verlieren.

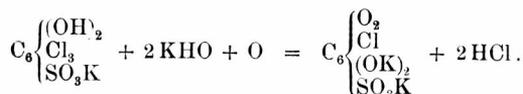
0,5698 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0313 H₂O. 0,6342 g verloren 0,0360 H₂O. 0,3044 g des wasserfreien Salzes gaben 0,2420 CO₂ und 0,0191 H₂O. 0,3041 g gaben 0,2350 CO₂ und 0,0195 H₂O. 0,2846 g gaben 0,0749 SO₄K₂. 0,2011 g gaben 0,2576 AgCl.

Die Zahlen führen zur Formel $C_6 \begin{cases} (OH)_2 \\ Cl_3 \\ SO_3K \end{cases} + H_2O$:

	Berechnet für C ₆ H ₂ O ₅ SCl ₃ K	Gefunden	
C	21,72	21,82	21,33
H	0,60	0,60	0,71
Cl	32,12	31,75	—
K	11,77	11,90	—
	C ₆ H ₂ O ₅ SCl ₃ K + H ₂ O		
H ₂ O	5,1	5,3	5,6

Das trichlorhydrochinonsulfosaure Kali ist in heißem Wasser sehr löslich. in kaltem etwas weniger; auch von Alkohol wird es leicht gelöst. Eisenchlorid färbt die Lösungen desselben tief blau; beim Kochen geht diese Färbung in eine braune über. Essigsäures Blei erzeugt einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Chlorbarium und Chlorcalcium bringen keine Fällungen hervor. Salpetersaures Silber wird beim Erwärmen reduziert. Kalilauge färbt sie rot und bei

längerem Stehen an der Luft scheiden sich Nadeln von monochlorbioxychinonsulfosaurem Kali $C_6 \begin{Bmatrix} O_2 \\ Cl \\ (OK)_2 \\ SO_3K \end{Bmatrix}$ aus, welches aus dem trichlorhydrochinonsulfosauren Kali sich bildet, wie die Chloranilsäure aus Tetrachlorhydrochinon:



Neben diesen Nadeln entstehen häufig noch braun oder gelbbraun gefärbte Salze, die ich nicht untersucht habe.

Die freie *Trichlorhydrochinonsulfosäure* habe ich durch Zersetzung des Bleisalzes dargestellt, welches sich durch Fällen des Kalisalzes mit basisch-essigsäurem Blei bildet. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad zu Sirupkonsistenz eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen, bis die Masse erstarrt war. Die Trichlorhydrochinonsulfosäure krystallisiert in langen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen und an feuchter Luft zerfließen. Sie reagiert stark sauer und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.



Die Darstellung des monochlorbioxychinonsulfosauren Kalis aus Trichlorhydrochinonsäure habe ich oben erwähnt und auch schon angeführt, daß häufig braune Produkte in reichlicher Menge neben demselben entstehen.

Eine gute Methode, dasselbe zu gewinnen, habe ich bisher nicht auffinden können; am zweckmäßigsten scheint es mir zu sein, die Lösung von trichlorhydrochinonsulfosaurem Kali mit Kalilauge zu versetzen und in einer flachen Schale an der Luft stehen zu lassen, bis sich rote Nadeln ausscheiden. Dieselben werden aus Wasser, in dem sie sich mit purpurroter Farbe lösen, umkrystallisiert. Sie sind sowohl in heißem, wie in kaltem Wasser sehr löslich, lösen sich dagegen weniger in in einer alkalischen Flüssigkeit und nicht in Alkohol.

0,3887 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0318 H₂O.
 0,3472 g des wasserfreien Salzes gaben 0,2505 CO₂ und 0,0058 H₂O.
 0,1296 g gaben 0,0910 SO₄K₂.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ Cl \\ (OK)_2 \\ SO_3K \end{array} \right\} + 2H_2O$.

	Berechnet für C ₆ O ₇ SClK ₃	Gefunden
C	19,55	19,67
H	0,00	0,18
K	31,56	31,56
	C ₆ H ₇ SClK ₃ + 2H ₂ O	
H ₂ O	8,8	8,2

Chlorcalcium fällt aus der wässrigen Lösung ein rotviolettes Kalksalz, das in Wasser unlöslich ist.

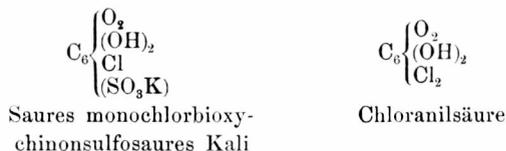
Auf Zusatz von Salzsäure zu einer konzentrierten Lösung des Kalisalzes erhält man einen aus gelben Krystallen bestehenden Niederschlag, der sich in Wasser mit blutroter Farbe löst und beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung in gelben Blättchen ausscheidet. In salzsäurehaltigem Wasser ist er viel weniger löslich, wie in reinem Wasser. Wie folgende Analyse zeigt, ist diese Verbindung ein saures Salz der Monochlorbioxychinonsulfosäure.

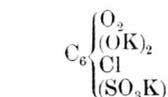
0,1403 g Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,0426 SO₄K₂.

	Berechnet für $C_6 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ Cl \\ (OH)_2 \\ SO_3K \end{array} \right\}$	Gefunden
	oder C ₆ H ₂ O ₇ ClK	
K	13,8	13,5

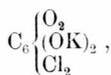
Sie reagiert stark sauer und treibt die Kohlensäure aus.

In den Eigenschaften und dem Verhalten zeigen die beiden Kalisalze eine große Ähnlichkeit mit der Chloranilsäure und dem chloranilsauren Kali. Vergleicht man die Formeln:





Monochlorbioxychinon-
sulfosaures Kali



Chloranilsaures
Kali

so sieht man, daß sich dies durch die Konstitution dieser Verbindungen erklärt. Die ersteren enthalten nämlich an Stelle von 1 Atom Chlor der Chloranilsäure die Gruppe (SO_3K) .

Durch Zinn und Salzsäure erhält man aus dem monochlorbioxyhydrochinonsulfosauren Kali ein farbloses Salz, welches ich wegen Mangel an Material nicht weiter untersuchen konnte. Vermutlich hat es die Formel $C_6 \begin{cases} (OH)_4 \\ Cl \\ (SO_3K) \end{cases}$ und ist als monochlortetraoxybenzolsulfosaures Kali anzusehen. Durch Oxydationsmittel geht dasselbe wieder in das saure Kalisalz der Monochlorbioxychinonsäure über.

XVII. Bildung von Euthiochronsäure aus Trichlorchinon.

In den Mutterlaugen des durch Einwirkung von schweflig-saurem Kali auf Trichlorchinon erhaltenen trichlorhydrochinonsulfosauren Kalis ist noch ein gelbgefärbtes Salz enthalten, welches ich nicht von den Beimengungen trennen konnte. Ich habe daher, um zu einer reinen Verbindung zu gelangen, die obige Mutterlauge direkt mit Kalilauge gekocht und so ein gelbes Krystallpulver erhalten, welches in seinen Eigenschaften vollkommen dem euthiochronsäuren Kali gleicht. Eine Kali-bestimmung gab folgende Zahlen:

0,3062 g bei 140° getrocknete Substanz gaben 0,2254 SO_4K_2 .	
Berechnet für $C_6H_2O_{11}S_2K_4$	Gefunden
K 33,3	33,0

Da das Barytsalz sehr charakteristisch ist und bei der Analyse leicht gute Resultate gibt, so habe ich dasselbe durch Fällen der Lösungen des Kalisalzes mittels Chlorbarium dargestellt.

0,3669 g bei 160° getrocknete Substanz gaben 0,1667 CO_2 und 0,0062 H_2O . 0,2720 g gaben 0,2217 SO_4K_2 .

Diese Zahlen führen zur Formel $C_6 \begin{cases} (O_2) \\ O_2Ba \\ (SO_3)_2Ba \end{cases}$:

	Berechnet für $C_6O_{10}S_2Ba_2$	Gefunden
C	12,6	12,4
H	0,0	0,15
Ba	48,1	48,1

Analysen wie Eigenschaften beweisen die Identität des erhaltenen Salzes mit euthiochronsäurem Baryt.

Man gelangt also vom Trichlorchinon wie vom Tetrachlorchinon zur Euthiochronsäure; nur habe ich das bei dem ersten sich bildende Zwischenprodukt, welches vielleicht eine ähnliche Zusammensetzung wie die Thiochronsäure hat, nicht isolieren können.

In dem vorhergehenden experimentellen Teile wurden alle aus dem Tetra- und Trichlorchinon sich herleitenden Verbindungen einzeln abgehandelt, mit Ausnahme derjenigen, die durch Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Tetrachlorchinon entstehen. Nachdem aber die Konstitution der Chloranilsäure festgestellt worden ist, ergibt sich auch die Zusammensetzung dieser Substanzen, ohne daß neue experimentelle Beweise erforderlich wären. Die Chloratome des Tetrachlorchinons, die bei der Bildung der Chloranilsäure durch Hydroxyl ersetzt werden, sind im Chloranilamid $C_6Cl_2(O_2)''(H_2N)_2$ und Chloranilphenylamid $C_6Cl_2(O_2)''(C_6H_5 \cdot HN)_2$ durch Amid und Phenylamid vertreten, und es sind daher alle Körper, zu denen man vom Chloranil ausgehend gelangt, als aufgeklärt anzusehen. Der besseren Übersicht wegen stelle ich sie im folgenden zusammen:

$C_6Cl_3H(O_2)''$	Trichlorchinon.
$C_6Cl_4(O_2)''$	Tetrachlorchinon.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \end{array} \right.$	Chloranilsäure, Bichlorbioxychinon.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (H_2N)_2 \end{array} \right.$	Chloranilamid, Bichlorbiamidochinon.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ H_2N \\ OH \end{array} \right.$	Chloranilaminsäure, Bichloramidooxychinon.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (C_6H_5 \cdot HN)_2 \end{array} \right.$	Chloranilphenylamid, Bichlorbiphenylamidochinon.
$C_6 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$	Euthiochronsäure, Bioxychinonbisulfosäure.

$C_6 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \\ Cl \\ SO_3H \end{array} \right.$	Monochlorbioxychinonsulfosäure.
$C_6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O(SO_3H) \\ (SO_3H)_4 \end{array} \right.$	Thiochronsäure.
$C_6Cl_3H(OH)_2$	Trichlorhydrochinon.
$C_6Cl_4(OH)_2$	Tetrachlorhydrochinon.
$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$	β -Hydrochinonbisulfosäure.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$	Bichlorhydrochinonbisulfosäure.
$C_6Cl_3 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$	Trichlorhydrochinonsulfosäure.
$C_6Cl_2(OH)_4$	Hydrochloranilsäure, Bichlortetraoxybenzol.
$C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_4 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$	Tetraoxybenzobisulfosäure.
$C_6Cl_3H \left\{ \begin{array}{l} O \text{---} O \\ OH \quad OH \end{array} \right. C_6Cl_3H$	Hexachlorchinhydron.
$C_6Cl_4 \left\{ \begin{array}{l} O \text{---} O \\ OH \quad OH \end{array} \right. C_6Cl_4$	Octochlorchinhydron.
$C_6Cl_2(OH)_2 \left\{ \begin{array}{l} O \text{---} O \\ OH \quad OH \end{array} \right. C_6Cl_2(OH)_2$	Tetrachlortetraoxychinhydron.

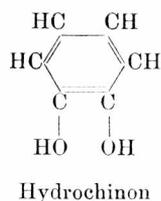
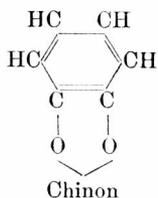
Bei der Aufstellung der Formel des Chinons wurde bisher nicht berücksichtigt, welche relative Stellung im Benzolkern die beiden Wasserstoffatome haben, die durch die zweiwertige Gruppe (O_2) ersetzt sind.

Diese noch zu lösende Frage fällt offenbar mit der nach der Lage der Hydroxyle im Hydrochinon zusammen. Es hatten sich bisher keine Anhaltspunkte zur Beantwortung derselben auffinden lassen. Folgende Betrachtung ist aber, wie ich glaube, im Stande, zur Lösung dieser Aufgabe wesentlich mit beizutragen.

Aus der Tatsache, daß nur Hydrochinon, aber nicht die beiden Isomeren, Brenzcatechin und Resorcin, durch Oxydationsmittel in ein Chinon übergehen, folgt, daß eine ganz bestimmte relative Stellung der Hydroxyle erforderlich ist, damit die Vereinigung der beiden Sauerstoffatome unter sich erfolgen

kann. Dies erklärt sich offenbar am einfachsten, wenn man annimmt, im Hydrochinon seien die beiden Hydroxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden, und nur in diesem Fall, wenn die Hydroxyle des Bioxybenzols sich so nahe stehen wie möglich, kann die Bildung der Gruppe $(O_2)''$ erfolgen. Es ist dann verständlich, daß aus Brenzcatechin und Resorcin, in denen dieser Ansicht nach die Hydroxyle die Stellungen 1,3 und 1,4 nach Kekulé'scher Bezeichnung haben, kein Chinon entsteht.

Da keine einzige Tatsache dieser Anschauungsweise widerspricht, so halte ich sie für sehr wahrscheinlich und gebe im folgenden die ihr entsprechenden Formeln des Chinons und Hydrochinons:



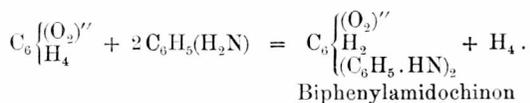
Zum Schluß werde ich den Einfluß, den die Sauerstoffgruppe des Chinons auf die übrigen im Molekül befindlichen Atome ausübt, besprechen. Bei der Chloranilsäure habe ich schon darauf hingewiesen, daß die gechlorten Chinone wesentlich in ihrem Verhalten von den übrigen Chlorsubstitutionsprodukten der aromatischen Reihe abweichen. Die Chloratome werden in den ersteren leicht durch Hydroxyl, die Amidogruppe oder den Schwefelsäurerest, SO_3H , ersetzt, während in den letzteren dies nicht möglich ist, mit alleiniger Ausnahme des aus Pikrinsäure erhaltenen Monochlortrinitrobenzols, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, welches sich leicht in Pikramid oder Pikrinsäure verwandelt.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß der Eintritt von Sauerstoff in eine organische Verbindung den chemischen Charakter des Chlors und Wasserstoffs in sehr hohem Grade ändert, wenn Sauerstoff und Chlor oder Wasserstoff mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, wie in den Säurechloriden und Aldehyden. Bei den gechlorten Chinonen zeigt sich aber die interessante Tatsache, daß infolge der eigentümlichen

Gruppierung des Sauerstoffs in demselben die mit anderen Kohlenstoffatomen verbundenen Wasserstoff- oder Chloratome ebenso stark beeinflußt werden. Der Unterschied in dem chemischen Verhalten des Chlors im Tetrachlorchinon und in dem der gechlorten Benzole ist unstreitig ein größerer, wie wir ihn beim Benzylchlorid, C_6H_5, CH_2Cl , und beim Benzoylchlorid, $C_6H_5, COCl$, beobachten.

Der Eintritt der Gruppe (O_2) ins Benzol ändert ferner vollständig die Eigenschaften des mit dem Kohlenstoffkern verbundenen Wasserstoffs. Derselbe verhält sich im Trichlorchinon wie das in den Aldehyden an das Carbonyl gebundene Wasserstoffatom. Durch Einwirkung von Alkalien tritt, wie oben nachgewiesen, Hydroxyl an seine Stelle, indem entweder der Sauerstoff der Luft oxydierend wirkt, oder ein Teil der Substanz gleichzeitig reduziert wird, genau wie bei der Bildung von Benzoesäure aus Bittermandelöl. In der Entstehung von Trichlorhydrochinsonsulfosäure aus Trichlorchinon und schwefligsaurem Kali besitzen wir ein zweites Beispiel für die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffs im Trichlorchinon.

Die von Hofmann beobachtete Bildung von Biphenylamidochinon¹⁾ aus Chinon und Anilin beruht gleichfalls auf der leichten Vertretbarkeit zweier Wasserstoffatome in Chinon:



Endlich wird in der Thiochronsäure die Gruppe SO_3H schon bei Einwirkung sehr verdünnter, schwach erwärmter Lösungen von Alkalien durch Hydroxyl ersetzt, während aus der Benzolsulfosäure erst durch Schmelzen mit Kalihydrat Phenol entsteht.

Daß in den Chinonen nicht bloß die Gegenwart der beiden Sauerstoffatome, sondern auch die Art und Weise, wie sie gruppiert sind, für das Verhalten der im Molekül befindlichen Atome von Einfluß ist, folgt aus den Eigenschaften der Hydrochinone. In den letzteren findet nur dann ein Austausch des Chlors gegen Hydroxyl statt, wenn gleichzeitig die Hydro-

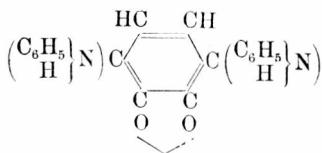
¹⁾ Jahresber. für Chemie usw. 1863. 415.

chinonhydroxyle in die Gruppe (O_2) übergehen, wie bei der Bildung von Chloranilsäure aus Tetrachlorhydrochinon und Kalihydrat bei Gegenwart atmosphärischer Luft. Diese Substitution erfolgt aber nicht, wenn kein Sauerstoff zugegen ist, oder wenn man die Bildung der Gruppe (O_2) dadurch unmöglich macht, daß man Äthyl oder Acetyl in die Hydroxyle einführt. Auch die Tatsache, daß schweflige Säure Salze nicht auf die gechlorten Hydrochinone wirken, in eine Bestätigung obiger Ansicht.

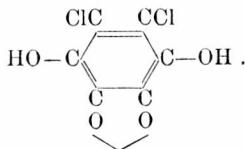
In dem experimentellen Teile haben wir bei einer Reihe von Beispielen gesehen, daß der Einfluß der Sauerstoffgruppe (O_2) auf das chemische Verhalten der übrigen vier im Chinon mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome oder Atomgruppen sich nicht in gleicher Stärke auf alle vier erstreckt, sondern daß zwei sich leichter herausnehmen lassen, wie die beiden anderen. Ich brauche nur an die Bildung von Chloranilsäure aus Tetra- und Trichlorchinon, an die Einwirkung von Anilin auf Chinon zu erinnern, um die Beweise für das Gesagte zu liefern. Es wirft sich nun die Frage auf: welche Lage nehmen die beiden leicht angreifbaren Plätze im Chinon den Sauerstoffatomen gegenüber ein? Die Erfahrung lehrt uns, daß der Sauerstoff diejenigen Chloratome, die ihm im Molekül am nächsten liegen, auch am meisten befähigt, doppelten Austausch zu zeigen. Monochloraceton, $CH_2Cl-CO-CH_3$, ist gegen Wasser beständiger wie Chloracetyl CH_3-COCl . In der aus Milchsäure entstehenden Chlorpropionsäure, $CH_3-CHCl-CO_2H$, wird das Chlor viel leichter herausgenommen, wie in der von Wichelhaus aus der Glycerinsäure erhaltenen Chlorpropionsäure $CH_2Cl-CH_2-CO_2H$.

Dasselbe gilt für den Wasserstoff, der auch in der Gruppe COH des Aldehyds viel leichter zu ersetzen ist, wie im Aceton. Bei der Einwirkung von Brom auf Propionsäure substituiert dasselbe einen Wasserstoff, der dem Carboxyl am nächsten liegt, da nach den Versuchen von Buff hierbei die Brompropionsäure von der Formel $CH_3-CHBr-CO_2H$ entsteht.

Ich halte es daher für sehr wahrscheinlich, daß im Chinon die beiden leicht angreifbaren Plätze der Gruppe (O_2) benachbart liegen, und daß daher z. B. die Chloranilsäure und das Biphenylamidochinon folgende Formeln haben:



Biphenylamidochinon



Chloranilsäure

Es läßt sich diese Ansicht leicht auf alle übrigen Chinone ausdehnen, und es ist daher unnötig, diese Betrachtung hier weiter auszuführen. Ich will nur noch darauf aufmerksam machen, daß aus dieser aufgelösten Formel der Chloranilsäure folgt, daß im Trichlorchinon das Wasserstoffatom einem der Sauerstoffatome benachbart ist.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie in Berlin,
den 2. Dezember 1867.

6.

Über die sogenannten Additionsprodukte der aromatischen Verbindungen.

(Ann. Chem. 146. 66—73 [1868].)

Unter dem Namen der Additionsprodukte aromatischer Verbindungen wird ziemlich allgemein eine Klasse von Körpern zusammengefaßt, die aus dem Benzol und seinen Derivaten durch direkte Vereinigung mit Atomen oder Atomgruppen entstehen. In den meisten Abhandlungen und Lehrbüchern werden sie als molekulare Verbindungen bezeichnet, und infolge hiervon wird z. B. das Mitscherlichsche Benzolchlorid, $C_6H_6Cl_6$, entweder als eine Anlagerung von sechs Atomen Chlor an Benzol oder von 3 Mol. Salzsäure an Trichlorbenzol betrachtet. Diese Ansicht entspricht vollkommen der Tatsache, daß die Additionsprodukte leicht wieder in Verbindungen vom Benzoltypus übergehen; sie gibt aber kein klares Bild über die Art und Weise, wie die Atome unter sich zusammenhängen. Die

weniger allgemein angenommene Anschauungsweise, welche dieselben zu den Fettkörpern hinzuzählt, trifft dagegen dieser Vorwurf nicht; sie bietet uns aber keine Erklärung für die leichte Rückbildung von wahren aromatischen Verbindungen aus denselben.

Diesen beiden Ansichten habe ich in Gemeinschaft mit Born in einer Arbeit über Hydrophthalsäure¹⁾ eine andere gegenübergestellt, welche die Vorteile beider vereinigt, ohne ihre Nachteile zu besitzen. Wir hatten diese Betrachtungsweise damals nur kurz ausgesprochen und nur auf die Hydrophthalsäure angewandt, indem wir vor Veröffentlichung einer ausführlichen Begründung noch neues experimentelles Material sammeln wollten. Ich sehe mich aber veranlaßt, dies jetzt schon zu tun, da ich in meiner vorhergehenden Abhandlung über Chinon auf dieselbe Bezug nehmen mußte, und bei persönlichem Gespräch sich mir wiederholt Gelegenheit bot, zu bemerken, daß dieselbe der Kürze wegen, in der wir sie mitgeteilt hatten, vielfach unbeachtet geblieben ist.

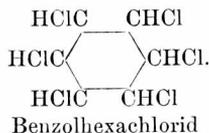
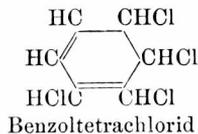
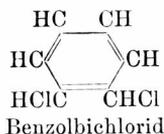
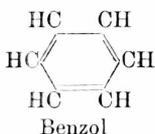
Im folgenden führe ich aus der schon zitierten Arbeit über Hydrophthalsäure die betreffende Stelle an.

„Nimmt man an, daß für die aromatischen Verbindungen der geschlossene Ring das Wesentlichste ist, und daß in den Additionsprodukten diese ringförmige Bindung erhalten bleibt, indem durch den Hinzutritt von zwei, vier oder sechs Verwandtschaftseinheiten zum aromatischen Kern nur die doppelte Bindung von ebensoviel Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt wird, so kann möglicherweise deshalb der leichte Übergang der Additionsprodukte in Körper vom Benzoltypus erfolgen, weil bei dieser ringförmigen Bindung von sechs Kohlenstoffatomen die Art der Lagerung der letzteren, wie sie nach Kekulé im Benzol anzunehmen ist, einen stabileren Charakter trägt, als die weniger innige der Additionsprodukte. Hiermit steht auch im Einklang, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, mehr wie sechs Valenzen zum Benzol zu addieren, während doch acht erforderlich sind, um die doppelte Bindung und die ringförmige Schließung zu lösen.“

Folgende Formeln der durch Addition von 2, 4 und

¹⁾ Ann. Chem. 142. 330 [1867]. Dieses Buch, Abhandl. 2. S. 8.

6 Atomen Chlor und Benzol entstehenden Körper werden diese Ansicht¹⁾ verdeutlichen.



Diese Anschauungsweise steht mit der Kekulé'schen Theorie der aromatischen Verbindungen durchaus nicht im Widerspruch; sie dehnt dieselbe nur auf Substanzen aus, auf die sie Kekulé bisher nicht angewandt hat, und betrachtet infolge dessen nicht die abwechselnd einfache und doppelte Bindung der sechs Kohlenstoffatome untereinander, sondern das ringförmige Zusammenhängen derselben als das eigentliche Wesen der aromatischen Verbindungen. Ich rechne deshalb auch die Additionsprodukte, in denen, wie in obigen Formeln, die doppelte Bindung nicht mehr oder nur noch ein- oder zweimal vorkommt, zu denselben, betrachte dagegen die Derivate der offenen Kette, welche folgende Formel darstellt, in der A ein beliebiges einwertiges Element bedeutet:



als nicht mehr zu denselben gehörend.

Hierdurch wird keine bisher zu der aromatischen Gruppe hinzugerechnete Verbindung aus derselben ausgeschlossen, da ich in der vorhergehenden Abhandlung nachgewiesen habe,

¹⁾ Nachdem ich diese Abhandlung geschrieben hatte, ersehe ich aus Buff's Lehrbuch über die Grundlehren der theoretischen Chemie, daß die hier gegebene Formel für Benzolhexachlorid mit der von Buff für das Benzolbromid aufgestellten übereinstimmt.

Ich halte mich aber doch zur Veröffentlichung meiner Ansichten über die Additionsprodukte berechtigt, da ich mich in zwei experimentellen Arbeiten (über Chinasäure und Hydrophthalsäure) mit denselben beschäftigt habe, und Buff seine Formel weder ausführlich begründet, noch die ihr zugrunde liegende Idee auf die Additionsprodukte allgemein angewandt hat.

daß das Chinon als ein Benzolderivat angesehen werden muß und wir also kein Derivat der offenen Kette kennen. Diese Anschauungsweise dehnt im Gegenteil den Begriff aromatisch auf Verbindungen aus, über deren Stellung im System man bisher unklar war, wie z. B. auf die Chinasäure $C_6H_7(OH)_4(CO_2H)$ und die Benzoleinsäure $C_6H_9(CO_2H)$. Sie hält aber daran fest, daß der geschlossene Ring von sechs Kohlenstoffatomen für die aromatischen Verbindungen charakteristisch ist, und daß daher dieser Name eine ganz bestimmte und scharf begrenzte Körperklasse bezeichnet. Infolge dessen bin ich der Ansicht, daß die Einwände, die Erlenmeyer¹⁾ gegen denselben als wissenschaftliche Bezeichnung gemacht hat, ungerechtfertigt sind. Ich halte es für unnötig, ausführlicher hierauf einzugehen, da es durch Kekulé, meiner Meinung nach, hinreichend klar bewiesen ist, daß allen aromatischen Verbindungen ein solcher Kern zugrunde liegt, und wende mich daher jetzt zu den Betrachtungen, die mich veranlaßt haben, obige Ansicht über die Konstitution der Additionsprodukte aufzustellen.

1. Chlor und Brom verhält sich gegen Benzol wie gegen Äthylen, nur mit dem Unterschied, daß während sich zum Äthylen zwei Chloratome hinzuaddieren, das Benzol sich mit sechs verbinden kann. Nimmt man nun an, wie es die meisten Chemiker tun, bei der Bildung von Äthylenchlorid aus Äthylen gehe die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache über, so folgt daraus, daß wahrscheinlich dasselbe beim Benzol stattfindet.

2. Es gelingt nicht, durch Addition von 4 Atomen Chlor zum Äthylen 2 Mol. Bichlorgrubengas zu erhalten, oder, mit anderen Worten, die Kohlenstoffatome vollständig voneinander zu trennen. Dasselbe zeigt sich beim Benzol, zu dem man auch nur 6 Atome Chlor addieren kann, also gerade so viel als nötig sind, um die doppelten Bindungen in einfache überzuführen.

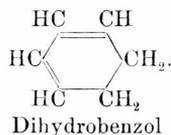
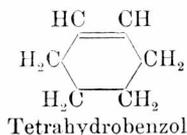
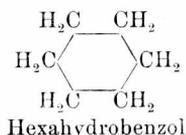
3. Äthylenchlorid gibt mit alkoholischer Kalilauge Monochloräthylen, indem sich Salzsäure abspaltet. Aus dem Benzolchlorid entsteht unter denselben Umständen Trichlorbenzol ($C_6Cl_3H_3$) und 3 Mol. Salzsäure.

¹⁾ Ann. Chem. 137. 349 [1865].

4. Für den leichten Übergang der Additionsprodukte in Verbindungen vom Benzoltypus besitzen wir in der Fettreihe ein Analogon in dem Verhalten der sogenannten Jodhydrate und Hydrate von Amylen und Hexylen.

5. Zu diesen vier Gründen, die dafür sprechen, daß die Additionsprodukte sich zum Benzol verhalten, wie das Äthylenbromid zum Äthylen oder das Amylenjodhydrat zum Amylen, kommt noch als fünfter hinzu, daß obige Ansicht die einzige ist, welche gestattet, sich eine bestimmte Idee über die Lagerung der Atome in den Additionsprodukten zu machen, und die zugleich eine Erklärung für die Beziehungen derselben zum Benzol gibt. Dieser Grund ist vielleicht deshalb als der wichtigste anzusehen, weil er unabhängig von der Ansicht ist, die man über die Konstitution des Äthylens aufstellt.

Die Additionsprodukte zerfallen naturgemäß in drei Abteilungen, die man auf die Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} , C_6H_{10} und C_6H_8 zurückführen kann. Folgende aufgelösten Formeln kommen nach dem oben Entwickelten diesen Kohlenwasserstoffen zu:



Von denselben ist wahrscheinlich nur einer bekannt. Carius hat die interessante Beobachtung gemacht, daß der aus Benzol und unterchloriger Säure erhaltene Körper $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ durch Jodwasserstoff in Hexylen übergeht. Der Entstehung nach wird dasselbe vermutlich die Konstitution des Hexahydrobenzols haben; leider liegen keine Tatsachen vor, um dies zu entscheiden. Meiner Ansicht nach wird sich zum Hexahydrobenzol, wie oben entwickelt, kein Brom oder Jodwasserstoff addieren, da keine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome vorhanden ist, und es wird sich hierin vom Äthylen und seinen Homologen unterscheiden, mit denen es der empirischen Zusammensetzung nach in eine Reihe gehört.

Ich vermute deshalb auch, daß der von Carius neben dem Hexylen erhaltene jodhaltige Körper nicht Hexyljodür,

sondern Monojod-Hexahydrobenzol ist, was sich natürlich durch eine Jodbestimmung nicht entscheiden läßt, und eine andere Analyse liegt nicht vor.

Derivate des C_6H_{12} (Hexahydrobenzols).

$C_6H_6Cl_6$	Chlorbenzin von Mitscherlich.
$C_6H_6Br_6$	Brombenzin „ „
$C_6H_3Cl_8(CH_3)$	(Deville) ¹⁾ .
$C_6H_6Cl_3(OH_3)$	Trichlorhydrin der Phenose (Carius, Ann. Chem. 136. 323 [1865]).
$C_6H_6(OH)_6$	Phenose (Carius).
$C_6H_7(OH)_4(CO_2H)^2$	Chinasäure.
$C_6H_6(CO_2H)_6$	Hydromellithsäure (Baeyer, Ann. Chem. 141. 271 [1866]).

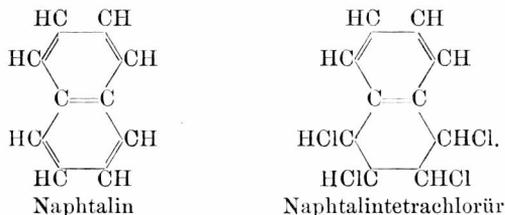
Derivate des C_6H_{10} (Tetrahydrobenzols).

$C_6H_6Cl_2$	Benzoltetrachlorid (Hugo Müller).
$C_6H_6(CO_2H)$	Benzoleinsäure von Herrmann (Ann. Chem. 132. 81 [1864]).
$C_6H_2Cl_7(CH_3)$	(Deville). ¹⁾

Derivate des C_6H_8 (Dihydrobenzols).

$C_6H_6Cl_2$	Benzolbichlorid (Hugo Müller).
$C_6H_6(CO_2H)_2$	Hydrophtalsäure (Graebe und Born).
$C_6H_3Cl_4(CH_3)$	(Deville). ¹⁾

Für die Additionsprodukte des Naphtalins gilt jedenfalls dasselbe, wie für die des Benzols, da das Naphtalin, wie es Erlenmeyer zuerst ausgesprochen hat, höchstwahrscheinlich aus zwei Gruppen Benzol besteht, in denen zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich sind. Als Beispiel führe ich die Formel des Naphtalintetrachlorürs an:



¹⁾ Ann. chem. et phys. [3] **3.** 198 [1841].

²⁾ Daß die Chinasäure den Additionsprodukten anzureihen ist, habe ich in einer Untersuchung, die dieselbe zum Gegenstand hatte (Ann. Chem. **138.** 197 [1866]. Dieses Buch, Abhandl. **1.** S. 3), nachgewiesen.

7.

Über die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4. 501 [1871].)

Die von Hübner¹⁾ vor kurzem veröffentlichten Bemerkungen über die Ortsbestimmung der aromatischen Bisubstitutionsderivate veranlassen mich, mit einigen Worten auf die vor ungefähr drei Jahren von mir über die Stellung der Carboxyle²⁾ in den drei isomeren Phtalsäuren ausgesprochenen Ansichten zurückzukommen.

Aus der Konstitution des Naphtalins hatte ich die Schlußfolgerung gezogen, daß in der Phtalsäure die Carboxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden seien, und gelangte mit Berücksichtigung der von Baeyer aufgestellten Konstitutionsformel des Mesitylens zur Ortsbestimmung der drei Benzolbicarbonsäuren. Bei Herleitung dieses Resultates ging ich von der Kekulé'schen Benzolformel mit ringförmiger und abwechselnd einfacher und doppelter Bindeweise der Kohlenstoffatome als einer gegebenen Grundlage aus. Als später von verschiedenen Seiten Modifikationen dieser Formel vorgeschlagen wurden, hielt ich es nicht für notwendig, jene Ortsbestimmung von neuem zu besprechen. Der erste Grund hierzu stützte sich auf die Ansicht, daß, unseren augenblicklichen Kenntnissen nach, keine der abgeänderten Formeln des Benzols derjenigen, der Kekulé von Anfang an den Vorzug gab, als gleichberechtigt an die Seite gestellt werden darf, da keine außer dieser allen sicher festgestellten Tatsachen in gleichem Maße Rechnung trägt.³⁾ Für mich ist daher diese Formel kein unbewiesenes Bild der Kekulé'schen Theorie, sondern der vollständigste und richtigste Ausdruck derselben, und deshalb glaube ich, daß man dieselbe trotz den Bemerkungen

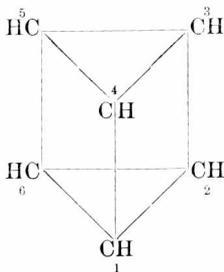
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158. 33 [1871].

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 149. 26 [1869].

³⁾ Die Bildung und das Verhalten der Additionsprodukte scheinen mir nur bei Annahme der abwechselnd einfachen und doppelten Bindung sich ungezwungen erklären zu lassen. (Vgl. Kekulé, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2. 364 [1869].)

Hübners in ihrer ursprünglichen Form zu weiteren Schlußfolgerungen benutzen darf.

Ein Zurückkommen auf die Ortsbestimmung erschien mir aber vor allem aus einem wichtigeren Grunde überflüssig. Wir sind so glücklich, durch die Arbeiten von Hübner und Petermann über die Bromnitrobenzoesäuren Tatsachen erhalten zu haben, die die Richtigkeit der von mir hergeleiteten Stellung der Carboxyle in den Benzolbicarbonsäuren ganz allgemein für die verschiedenen Modifikationen der Benzolformel beweisen, wenn man, wie auch Hübner tut, die aus der Konstitution des Naphtalins sich ergebende Folgerung, daß die Carboxyle der Phtalsäure mit zwei in direktem Zusammenhang stehenden Kohlenstoffatomen verbunden sind, als richtig anerkennt. Wie Ladenburg¹⁾ zuerst hervorhob, ergibt sich als Konsequenz der Bildung zweier Bromnitrobenzoesäuren aus der, der Oxybenzoesäure entsprechenden Brombenzoesäure und aus der Überführung jener beiden Säuren in dieselbe Amidobenzoensäure, und zwar in die Anthranilsäure, für die Parareihe die Stellung 1,4. Diese Schlußfolgerung, welche ich hier nicht nochmals auseinandersetzen will und die ich für völlig unangreifbar halte, wenn man nicht molekulare Umlagerungen zu Hilfe nimmt, ist unabhängig davon, ob man von der Kekulé'schen Formel oder einer der modifizierten ausgeht. Da nun die Terephtalsäure in die Parareihe gehört, so nehmen in ihr die Carboxyle die Plätze 1,4 ein. Von den beiden benachbarten Stellungen 1,2 und 1,4, welche bei Annahme der prismatischen Formel als verschieden angesehen werden müssen, indem sich sonst die drei isomeren Reihen nicht erklären lassen, bleibt für die Phtalsäure nur die Stellung 1,2 übrig, welche bei der Kekulé'schen Formel sich aus der Naphtalinkonstitution, wie ich früher zeigte, direkt ergibt. Es läßt sich ebenso leicht nachweisen, daß auch für die anderen Formeln, die den wichtigsten Prinzipien der Kekulé'schen Theorie Rechnung tragen, die angeführten Betrachtungen



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2. 140 [1869].

zu dem Resultat führen, daß die Stellung der Phtalsäure 1,2 und die der Terephtalsäure 1,4 ist. Die Isophtalsäure kann demnach nur 1,3 sein, was auch durch die Konstitution des Mesitylens bewiesen wird.

Da diese Auseinandersetzungen nichts Neues enthalten, sondern nur die Betrachtungen aus meiner Abhandlung über Naphtalin und aus Ladenburgs Bemerkungen zur aromatischen Theorie zusammenstellen, und außerdem noch kürzlich von V. Meyer in seiner schönen Arbeit über zweifach substituierte Benzole die Ortsbestimmung ausführlich dargelegt und weiter entwickelt worden ist, so wäre ich nicht auf dieselben zurückgekommen, wenn mich Hübners Abhandlung nicht dazu veranlaßt hätte. Da gerade Hübner die wertvollen Tatsachen über die Bromnitrobenzoesäure aufgefunden hat, so erschien es mir nötig, darauf hinzuweisen, daß der Ausspruch, die Ortsbestimmung der Benzolbicarbonsäuren sei von einem bestimmten Bild der Benzolformel abhängig, nicht mehr zutrifft, wenn man seine eigenen Versuche in Betracht zieht.

Die vorhergehenden Betrachtungen veranlassen mich noch, eine Tatsache zugunsten der Kekulé'schen Formel anzuführen. Wie Born und ich früher hervorgehoben haben, läßt sich die Beobachtung, daß die Phtalsäure leicht ein Anhydrid liefert, aus Isophtalsäure und Terephtalsäure dagegen die entsprechenden Derivate sich nicht erhalten lassen, ungezwungen nach der Kekulé'schen Formel erklären, da diese nur für eine dieser Säuren eine benachbarte Stellung der Carboxyle annimmt. Nach der prismatischen Formel ist es nicht zu verstehen, warum Phtalsäure und Terephtalsäure in dieser Beziehung sich vollkommen verschieden verhalten.

Daß von den drei Bioxybenzolen nur das Hydrochinon sich in ein Chinon verwandelt, macht aus demselben Grunde die Kekulé'sche Formel wahrscheinlicher wie die prismatische.¹⁾

¹⁾ Aus Anlaß der vorstehenden Abhandlung bemerkt Hr. V. Meyer daß seinerseits eine Erwiderung auf die von Hübner (l. c.) auch gegen seine Schlußfolgerungen gerichteten Bemerkungen bereits an die Redaktion der Annalen der Chemie und Pharmacie abgesandt sei.

8.

Über Chloranil.

(Ann. Chem. **263**. 16—31 [1891].)

Als ich vor jetzt bald 25 Jahren meine Arbeit über Chloranil in Angriff nahm, war die Darstellung des Chloranils selbst eine der Hauptschwierigkeiten wegen des hierbei auftretenden, überaus unangenehmen und energisch anhaftenden Geruches. Später war das Chloranil, wenn auch zu verhältnismäßig hohem Preise, käuflich zu haben. Es schien aber doch von Interesse eine Methode auszuarbeiten, welche die Gewinnung desselben im Laboratorium ohne Belästigung gestattet. Hierzu bietet nun das jetzt käuflich zu habende Paraphenylendiamin oder dessen Chlorhydrat ein geeignetes Ausgangsmaterial. Selbst für die Darstellung des Chloranils im großen scheint es mir besser zu sein, dasselbe an Stelle von Phenol zu benutzen. Ich habe diese Versuche auf die Darstellung von Chloranilsäure, Hydrochloranil und Perchlorbenzol ausgedehnt.

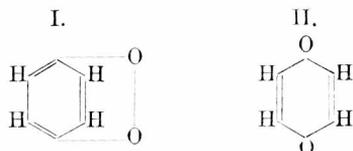
Gleichzeitig war es meine Absicht, die Konstitution des Chinons von neuem ausführlich zu besprechen und die Gründe, welche für die früher von mir aufgestellte Formel sowie diejenigen, welche für die zuerst von Fittig vertretene Diketonformel sprechen, gegenüber zu stellen. Nachdem nun kürzlich Nef¹⁾ diese Frage in seiner schönen Arbeit über Benzochinon ausführlich behandelt hat, kann ich mich darauf beschränken, kurz meine Ansicht darzulegen. Beim Vergleichen der Reaktionen, welche, wie der leichte Übergang in Hydrochinon, das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid und die kräftig oxydierenden Eigenschaften des Chinons und seiner Chlor-derivate, sich besser durch die Hyperoxydformel erklären lassen, mit denen, welche für ein Diketon sprechen, bin ich immer wieder zu dem Resultat gekommen, daß die Frage noch nicht spruchreif ist. Selbst die Tatsache, daß Chloranilsäure kein Diketon gibt, kann nicht entscheidend sein, da auch Hydrochinoncarbonsäureäther²⁾ nur schwierig von Oxydationsmitteln

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **42**. 161 [1890].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**. 3499 [1885].

angegriffen wird und nicht in Chinoncarbonsäureäther übergeht, und da ferner Chinizarin bei der Oxydation Purpurin und nicht das entsprechende Chinon liefert. Nach den Beobachtungen von Nef über Addition von Brom an Chinon scheint mir nun in der Tat die Diketonformel Vorzüge zu besitzen, nur kann ich nicht soweit gehen, wie derselbe, der einen Zweifel an der Fittigschen Formel für nicht mehr zulässig hält.

Da eine Reihe von Reaktionen, wie die stark oxydierenden Eigenschaften von Chinon und Chloranil ungezwungener durch die Hyperoxydformel (I), andere wie das Verhalten der Chloranilsäure gegen Oxydationsmittel und des Chinons gegen Brom besser durch die Fittigsche (II) sich erklären lassen,

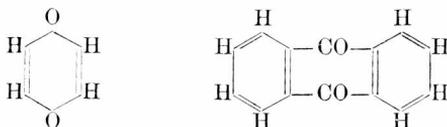


so ist der Zweifel berechtigt, ob man durch chemische Reaktionen allein zu einer ganz definitiven Entscheidung kommen kann. Je nach der Natur der Körper, welche auf Chinon einwirken, könnten während der Umwandlungen desselben in andere Verbindungen der Atome die Lagerung I oder II annehmen. Es bliebe dann die Frage offen, welche Lagerung die Atome im Chinon in dem festen oder auch in dem gasförmigen Zustande wirklich einnehmen. Vielleicht wird man durch genaueres Studium der physikalischen Eigenschaften dazu gelangen, dieselbe zu beantworten. Bei diesen Erwägungen begegnet man der gleichen Schwierigkeit wie beim Acetessigäther¹⁾, wo ja auch die Ketonformel und die ursprünglich von Geuther aufgestellte je nach den Reaktionen, die man in Betracht zieht, als die wahrscheinlichere sich darbieten. Auch das Nitrosophenol kann entsprechend zwei ziemlich gleichberechtigten Formeln aufgefaßt werden. So ist ferner für die Phtalaldehydsäure nicht mit absoluter Sicherheit zu entscheiden, ob sie in festem Zustand eine Aldehydsäure oder ein Oxyphthalid ist.

¹⁾ Vgl. Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 651 [1887].

Ich habe bei diesen Erörterungen nur die ursprünglich Kekulé'sche Benzolformel in Betracht gezogen, weil sie mir immer noch am besten den Gesamtcharakter der aromatischen Verbindungen Rechnung zu tragen scheint. Es lassen sich dieselben aber auch auf die zentrische Formel anwenden.

Nimmt man trotzdem, wozu ich auch hinneige, die Fittig'sche Chinonformel als die wahrscheinlichere an, so ist das so sehr verschiedene Verhalten von Chinon und Anthrachinon, welche dann beide Diparaketone sind,



offenbar so zu erklären, daß die Kohlenstoffatome im Chinon ein sehr viel größeres Bestreben haben, sich untereinander wieder so, wie im eigentlichen Benzolring zu verbinden, als die des Anthrachinons, den dem Anthracen eigentümlichen mittleren Ring zu bilden.

Darstellung von Chloranil.

Aus Paraphenyldiamin hatte schon A. Krause¹⁾ durch Einleiten von Chlor in eine Lösung der Base in Eisessig reines Tetrachlorchinon erhalten. Doch ist es nötig, große Mengen dieses Lösungsmittels anzuwenden, auch tritt leicht Verstopfen der Zuleitungsröhre ein. Ich habe es daher vorgezogen, salzsaures Paraphenyldiamin mit Kaliumchlorat und Salzsäure zu behandeln; man erhält so direkt ein gelbgefärbtes Produkt, welches keinen Stickstoff mehr enthält, dessen Schmelzpunkt zwischen 220° und 240° liegt und dessen Chlorgehalt 55,5 bis 56% betrug. Dem Chloranil entsprechen 57,7, dem Trichlorchinon 50,35% und einem Gemenge von 3 Tln. Tetrachlor- und 1 Tl. Trichlorchinon 55,9% Chlor. Hiermit stimmt auch ziemlich gut der Kohlenstoffgehalt. Es wurden 31,53% Kohlenstoff und 0,57% Wasserstoff gefunden. Umkrystallisieren aus Toluol liefert leicht ganz reines Tetrachlorchinon. Um bei der Beurteilung der Reinheit desselben nicht gezwungen zu

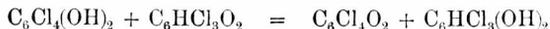
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12.** 52 [1879].

sein, jedesmal eine Chlorbestimmung auszuführen, war es wichtig, den *Schmelzpunkt des Chloranils* bestimmen zu können. Bekanntlich sublimiert dasselbe vollständig vor dem Schmelzen. Es läßt sich jedoch der Schmelzpunkt ganz gut beobachten, wenn man die mit der Substanz gefüllten Röhren zerschmilzt. Wiederholt umkrystallisiertes Tetrachlorchinon zeigt den konstanten Schmelzpunkt 290° (Quecksilberfaden ganz im Bad). Proben, welche bei $282\text{--}285^{\circ}$ schmolzen, lieferten bei der Analyse Zahlen, die dem Chloranil entsprechen, so daß man ein Produkt, welches über 280° schmilzt, als fast reines Tetrachlorchinon ansehen darf. Liegt der Schmelzpunkt tiefer, so ist auch der Chlorgehalt geringer; so wurden bei 270° nur $56,5\text{--}57\%$ erhalten. Dasselbe war auch der Fall bei einem sehr schönen käuflichen, offenbar aus Phenol dargestellten Material. In letzterem Fall schwärzte sich auch die Substanz bei der Schmelzpunktsbestimmung sehr erheblich, was bei ganz reinem Chloranil nicht erfolgt. Es ist aber das letztere im geschmolzenen Zustand dunkler gefärbt wie das feste, auch man kann nach dem Erstarren den Schmelzpunkt von neuem bestimmen, was bei denjenigen Proben von Chloranil aus Phenol, die ich zur Verfügung hatte, nicht möglich war.

Zur Darstellung von Derivaten, wie Chloranilsäure, thiochronsäurem Kalium, kann das aus Phenylendiamin erhaltene rohe Chloranil direkt benutzt werden. Will man aber ganz reines Tetrachlorchinon darstellen, so unterwirft man vor dem Umkrystallisieren das Rohprodukt zweckmäßig einer weiteren Operation, welche das Trichlorchinon entweder zerstört, auszieht, oder so viel wie möglich in Tetrachlorchinon umwandelt. Zum Entfernen des Trichlorchinons durch Oxydation kann man mit Vorteil Salpetersäure benutzen. Trennen läßt sich das Trichlorchinon vom Tetrachlorchinon bis zu einem gewissen Grad, wie weiter unten auseinandergesetzt ist, durch schweflige Säure oder durch Jodwasserstoff, was nur zweckmäßig ist, wenn es sich um gleichzeitige Gewinnung von Trichlorchinon handelt. Am besten ist es, das Trichlorchinon durch Salzsäure in Tetrachlorhydrochinon und Chloranil überzuführen.

Einwirkung von Salpetersäure auf rohes Chloranil. Ich habe wiederholt die Oxydation mittels Salpetersäure benutzt, um direkt das Rohprodukt ohne Krystallisation in fast reines

Chloranil überzuführen und teile einige Versuche hier mit. Man kann sowohl rauchende Salpetersäure wie gewöhnliche rohe Säure (36—40° B.) benutzen. Letztere wirkt etwas langsamer ein, doch läßt sich auch mit Hilfe derselben ein Chloranil von 280° Schmelzpunkt erhalten. 20 g rohes Chloranil wurden mit 60 ccm roher Salpetersäure auf dem Wasserbad während 6 Stunden erwärmt und nach dem Auswaschen mit heißem Wasser 14,5 g vom Schmelzpunkt 270° und 56,3% Chlorgehalt erhalten. Nochmals mit Salpetersäure in gleicher Weise behandelt, blieben 12 g unlösliches Produkt zurück, welches bei 280° schmolz. Beim Erhitzen von 20 g Rohchloranil mit nur 40 ccm roher Salpetersäure während 4 Stunden betrug die Ausbeute 17,5 g, aber der Schmelzpunkt lag schon bei 250°. Es tritt also beim Behandeln mit Salpetersäure, wie zu erwarten, Verlust an Substanz ein, aber die Krystallisation aus Toluol liefert nachher eine bessere Ausbeute, als wenn man das Rohprodukt direkt verwendet. Vorteilhafter ist es aber, an Stelle von Salpetersäure die *Einwirkung von Salzsäure auf Chloranil* zu benutzen. Wie aus den Versuchen von Levy und Schulz¹⁾ hervorgeht, werden Tri- und Tetrachlorchinon bei längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure in Tetrachlorhydrochinon verwandelt. Ich habe die Versuche mit Salzsäure von verschiedener Stärke wiederholt, und es ergab sich, daß das Trichlorchinon viel leichter wie Chloranil angegriffen wird. Schon durch Salzsäure von 18—20% Gehalt wird beim Erwärmen auf dem Wasserbad nach einer Stunde das Trichlorchinon vollständig verwandelt, während unter diesen Umständen Tetrachlorchinon unverändert zurückerhalten wird. Diese Versuche ergaben ferner, daß aus Trichlorchinon nicht ausschließlich Tetrachlorhydrochinon entsteht, sondern ein Gemenge von Tetrachlorchinon, Tetrachlorhydrochinon und Trichlorhydrochinon erhalten wird. Der Vorgang verläuft in der Weise, daß das zuerst gebildete Tetrachlorhydrochinon durch unverändertes Trichlorchinon zu Chloranil, entsprechend der Gleichung



oxydiert wird. Ein wesentlicher Unterschied besteht nicht, ob man mit konzentrierter oder verdünnter Salzsäure arbeitet.

¹⁾ Ann. Chem. **210**, 154 [1881].

Daß der Vorgang so zu erklären ist, wie es obige Gleichung ausdrückt, wird durch folgenden Versuch bewiesen. 0,6 g Tetrachlorhydrochinon und 0,5 g Trichlorchinon wurden etwa eine halbe Stunde lang mit etwas Wasser auf 100° erwärmt, und das Ungelöste mit kaltem Alkohol behandelt. Es blieben etwas mehr wie 0,5 g Chloranil vom Schmelzpunkt 280° zurück. In der alkoholischen Lösung befand sich nur wenig in Wasser unlösliches Hydrochloranil, das übrige bestand aus Trichlorhydrochinon. Die Umwandlung war hier also so gut wie quantitativ erfolgt.

Behandelt man nun das rohe Chloranil mit Salzsäure und oxydiert dann, so erhält man ein viel höher schmelzendes Produkt, und zwar lag der Schmelzpunkt meist bei 270°, bei guten Operationen nie unter 265° und zuweilen sogar bei 280°. Es hängt dies wesentlich von der Beschaffenheit des Rohchinons ab. Man kann bei diesem Verfahren, nachdem man mit Salzsäure behandelt hat, mit Wasser ausziehen und so etwas Trichlorhydrochinon als Nebenprodukt gewinnen. Auf diese Weise wurde aus 6 g Paraphenyldiamin 11,3 g Chloranil, welches bei 270° schmolz, und 0,6 g Trichlorchinon gewonnen. Letzterer war aus dem wässerigen Auszug mit Kaliumdichromat gefällt worden. Bei den meisten Darstellungen habe ich aber dieses Ausziehen mit Wasser unterlassen.

Aus diesen Versuchen ergab sich nun folgendes Verfahren als zweckmäßig, um Chloranil darzustellen. Dasselbe wurde sowohl mit wenig Substanz wie mit Mengen von 100 bis 500 g ausgeführt und zwar so, daß im kleinen Bechergläser und bei größeren Mengen irdene Töpfe benutzt wurden, die man am besten so groß wählt, daß sie etwa zu einem Drittel angefüllt sind. Nehmen die Substanzen die Hälfte ein, so muß man sehr vorsichtig arbeiten, damit kein Übersteigen eintritt.

100 g salzsaures p-Phenyldiamin werden mit 250 ccm Wasser und 800 ccm roher Salzsäure übergossen oder man wendet 60 g gepulvertes p-Phenyldiamin, 920—950 ccm Salzsäure und 170—180 ccm Wasser an. Das Gefäß, in dem sich diese Substanzen befinden, stellt man in Wasser von Lufttemperatur. Man fügt nur sehr allmählich 250 g Kaliumchlorat, welches am besten grob krystallisiert ist, hinzu, doch

so langsam, daß die Temperatur anfangs auf höchstens 35—40° steigt und später sich auf 20—30° hält. Erwärmt sich die Masse zu stark, so geht nicht nur zu viel Chlor verloren, sondern es bilden sich auch Oxyde des Chlors, die durch schwache Explosionen ein Herausschleudern der Substanz bewirken. Am besten richtet man sich so ein, daß man das chlorsaure Kalium im Laufe eines Tages einträgt. Man läßt dann über Nacht stehen und erwärmt den folgenden Tag im Wasserbad anfangs bei langsam steigender Temperatur und dann bei 100°, bis alles Chlorat zersetzt ist. Man filtriert und wäscht gut mit heißem Wasser aus. Es werden so etwa 115 g rohes Chloranil erhalten. Zum Reinigen durch Salzsäure ist es nicht nötig, es in trockenem Zustand überzuführen. Man saugt gut mit der Pumpe ab oder entfernt das meiste Wasser durch Abpressen oder durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Am einfachsten ist es, das Gefäß, in dem man mit Salzsäure behandeln will, und zwar für kleine Mengen ein Becherglas, für große eine Schale, zu tariieren, und, wenn nötig, den Niederschlag so weit zu trocknen, daß er für 100 g salzsaures p-Phenylendiamin nicht erheblich mehr wie 250 g wiegt. Man fügt dann 350—400 ccm rohe Salzsäure hinzu und erwärmt 1—2 Stunden auf dem Wasserbad. Zum Oxydieren wendet man entweder chlorsaures Kali an, wobei man aber vorsichtig zugeben muß, da die Masse sonst leicht übersteigt, oder besser Kaliumdichromat, was den Vorteil hat, daß man warm operieren kann. Hat man vorher alle Salzsäure durch Auswaschen entfernt, so muß man etwas Säure zugeben. Viel Oxydationsmittel ist nicht erforderlich, da die Hauptmenge aus unangegriffenem Chloranil besteht.

Will man das Tetrachlorchinon krystallisieren, so benutzt man am besten, wie schon Stenhouse empfahl, durch Schwefelsäure gereinigtes Toluol. Für kleine Mengen eignet sich auch Eisessig.

Darstellung der Chloranilsäure.

Stenhouse gibt an, daß man aus 100 g reinem Chloranil 65 g Chloranilsäure erhält, doch geht aus seiner Arbeit nicht hervor, ob dieselbe wasserfrei war. Ich erhielt bei vielen Versuchen nur etwa 62 g bei 100° getrockneter Chlor-

anilsäure. Würde die Reaktion quantitativ verlaufen, so sollten 84 g entstehen. Man kann ebensogut Natronlauge wie Kalilauge nehmen, und zwar erfolgt die Umwandlung am vollständigsten, wenn dieselbe erwärmt angewandt wird. Man braucht bei Benutzen von Natron etwas weniger Flüssigkeit, zur Umwandlung aber etwas mehr Wasser zum Lösen des Natriumsalzes als wenn man chloranilsaures Kalium darstellt. Für 10 g Chloranil sind 9 g Natronhydrat, die in 200—220 ccm Wasser gelöst sind, erforderlich. Man befeuchtet das Chloranil gut mit Alkohol und trägt es in die bis auf 70—80° erwärmte Natronlösung ein, überläßt die Lösung sich selbst und nach 1—2 Stunden fügt man 20 g Kochsalz hinzu. Will man Kalihydrat benutzen, so nimmt man 12 g und 250 ccm Wasser. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit 10% Kochsalzlösung aus, bis das Filtrat fast farblos geworden ist.

Zur Darstellung der Chloranilsäure ist es aber vollkommen unnötig, kristallisiertes Chloranil anzuwenden. Man verwandelt entweder direkt das rohe Chloranil oder das wie oben angegeben mit Salzsäure behandelte. Im ersteren Fall ist die Arbeit geringer, im letzteren erhält man etwas mehr Chloranilsäure. In beiden Fällen ist es zweckmäßig das Chloranil nicht zu trocknen, da es sich feucht leichter in Alkali löst, und ein Zusatz von Alkohol dann selbstverständlich nicht erforderlich ist. Für das aus 100 g salzsaurem Phenylendiamin oder 60 g Phenylendiamin erhaltene Produkt verwendet man 100 g NaOH und 2 Liter Wasser. Beim Lösen des mit Kochsalz ausgefällten und mit Kochsalzlösung ausgewaschenen Natriumchloranilats nimmt man zuerst wenig heißes Wasser, um das Chlornatrium zu entfernen und dann 1½—2 Liter Wasser. Man filtriert am besten durch einen Heißwassertrichter. Zum Auswaschen der Chloranilsäure ist es zweckmäßig, zuerst verdünnte Salzsäure (10%) und dann wenig kaltes Wasser zu nehmen. Bei Anwendung von rohem Chloranil wurden 42—44 g, bei mit Salzsäure behandeltem 46—50 g bei 100° getrocknete Chloranilsäure erhalten. Alle diese Ausbeuten beziehen sich auf das technische Paraphenylendiamin oder dessen Chlorhydrat, beide Rohmaterialien zeigten in betreff der Ausbeuten keinen erheblichen Unterschied.

Krystallwassergehalt der Chloranilsäure. — Zur Beurteilung der bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen Mengen war es nötig, den Krystallwassergehalt in Betracht zu ziehen. Wir besitzen darüber nur eine Angabe von Erdmann, nach der derselbe einem Molekül Wasser entspricht, welches bei 115° entweicht. Es muß aber hier ein Irrtum vorliegen; ich fand bei mehreren Bestimmungen, daß die Chloranilsäure mit 2 Mol. Wasser krystallisiert. Dasselbe entweicht rasch und vollständig bei Wasserbadtemperatur, langsam auch im Exsiccator über Schwefelsäure. Beim Erwärmen auf 120° tritt dann kein weiterer Verlust ein.

0,4026 g lufttrockene Chloranilsäure verloren 0,0587 bei Wasserbadtemperatur, während $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt. 0,5102 g im Wasserbad erwärmt gaben 0,0762 Gewichtsverlust. 0,6548 g über Schwefelsäure 0,0980 Gewichtsverlust.

	Berechnet für $C_6H_2O_4Cl_2 + 2H_2O$	Gefunden	
H_2O	14,69	14,57	14,90 14,96

Da es bei Versuchen über Darstellungsmethoden immer nützlich ist, die Löslichkeitsverhältnisse der in Betracht kommenden Substanzen zu kennen, so hat sich Hr. Dr. Weltner der Aufgabe unterzogen, folgende Bestimmungen auszuführen.

Löslichkeit der Chloranilsäure.

12,3310 g einer bei $13,5^{\circ}$ gesättigten Lösung enthielten 0,0231 wasserfreie Chloranilsäure. 35,0265 g bei 99° gesättigten Lösung 0,4897. 34,4741 g bei $98,8^{\circ}$ gesättigten Lösung 0,4661.

100 Tle. Wasser lösen also bei $13,5^{\circ}$ 0,19 Tle. wasserfreie Chloranilsäure.
 100 „ „ „ „ „ $98,8^{\circ}$ 1,37 „ „ „
 100 „ „ „ „ „ 99° 1,41 „ „ „

Chloranilsaures Kalium. — In Übereinstimmung mit Erdmann ergaben die Versuche, daß Kaliumchloranilat 1 Mol. Krystallwasser enthält, welches bei 110 — 115° entweicht. Bei Wasserbadtemperatur verliert aber das Salz nichts von dem Krystallwasser. Die Löslichkeit wurde daher auf das bei 100° getrocknete Salz $C_6O_4Cl_2K_2 + H_2O$ berechnet.

10,2964 g bei 20° gesätt. Lös.	lieferten	0,1908	Kaliumchloranilat.
8,5612 g „ 20° „ „ „		0,1581	„
7,0304 g „ 22° „ „ „		0,1312	„
20,7512 g „ $98,6^{\circ}$ „ „ „		1,8451	„
19,1592 g „ $98,3^{\circ}$ „ „ „		1,7161	„

100 Tle. Wasser lösen also bei:

20°	22°	98,3°	98,6°	
1,88	1,90	9,75	9,83	krystallisiertes Salz,
1,77	1,79	9,18	9,25	wasserfreies „ .

Chloranilsaures Natron. — Nach Hesse enthält dieses Salz 4 Mol. Krystallwasser, von denen schon die Hälfte im Exsiccator über Schwefelsäure fortgeht, der Rest entweicht zum größten Teil bei 100°; leicht und vollständig bei 110°. Es wurde daher bei folgenden Bestimmungen das Salz bei 110° getrocknet.

Es ergibt sich aus diesen Bestimmungen, daß das Natriumsalz weniger löslich wie das Kaliumsalz ist.

9,8403 g	bei 21°	gesättigte Lösung	lieferten	0,1031	Salz.
8,0896 g	„ 22°	„	„	0,0873	„
22,7820 g	„ 98°	„	„	1,2688	„
37,7232 g	„ 99°	„	„	2,2009	„

100 Tle. Wasser lösen bei:

21°	22°	98°	99°	
1,06	1,09	5,89	6,19	Tle. wasserfreies chloranilsaures Natron.

Reduktion und Trennung von Tri- und Tetrachlorchinon.

Wie Stenhouse mit Recht hervorhob, eignet sich schweflige Säure nicht dazu, Tetrachlorchinon in Tetrachlorhydrochinon zu verwandeln, da ein Teil in Trichlorhydrochinon und ein schwefelhaltiges Derivat derselben übergeht. Ich hatte die Anwendung derselben auch früher nur empfohlen, um so aus dem Rohchloranil einerseits Trichlorchinon, andererseits ein reineres Chloranil zu erhalten, und sie hatte diesem Zweck vollständig entsprochen. Als quantitative Trennungsmethode, wie Widmann¹⁾ es irrtümlich aufgefaßt hat, habe ich dieselbe nicht angesehen.

Immerhin schien es mir aber der Mühe wert, zu versuchen, ob nicht trotzdem eine Scheidung von Tri- und Tetrachlorchinon durch schweflige Säure zu bewirken sei. Bei Anwendung dieser Körper in ganz reinem Zustande zeigte es sich nun, daß Trichlorchinon sehr rasch schon in der Kälte

¹⁾ Ann. Chem. 193. 237 [1878].

vollständig verwandelt wird, während schweflige Säure das Chloranil nur langsam angreift. Wie der Salzsäure gegenüber ist auch in diesem Falle das dreifach gechlorte Chinon das stärkere Oxydationsmittel. Es läßt sich auf dieses Verhalten eine Trennungsmethode basieren, welche um so bessere Resultate gibt, je größer in einem Gemisch die relative Menge an Trichlorchinon ist. Zu diesem Zwecke befeuchtet man die Chlorderivate mit etwas Alkohol, übergießt mit der zehnfachen Menge Wasser und leitet bei gewöhnlicher Temperatur während 10 Minuten einen starken Strom von Schwefeldioxyd ein. Man filtriert dann und wäscht sofort mit kaltem Wasser aus. Der größte Teil des gebildeten Trichlorhydrochinons ist in den Filtraten enthalten. Der Rückstand wurde kalt mit Alkohol ausgezogen, der den Rest des Trichlorhydrochinons und auch etwas Tetrachlorhydrochinon leicht löst. Von letzterem war nur äußerst wenig gebildet. Der Rückstand schmolz bei 282—285°, bestand also nur aus Tetrachlorchinon.

1,5 g Tetrachlorchinon lieferte 1,4 unverändertes $C_6O_2Cl_4$. 1 g Trichlorchinon hinterließ keinen Rückstand und es wurden 0,95 $C_6HCl_3(OH)_2$ erhalten. 1,35 g Tetrachlorchinon und 1,35 Trichlorchinon lieferten 1,30 $C_6O_2Cl_4$ und 1,40 $C_6HCl_3(OH)_2$. 2 g Tetrachlorchinon und 1,1 Trichlorchinon lieferten 1,92 $C_6O_2Cl_4$ und 0,92 $C_6HCl_3(OH)_2$. 3 g Tetrachlorchinon und 1 Trichlorchinon lieferten 2,5 $C_6O_2Cl_4$.

Auf diese Weise lassen sich daher Tri- und Tetrachlorchinon besser trennen wie durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor, da es schwieriger ist, das Trichlorhydrochinon vollkommen durch Wasser vom Tetrachlorhydrochinon zu scheiden.

Auf Grund obiger Beobachtungen kann man also nach wie vor aus Gemengen, z. B. aus dem bei der Krystallisation des Chloranils in den letzten Mutterlaugen enthaltenen, das Trichlorchinon durch schweflige Säure ausziehen und ist es zweckmäßig wie oben zu verfahren und das Schwefeldioxyd nicht länger wie eine Viertelstunde einzuleiten und zwar in der Kälte. Bei meinen früheren Darstellungsmethoden und bei Anwendung größerer Mengen ist auch jedenfalls viel Tetrachlorchinon unangegriffen geblieben.

Will man aber Tetrachlorchinon in Tetrachlorhydrochinon verwandeln, so wendet man nach dem Vorschlag von Sten-

house Jodwasserstoff an; doch ziehe ich vor, den gelben Phosphor durch roten zu ersetzen. Man erhält auch in diesem Fall bei Anwendung sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure farbloses Tetrachlorhydrochinon. Ich habe für 10 g Chloranil 1 g roten Phosphor, 15 ccm Wasser und 3–4 ccm Jodwasserstoffsäure (50%) oder selbst nur 2 ccm der letzteren benutzt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad wird die ganze Menge farblos. Man filtriert ab und löst das Tetrachlorchinon zur Trennung von etwas überschüssigem Phosphor in Alkohol. Man erhält fast quantitative Ausbeute.

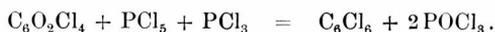
Trichlorhydrochinon wird aus Trichlorchinon ebensogut mittels Jodwasserstoffsäure wie durch schweflige Säure erhalten.

Perchlorbenzol aus Chloranil.

Ich hatte früher gefunden, daß aus Chloranil und Phosphorchlorid Perchlorbenzol entsteht:



und daß es nötig ist, etwas Phosphoroxychlorid zuzufügen. Will man diese Reaktion als Darstellungsweise benutzen, so ersetzt man zweckmäßig das Phosphoroxychlorid durch Phosphortrichlorid; es genügt dann 1 Mol. Pentachlorid anzuwenden und erfolgt die Umwandlung glatt nach der Gleichung:



Da keine gasförmigen Produkte auftreten, so kann man viel größere Mengen Substanz in die Röhren füllen. 6 g Chloranil, mit 6 g PCl_5 und 5–6 g PCl_3 während 4 Stunden auf 190–200° erhitzt lieferten 6,6 g reines Hexachlorbenzol, während sich 6,8 g nach obiger Gleichung bilden können.

Bei einer Reihe von Versuchen im Chloranil nur das eine Atom Sauerstoff zu ersetzen und so zu dem sogenannten Hexachlorphenol zu gelangen, indem dasselbe nur mit 1 Mol. PCl_5 und zwar ohne oder mit Zugabe von Phosphoroxychlorid erhitzt wurde, entstanden Gemenge von Perchlorbenzol, einer phosphorhaltigen Verbindung und vermutlich auch Hexachlorphenol, doch konnte letzteres nicht isoliert werden. Wurde das Gemenge mit Wasser behandelt, so ließ sich nachher Pentachlor-

phenol isolieren, dasselbe schmolz bei 185—186°, löste sich leicht in Alkalien und wurde wieder unverändert gefällt.

0,2702 g gaben 0,2755 CO₂ und 0,0160 H₂O.

0,1722 g „ 0,4590 AgCl.

	Berechnet für C ₆ HOCl ₅	Gefunden
C	27,07	27,78
H	0,38	0,37
Cl	66,17	66,14

9.

Über Bromanil

von C. Graebe und L. Weltner.

(Ann. Chem. 263. 31—38 [1891].)

Im Anschluß an die vorstehende Arbeit haben wir das Bromanil zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, welche in folgende Teile zerfällt.

1. Darstellung von Bromanil.
2. Darstellung von Bromanilsäure.
3. Verhalten des Bromanils gegen Phosphorchlorid und Phosphorbromid.
4. Einwirkung der Sulfite auf Bromanil.

1. *Darstellung von Bromanil.*

Die bisher benutzte Darstellungsweise des Bromanils nach Stenhouse aus Phenol, durch Einwirkung eines Gemenges von Brom und Jod, leidet an dem Übelstand, daß dabei heftig riechende Bromphenole auftreten und eine große Menge Jod erforderlich ist. Wir hatten uns daher die Aufgabe gestellt, die Bedingungen zu untersuchen, unter denen Bromanil aus Phenylendiamin entsteht, und sind hierbei zu einer Methode gelangt, nach der Bromanil noch leichter zu erhalten ist wie Chloranil. Anfangs verfahren wir in ähnlicher Weise wie bei der Gewinnung des letzteren, indem wir das käufliche

salzsaure Paraphenyldiamin mit unterbromigsauerm Natron und Salzsäure behandelten. Das erhaltene Produkt glich vollkommen dem Bromanil, schmolz etwas zu tief und lieferte bei der Analyse solche Mengen Halogensilber, welche 73,6 und 74,1% Brom entsprechen, während das Bromanil 75,47% enthält. Nach dem Krystallisieren aus Chloroform wurden aber Zahlen erhalten, welche auf Brom berechnet 76,85 und 76,89% ergaben. Danach war es wahrscheinlich, daß neben Bromanil etwas Chlorbromanil sich bildet. Durch Reduktion des Halogensilbers ergab die Analyse in der Tat 5,17% Cl und 68,02% Br, so daß also wohl ein Gemenge von Bromanil und Tribromchlorchinon vorlag; für letzteres berechnen sich 63,24% Br und 9,35% Cl. Wir haben deshalb später das Paraphenyldiamin selbst benutzt und es in schwefelsaurer, bromwasserstoffsaurer und essigsaurer Lösung der Bromierung sowohl mit freiem Brom wie mit Hypobromit unterworfen und Produkte erhalten, welche neben Tetrabromchinon immer etwas Tribromchinon enthielten, aber durch Krystallisation leicht ganz reines Bromanil lieferten. Wir gehen auf diese Versuche nicht ein, weil es sich zeigte, daß man viel reichlichere Ausbeuten von Bromanil erhält, wenn man nicht in wässriger Lösung arbeitet, sondern das in Eisessig gelöste Paraphenyldiamin mit Brom mischt.

10 g gepulvertes Paraphenyldiamin werden in 40 ccm Eisessig gelöst, wobei man etwas erwärmen kann. Dann gießt man diese Lösung nach dem Erkalten zu 40 ccm Brom, welche sich in einem Becherglas oder Kölbchen befinden, welches durch kaltes Wasser gekühlt wird. Man fügt sie ganz allmählich hinzu, so daß so wenig wie möglich Bromdämpfe entweichen. Beim Zufließenlassen aus einem Tropftrichter tritt leicht Verstopfen des letzteren ein, da sich am Ausfluß Bromanil bildet, wir haben deshalb die Anwendung desselben vermieden. Die Masse wird sehr bald zum Teil fest, daher ist es gut, von Zeit zu Zeit umzurühren. Man läßt dann das Gemisch über Nacht stehen und erwärmt den anderen Tag so lange auf dem Wasserbad, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff und das Entweichen von etwas überschüssigem Brom aufgehört hat oder nur noch schwach ist. Man gibt Wasser hinzu, erwärmt mit demselben kurze Zeit, filtriert und wäscht

aus. Das erhaltene Produkt ist meist dunkelbraun oder schwärzlich gefärbt. Man trocknet es und unterwirft es einer Oxydation mittels Salpetersäure. Man übergießt es im Becherglas kalt mit 40 ccm roher gewöhnlicher Salpetersäure (36 bis 40° B.), erwärmt auf dem Wasserbad einige Stunden und dampft schließlich zur Trockene. Bei größeren Mengen wird man am besten eine Schale benutzen. Man gibt dann nach dem Erkalten 40 ccm rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt nochmals während 2—3 Stunden, anfangs mäßig und dann bei voller Wasserbadtemperatur. Hierauf wird mit Wasser versetzt und ausgewaschen. Es bleibt ein schön gelber Rückstand zurück, der gewöhnlich einen zwischen 280° und 285° liegenden Schmelzpunkt zeigt und dessen Bromgehalt (75,3%) kaum von dem des reinen Bromanils abweicht. Aus Toluol erhält man es schön krystallisiert und es schmilzt dann bei 295—300°. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Tetrabromchinons liegt bei 300° (Quecksilberfaden ganz im Bad); durch Umkrystallisieren oder Sublimieren steigt er nicht mehr. Aus 10 g Paraphenyldiamin wurden nach der beschriebenen Methode 30—32 g des bei 280—285° schmelzenden Produkts erhalten, welches aus Toluol krystallisiert, 27—28 g vom Schmelzpt. 295° lieferte. Dasselbe gab bei der Analyse dem Bromanil genau entsprechende Zahlen.

0,1567 g gaben 0,0985 CO₂ und 0,0015 H₂O.
0,2092 g „ 0,3716 AgBr.

	Berechnet für C ₆ O ₂ Br ₄	Gefunden
Br	75,47	75,47
C	16,98	17,10
H	0,00	0,10

Wir hatten bei einzelnen Versuchen Halogenüberträger wie Eisenchlorid oder Eisenbromid hinzugefügt, aber keine Erhöhung der Ausbeute erhalten. 10 g Phenyldiamin könnten 39,2 g Bromanil bilden.

Da nach Istrati¹⁾ Perchlorbenzol durch Kochen mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure Chloranil liefert, so hatten wir auch Perbrombenzol in derselben Weise behandelt. Es zeigte sich aber, daß das Hexa-

¹⁾ Bull. d. la Soc. chimique [3] 3, 184 [1890].

brombenzol viel widerstandsfähiger ist. 2 g C_6Br_6 , welche mit 15 ccm konz. H_2SO_4 und 25 ccm NO_3H (1,5 spez. Gew.) während 15 Stunden am Rückflußkühler erhitzt worden waren lieferten nur Spuren von Bromanil. Hexachlorbenzol war unter denselben Versuchsbedingungen etwa zur Hälfte in Chloranil übergegangen. Das leicht zugängliche Hexabrombenzol ist also nicht zur Darstellung von Bromanil geeignet.

2. Darstellung der Bromanilsäure.

Zur Gewinnung von Bromanilsäure ist es unnötig, krystallisiertes Bromanil anzuwenden; man benutzt am besten das aus p-Phenylendiamin erhaltene in feuchtem Zustande. Das aus 10 g Phenylendiamin entstandene und mit Salpetersäure oxydierte Bromanil wird feucht in eine auf 80° erwärmte Lösung von 20 g Ätznatron in 450–500 ccm Wasser eingetragen, und nach 1–2 Stunden gibt man 40–50 g Kochsalz hinzu. Sowie sich dieses gelöst hat, kann man abfiltrieren. Man wäscht mit 10% Kochsalzlösung etwas nach. Doch ist hier längeres Auswaschen nicht so wichtig, wie bei der Chloranilsäure, da das Filtrat weniger gefärbt ist. Man fällt die Bromanilsäure aus dem in heißem Wasser gelösten bromanilsauren Natron mit Salzsäure. Die Ausbeute betrug 16 g.

Wendet man getrocknetes oder krystallisiertes Bromanil an, so muß man es mit Alkohol gut anfeuchten und am besten zerreiben. Man nimmt 10 g Bromanil, 6,2–6,5 g Ätznatron oder 7,5 g KOH und 150 ccm Wasser. Aus 10 Tln. reinem Bromanil wurden 5,4 Tle. Bromanilsäure erhalten, während bei quantitativer Reaktion 7 Tle. entstehen können.

Die Bromanilsäure scheidet sich aus wässriger Lösung mit Krystallwasser aus, verwittert aber schon bei längerem Liegen an der Luft und wird beim Erwärmen auf 100° rasch wasserfrei.

Löslichkeit der Bromanilsäure in Wasser.

13,3473 g	bei $13,5^\circ$	gesätt. Lösung	enthielten	0,0183	Bromanilsäure.
11,3615 g	„ $15,5^\circ$	„	„	0,0164	„
15,9095 g	„ 99°	„	„	0,3514	„
34,0565 g	„ 99°	„	„	0,7459	„

100 Tle. Wasser lösen demnach bei			
13,5°	15,5°	99°	
0,14	0,145	2,26	2,24

Bromanilsaures Kalium. — In Übereinstimmung mit Steh-
house fanden wir, daß das Salz 2 Mol. Krystallwasser enthält;
dieselben entweichen leicht bei 100°.

7,7131 g bei 14° gesättigter Lösung lieferten 0,3717 wasserfreies
Salz, 100 Tle. Wasser lösen bei dieser Temperatur also 5,06 Tle. brom-
anilsaures Kalium.

Bromanilsaures Natrium. — Dieses Salz verliert gleichfalls
sein Krystallwasser (4 Mol.)¹⁾ vollkommen bei 100°. Wie bei
den entsprechenden chloranilsauren Salzen zeigt sich auch bei
den bromanilsauren, daß dasjenige des Natriums weniger lös-
lich ist als das Kaliumsalz.

3,6330 g einer bei 21° gesättigten Lösung lieferten 0,1044 wasser-
freies Salz. 100 Tle. Wasser lösen also bei dieser Temperatur 2,95 Na-
triumbromanilat.

3. *Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chloranil.*

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bromanil hätte,
entsprechend der Bildung von Hexachlorbenzol aus Chloranil,
Dichlortetrabrombenzol entstehen können. Der Versuch zeigte
aber, daß nicht nur der Sauerstoff, sondern auch alles Brom
durch Chlor ersetzt wird, indem das Phosphoroxychlorid zum
Teil in Phosphoroxybromid verwandelt sich und auch Brom
an Stelle von Chlor in freiem Zustand auftritt. 1,5 g Brom-
anil wurden mit 3,8 g Phosphorchlorid und 3—4 g Phosphor-
oxychlorid während vier Stunden auf 190—200° erwärmt. Die
Röhre enthielt freies Brom und es hatten sich in derselben
lange Nadeln ausgeschieden. Auf Wasserzusatz wurde noch
etwas farblose Substanz gefällt und im ganzen 0,9 erhalten.

Aus Chloroform krystallisiert schmolzen sie bei 220 bis
222°; sie enthielten kein Brom und gaben bei der Analyse
folgende Zahlen.

0,1218 g gaben	0,1133 CO ₂	und 0,0011 H ₂ O.
0,0700 g	„	0,2123 Halogensilber und dieses 0,1583 Ag.

¹⁾ Sarauw, Ann. Chem. 209. 115 [1881].

	Berechnet für C_6Cl_6	Gefunden
C	25,26	25,36
H	0,00	0,10
Cl	74,74	75,00

Aus 1,5 g Bromanil können sich theoretisch 1 g Hexachlorbenzol bilden; die Reaktion ist daher quantitativ verlaufen

3b. *Bromanil und Phosphorbromid.*

Über die Einwirkung von Phosphorbromid auf Bromanil liegt nur eine kurze Angabe von Ruoff vor, daß sich durch diese Reaktion leicht Hexabrombenzol darstellen lasse. Es zeigte sich, daß beim Erwärmen von gleichen Molekülen Bromanil, Phosphorbromid und Phosphorbromür die Temperatur von 200° nicht genügt. Dagegen verlief die Reaktion glatt, als wir 2 g Bromanil mit 4 g PBr_5 und 4 g PBr_3 während 4 Stunden auf 260 – 280° erhitzen. Es waren 2,3 g Hexabrombenzol, also genau die theoretisch mögliche Menge, entstanden. Durch Sublimation konnten sie leicht vollkommen rein erhalten werden; sie schmolzen über 300° und lieferten Zahlen, welche der Formel C_6Br_6 entsprechen.

0,1834 g gaben 0,0886 CO_2 und 0,0008 H_2O .

0,1268 g „ 0,2592 AgBr.

	Berechnet für C_6Br_6	Gefunden
C	13,04	13,16
H	0,00	0,05
Br	86,96	86,98

Da ja das Hexabrombenzol leicht aus Benzol darzustellen ist, so ist die Anwendung von Bromanil hierzu unnötig.

4. *Einwirkung von Sulfiten auf Bromanil.*

Stenhouse¹⁾ erwähnt kurz, daß schweflige Säure Alkalien aus Bromanil die Salze der Thiochronsäure, wie einer Disulfodibromhydrochinonsäure bilden. Da es immerhin ein Interesse bot, zu untersuchen, ob sich Bromanil vollkommen so wie Chloranil verhält, so haben wir diese Versuche aufgenommen. Es hat sich ergeben, daß durch konzentrierte Lösungen von

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. S. 21 [1872].

Kaliumsulfit als Hauptprodukt thiochronsäures Kali entsteht, wendet man aber verdünnte Lösungen von Disulfit an, so entsteht das Salz der Dibromhydrochinondisulfonsäure. 1 g Bromanil wurden in 40 ccm Lösung eingetragen, welche 2,8 g Kaliumdisulfit enthielten und schwach erwärmt waren. Es wurde dann die Temperatur gesteigert, bis sich alles Bromanil gelöst hatte. Aus der etwas eingedampften Flüssigkeit schieden sich nur farblose Krystalle aus, welche der Formel



entsprechend zusammengesetzt sind.

0,3805 g lufttrockenes Salz auf 110° erhitzt verloren	0,0235 H ₂ O.
0,5886 g „ „ „ 110° „ „	0,0364 H ₂ O.
0,1370 g bei 35° getrocknetes Salz	0,1218 K ₂ SO ₄ .
0,1980 g „ 110° „ „	0,1477 AgBr.
0,1376 g „ 110° „ „	0,1246 BaSO ₄ .

	Berechnet	Gefunden
K	15,47	15,29 —
Br	31,74	31,75 —
S	12,69	12,49 —
2 H ₂ O	6,66	6,17 6.19

Das *Kaliumsalz* ist leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser und auch in Alkohol gut löslich. Er bildet farblose Nadeln. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes Chlorbarium hinzu, so scheiden sich nach und nach farblose Nadeln des *Bariumsalzes* aus, welches in kaltem Wasser sehr wenig und besser in heißem löslich ist, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_6\text{Br}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

0,1572 g lufttrockenes Salz verloren bei 110°	0,0051 H ₂ O.
0,1501 g bei 110° getrocknetes Salz lieferten	0,0626 BaSO ₄ .

	Berechnet	Gefunden
Ba	24,33	24,51
H ₂ O	3,09	3,24

10.

Über 1,3-Pyrogalloldimethyläther und über 2,6-Dimethoxychinon

von C. Graebe und H. Hess.

(Ann. Chem. **340**. 232—243 [1905].)

Als wir vor ungefähr zwei Jahren unsere Arbeit begonnen hatten, war über partielle Methylierung des Pyrogallols fast nichts bekannt. Hofmann hat nur kurz angegeben, daß hierbei dasjenige Produkt, welches Cedrret liefert, in geringer Menge sich bildet. Im Anschluß an die Arbeit von Graebe und Martz über Syringasäure unternahmen wir es, die Einwirkung von Dimethylsulfat in dieser Richtung zu untersuchen und zwar wesentlich, um zu ermitteln, ob sich auf diese Weise der 1,3-Pyrogalloldimethyläther darstellen läßt. Inzwischen haben Herzig und Pollak¹⁾ ihre Beobachtungen über partielles Methylieren von Pyrogallol mittels Jodmethyl veröffentlicht. Sie erhielten bei Anwendung gleicher Moleküle von Pyrogallol und Kalihydrat ein Gemenge der beiden Monomethyläther, von Dimethyläther und unverändertem Pyrogallol. Zu genau demselben Resultate sind wir bei Benutzung von Dimethylsulfat gelangt.²⁾

Bei diesen Methylierungen wie bei der Darstellung von Pyrogalloltrimethyläther nach Ullmann³⁾ ist es zweckmäßig, die Versuche in einem Ballon auszuführen und die Luft durch Leuchtgas zu verdrängen, ehe man das Alkali hinzufügt. Man erhält direkt ein weniger gefärbtes Produkt. Es wurden gleiche Moleküle Ätznatron (Lösung von 10⁰/₀) und Pyrogallol angewandt und unter Umschütteln ein Überschuß von Dimethylsulfat, ungefähr 1¹/₂ Mol., langsam zufließen gelassen. Die

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **25**. 506 [1904].

²⁾ H. Hess, Dissert. Genf 1904.

³⁾ Ann. Chem. **327**. 116 [1903].

Flüssigkeit erwärmt sich und nimmt eine rotbraune Färbung an. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und zieht mit Äther aus. Beim Destillieren geht ungefähr ein Drittel, 34% des angewandten Pyrogallols, zwischen 258° und 265° über, welches wie Analyse I zeigt, wesentlich aus Monomethyläther besteht. In die Acetylverbindung übergeführt und dann diese verseift, wurde ein Öl erhalten, welches bei 262° (Analyse II) destillierte, also fast genau bei derselben Temperatur wie der 1,3-Pyrogalloldimethyläther, doch ist es dem analytischen Resultate nach ein Monomethyläther.

0,3057 g gaben 0,6673 CO₂ und 0,1664 H₂O.
 0,2049 g „ 0,4484 CO₂ „ 0,0999 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₈ O ₃	Gefunden	
C	60,00	59,53	59,71
H	5,71	5,76	5,41

Da dieses Öl mit Phtalsäureanhydrid keine Fluoresceinbildung zeigt und es bei weiterem Methylieren neben Trimethylpyrogallol den 1,3-Dimethyläther liefert, so muß es dem 1-Methyläther entsprechen. Daß derselbe aber noch nicht ganz rein war, geht aus der inzwischen von Herzig und Pollak publizierten Arbeit hervor, welche den 1-Monomethyläther aus der Methylpyrogallolcarbonsäure rein und vom Schmelzpunkt 37—40° erhalten hatten. Unser flüssiger Äther muß aber der Hauptmenge nach aus dem 1-Monomethyläther bestehen, da er dasselbe Acetylderivat und zwar als Hauptprodukt liefert, das Herzig und Pollak beschrieben haben. Dieselben geben den Schmelzpunkt zu 91—93° an, wir fanden 91,5°.

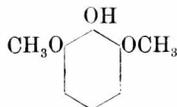
0,1617 g gaben 0,3476 CO₂ und 0,0781 H₂O.

	Berechnet für Diacetylmethyläther, C ₁₁ H ₁₂ O ₅	Gefunden
C	58,90	58,63
H	5,40	5,40

Mit Hilfe von Eisenchlorid haben wir nachgewiesen, daß in dem nicht durch das Acetat gereinigten Methyläther sich geringe Mengen des 1,3-Dimethyläthers befinden; es bildete

sich etwas Cedriret. Bei den Versuchen, den 1-Methyläther weiter zu methylieren, entstand gleichfalls der symmetrische Dimethyläther, doch wurden bei Anwendung von 2 g Methyläther aus dem Methylierungsprodukt nur 0,23 g Cedriret erhalten, was 0,25—0,3 g Dimethyläther entspricht.

1,3-Pyrogalloldimethyläther,



Dieser interessante Äther ist bekanntlich derjenige Bestandteil des Buchenholzteers, der bei der Oxydation das von Reichenbach entdeckte Cedriret liefert. A. W. Hofmann war es zuerst gelungen, ihn in krystallisiertem Zustande zu isolieren, doch war dies eine sehr umständliche Arbeit, die, wie er angab, auch nur durch industrielle Hilfe möglich war. Der Güte des Vereins für chemische Industrie in Mainz hatte der eine von uns ein sehr schönes Präparat von vorzüglicher Reinheit zu verdanken. Aus einer Mitteilung von Herrn Dr. Collischonn geht hervor, daß die Isolierung des krystallisierten Pyrogalloldimethyläthers aus dem Buchenholzteer eine recht schwierige war. Jetzt können jedoch leicht Hunderte von Kilo dargestellt werden; leider fehlt aber bisher eine Verwendung.

Hofmann hatte angegeben, daß unter den Produkten, welche beim Methylieren des Pyrogallols mit Jodmethyl entstehen, sich auch derselbe Dimethyläther befinden muß, da dieselben beim Oxydieren mit Kaliumbichromat Cedriret liefern, doch hat er das synthetisch dargestellte Produkt nicht isoliert; seinen Angaben nach kann aber nicht viel von demselben entstanden sein. Wie oben bei den Methylierungsversuchen des Pyrogallols mit Dimethylsulfat angegeben ist, enthält der so dargestellte Pyrogallolmethyläther geringe Mengen des 1,3-Dimethyläthers. Wenn man den in einem Mol. Natronhydrat gelösten Monomethyläther einer weiteren Methylierung unterwirft, so bildet sich ebenfalls nur sehr wenig symmetrischer

Dimethyläther. Herzig und Pollak hatte in ihrer Untersuchung des Methylierens von Pyrogallol das Auftreten des 1,3-Dimethyläthers nicht nachgewiesen. Es ist daher bisher nicht gelungen, vom Pyrogallol ausgehend den im Buchenholztee enthaltenen Dimethyläther in fester Form zu gewinnen. Dagegen kann man ihn verhältnismäßig leicht und vollkommen rein aus der Syringasäure erhalten. Da sich diese Säure leichter reinigen läßt wie das Dimethylpyrogallol, so ist es zweckmäßig, von einer Syringasäure von vollkommen richtigem Schmelzpunkt auszugehen.

Die Syringasäure wird in einem Destillierkölbchen, welches in ein Ölbad taucht, zuerst auf $240\text{--}250^\circ$ während etwa 2 Stunden erhitzt, dann steigert man die Temperatur des Bades auf $260\text{--}265^\circ$ und erhält sie auf dieser Höhe so lange als etwas überdestilliert. Schließlich erhitzt man noch kurze Zeit auf 270° . Man erhält sofort erstarrenden Dimethyläther von richtigem oder fast richtigem Schmelzpunkt. War die angewandte Syringasäure nicht ganz rein, so schmilzt der Äther tiefer und ist schwieriger vollkommen zu reinigen. Auch wenn man gleich anfangs zu schnell erhitzt, erhält man ein weniger schönes Produkt. Aus 10 Tln. Syringasäure wurden 6,9—7 Tle. Dimethylpyrogallol erhalten (Theorie 7,7). Für den Fall, daß kein Dimethylpyrogallol aus Buchenholztee zur Verfügung steht, kann dies Verfahren sehr gut zur Gewinnung von 1,3-Pyrogalloldimethyläther benutzt werden, da die Syringasäure leicht aus Gallussäure darzustellen ist.

Der Schmelzpunkt des von dem Verein für chemische Industrie in Mainz gelieferten, sowie des aus Syringasäure erhaltenen Pyrogalloldimethyläthers liegt bei $54,8^\circ$ und sein Siedepunkt bei $262,7^\circ$ ($23,3^\circ$ niedriger als Phtalsäureanhydrid). Hofmann hat für diese Konstanten die Zahlen $51\text{--}52^\circ$ und 253° angegeben. 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 1,75 Tle. Dimethyläther.

Das *Pikrat* hatte R. v. Goedicke¹⁾ mit einem Präparate erhalten, dessen Siedepunkt etwas zu niedrig lag, wir haben es daher zum Vergleich mit reinem Dimethyläther dargestellt

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**. 3045 [1893].

und zwar genau nach demselben Verfahren, durch Vermischen molekularer, in Alkohol von 50% gelöster Mengen. Es hatten sich orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 61° gebildet; Goedicke hat ihn bei 53° beobachtet. Bei Versuchen, den Dimethyläther aus dem Pikrat durch Zersetzen mit Ammoniak zu regenerieren, schied sich Cedriret aus und die Lösung enthielt pikraminsaures Ammoniak. Kocht man das Pikrat mit Wasser, so erfolgt keine Cedriretbildung und es läßt sich der Pyrogalloldimethyläther verflüchtigen, wenn auch sehr langsam. Bequemer läßt sich die Spaltung durch Auflösen des Pikrats in Benzol und Schütteln mit einer Lösung von Ammoniumbicarbonat bewirken. Es bildet sich kein oder nur ganz geringe Mengen von Cedriret. Immerhin wurde bei Anwendung dieses Verfahrens zur Analyse etwas zu viel Pikrinsäure erhalten: 61,8% statt 59,8%, welche der Formel $C_8H_{10}O_3 + C_6H_2(NO_2)_3OH$ entsprechen. Zum Reinigen des Pyrogalloldimethyläthers scheint das Pikrat nicht zweckmäßig zu sein.

Bei der Einwirkung der verschiedensten *Oxydationsmittel* entsteht bekanntlich aus dem 1,3-Dimethyläther Cedriret. Die beste und zwar eine fast quantitative Ausbeute wurde mit Natriumnitrit in saurer Lösung erhalten, wobei Stickoxyd auftritt; 10 g Dimethyläther liefern 9,5—9,6 g Cedriret (Theorie 9,88). Dimethoxychinon entstand hierbei nicht in nachweisbarer Menge. Man löst den Pyrogalloldimethyläther in Essigsäure, fügt Wasser hinzu und läßt etwas mehr wie 2 Mol Natriumnitrit zutropfen. Ebensogut kann man den Äther in verdünntem Alkohol lösen, die gleiche Gewichtsmenge in Wasser gelöstes Natriumnitrit zufügen und dann ansäuern. In beiden Fällen scheidet sich das Cedriret sogleich aus. Beim Oxydieren mit Eisenchlorid lieferten 10 Tle. Pyrogalloldimethyläther nur 8,5 Tle. Cedriret. Eine gleichzeitige Bildung von Dimethoxychinon erfolgt auch hierbei nicht.

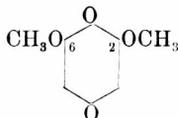
Das *Acetat* des Pyrogalloldimethyläthers wurde von Hofmann nur als nicht-krystallisierbare Masse erhalten und daher nicht analysiert. Unter den Präparaten, welche wir dem Verein für chemische Industrie verdanken, befindet sich ein prachtvoll krystallisiertes Acetylderivat, welches bei 53,5° schmilzt. Aus Alkohol von 50% läßt es sich gut krystallisieren, aus Eisessig scheidet es sich dagegen ölig aus.

0,1602 g gaben 0,3585 CO₂ und 0,0902 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	61,22	61,05
H	6,12	6,26

Das Acetat ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Eisenchlorid greift es weder in der Kälte noch beim Kochen an. Auch beim Erwärmen mit Eisessig und Natriumbichromat wird es kaum verändert. Dagegen entsteht beim Erwärmen mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. in alkoholischer Lösung Dimethoxychinon, doch mit weniger guter Ausbeute wie aus Pyrogalloltrimethyläther; Cedrret war dabei nicht entstanden.

2,6-Dimethoxychinon,



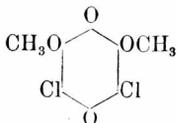
Dieses schöne Chinon wurde von A. W. Hofmann durch Oxydation des Propylpyrogalloldimethyläthers erhalten. Will zeigte dann, daß es bei Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogalloltrimethyläther neben einem Nitroderivate des letzteren entsteht. Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die besten Ausbeuten erhalten werden. Um die Bildung eines Nitroderivates zu vermeiden, hatten wir versucht, das Trimethylpyrogallol mittels Natriumchromat und Schwefelsäure in wässriger Lösung, mit Natriumchromat in Eisessig und mit Chromsäure und Eisessig zu oxydieren. Es wurden in allen drei Fällen nur sehr geringe Mengen von Dimethoxychinon erhalten; ein Teil des Trimethyläthers wurde unverändert zurückgewonnen und ein anderer Teil war vollständig zerstört. Beim Übergießen von Pyrogalloltrimethyläther mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration ergab sich, daß die von Will benutzte Säure von 1,2 spez. Gew. die besten Ausbeuten an Chinon lieferte: 10 g Pyrogalloldimethyläther gaben 4,7—5 g Chinon und 2,7—3 g Nitroderivat. Salpetersäure von 1,12 spez. Gew. lieferte dieselbe Menge Nitroderivat, aber etwas weniger Chinon, und bei Anwendung einer Säure von 1,38 spez. Gew. wurden 1,9 g Chinon,

dagegen 4,8 g Nitropyrogalloltrimethyläther erhalten. Gleichzeitig bildet sich immer etwas Oxalsäure. Bei Versuchen, die Oxydation in einer Lösung von Eisessig oder Alkohol zu bewirken, ergab sich, daß die Darstellung des Dimethoxychinons am besten in alkoholischer Lösung erfolgt; die Ausbeute stieg bis auf 60% und man erhält es direkt ganz rein. Die Darstellung gelang ebensogut mit 1 g wie mit größeren Mengen. 20 g Pyrogalloltrimethyläther wurden unter Erwärmen in 100 ccm Alkohol von 95% gelöst und dann 100 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. zugegeben und erwärmt, bis eine ziemlich starke Reaktion eintrat, worauf die Flamme weggenommen wurde. Die Flüssigkeit blieb im Sieden und es begann sehr bald Ausscheidung gelber Krystalle. Nach 15 bis 20 Minuten ließ die Reaktion nach. Wird die Darstellung in einem Becherglase vorgenommen, so muß man den verdampften Alkohol ersetzen, damit sich nur Chinon und kein Nitroderivat ausscheidet. Zweckmäßiger ist es, einen geräumigen Kolben mit aufsteigendem Kühler zu wählen, und zwar für obige Mengen einen Kolben von 400—500 ccm Inhalt. Sowie die Flüssigkeit Lufttemperatur angenommen hat, filtriert man und wäscht gut mit Alkohol aus. Läßt man längere Zeit stehen, so beginnt auch das Nitroderivat auszukristallisieren. Es wurden auf diese Weise direkt 11—12 g reines Dimethoxychinon erhalten. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten nach dem Konzentrieren 4,5 g Nitropyrogalloltrimethyläther isoliert werden. Bei keinem Versuche gelang es, die Bildung dieses Nitroderivates ganz zu verhindern. Auch die Syringasäure kann, wie aus den oben gemachten Angaben hervorgeht, ganz gut zur Darstellung von Dimethoxychinon benutzt werden. Die Ausbeuten sind fast ebensogut; es ist aber eine Operation mehr nötig, doch liefert Gallussäure beim Methylieren eine bessere Ausbeute, wie Pyrogallol.

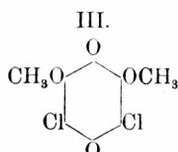
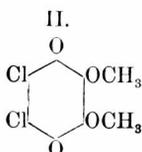
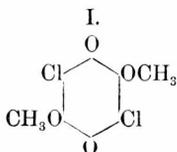
Mittels salpetriger Säure läßt sich der Pyrogalloltrimethyläther gleichfalls in Dimethoxychinon verwandeln, doch waren die Resultate weniger gut wie mit Salpetersäure.

Den korrigierten Schmelzpunkt des Dimethoxychinons (Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Bade) haben wir etwas höher, als früher angegeben wurde, und zwar bei 255° gefunden.

3,5-Dichlor-2,6-dimethoxychinon
(*Ischloranilsäuredimethyläther*),



Kehrmann¹⁾ hat die interessante Beobachtung gemacht, daß Chloranil, welches beim Behandeln mit wässrigen Alkalien nur Chloranilsäure liefert, durch in Methylalkohol gelöstes Kalihydrat in ein Gemisch zweier isomerer Äther übergeführt wird, von denen der eine mit dem aus chloranilsaurem Silber und Jodmethyl erhaltenen identisch ist. Diesem kommt daher die Formel I zu.



Die isomere, von Kehrmann als β -Äther bezeichnete Verbindung mußte also entweder Formel II oder III entsprechen. Doch war es bisher nicht möglich gewesen zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln dem β -Äther zukommt. Von vornherein erschien, wie auch Kehrmann annahm, die Formel II die wahrscheinlichere, da, wie aus der Bildung von Chloranilsäure hervorgeht, besonders leicht die Chloratome ersetzt werden, welche je einem der Chinonsauerstoffe benachbart sind. Wir haben nun, um diese Frage zu entscheiden, das obige Dimethoxychinon chloriert. Dabei wird ein Dichlordimethoxychinon erhalten, welchem nur die Formel III zukommen kann. Es hat sich nun gezeigt, daß es mit dem β -Dimethyläther vollständig übereinstimmt.

Das Dimethoxychinon wurde in Chloroform suspendiert und für 2 g des ersteren 15 ccm des letzteren genommen und dann ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet. Nach kurzer Zeit war das Chinon in Lösung gegangen und es hat sich dann

¹⁾ Journ. f. prakt Chem. **40**. 368 [1889]; **43**. 260 [1891].

hauptsächlich das weiter unten beschriebene Monochlorderivat gebildet. Um das zweite Atom Chlor einzuführen, wurde dann noch längere Zeit Chlor in langsamem Strome eingeleitet, so daß die ganze Einwirkungsdauer 5 Stunden betrug. Nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb ein Öl zurück, welches in heißem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten schieden sich rote Krystalle vom Schmelzpunkt 155° aus. Eine nochmalige Krystallisation ließ den Schmelzpunkt auf 159° steigen, der sich dann nicht mehr änderte. 2 g Dimethoxychinon lieferten 1 g reines Dichlorderivat.

0,1062 g gaben 0,1284 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_6O_4Cl_2$	Gefunden
Cl	29,92	29,90

Bei kürzerem Behandeln mit Chlor wurden Gemische erhalten, welche bei $124\text{--}126^{\circ}$ schmelzen und $23\text{--}24\%$ Chlor enthalten. Beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlaugen bleibt ein Öl zurück, welches chlorreicher ($31,5\%$) ist.

Um ganz sicher zu sein, daß die von uns erhaltene Verbindung mit dem Kehrmannschen chloranilsauren β -Methyläther identisch ist, haben wir diesen aus Chloranil und methylalkoholischem Kalihydrat dargestellt. Wir haben sowohl Versuche mit der von K e h r m a n n empfohlenen Lösung von einprozentigem Kalihydrat wie mit konzentrierteren angestellt, aber die beste Ausbeute mit der ersteren erhalten. Bei Anwendung von Ätznatron an Stelle von Kali wurde nur sehr wenig β -Äther gebildet. Die beste Ausbeute erhielten wir unter folgenden Bedingungen: 10 g gut gepulvertes Chloranil wurden in 200 ccm Methylalkohol suspendiert und mit Eis abgekühlt. In die durch einen Rührer in Bewegung gehaltene Flüssigkeit wurde tropfenweise eine Auflösung von 5 g Kalihydrat in 500 g Methylalkohol zufließen gelassen; sofort erfolgt Rotfärbung. Die ganze Operation dauerte 2 Stunden. Die Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt, 100 ccm siedendes Wasser zugegeben und dann filtriert. Es blieben 0,9 g Chloranil zurück. Beim Erkalten schieden sich 2,5 g Krystalle vom Schmelzpunkt 128° aus. Aus dem Filtrate wurden nach Zusatz von viel Wasser noch 3,1 g, welche bei 123° schmolzen, ausgeschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol

wurde schließlich 1 g reiner β -Äther erhalten, der bei 159° schmolz. Die Schmelzpunkte des nach den beiden Methoden dargestellten Äthers sowie eines Gemisches der beiden stimmten genau überein. Ebenso sind die Löslichkeiten dieselben; 100 g Benzol lösen bei 15° 1,648 g Dichlordimethoxychinon. Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure liefert dasselbe bei 157° schmelzende Dichlordimethoxyhydrochinon. Letzteres ist bisher als ein Derivat des 1,2,4,5-Phentetrols unter dem Namen β -Hydrochloranilsäuredimethyläther beschrieben; es ist jedoch, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, ein Derivat des 1,2,3,5-Phentetrols.

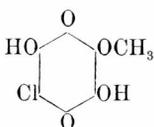
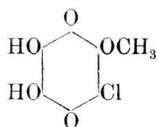
Wir schlagen vor, die dem obigen Äther zugrunde liegende Säure als Isochloranilsäure zu bezeichnen. Dem Reduktionsprodukte wäre alsdann der Name Dimethyläther der Hydroisochloranilsäure zu geben.

Während die Äther der Chloranilsäure beim Erwärmen mit Alkalien in chloranilsaure Salze verwandelt werden, erfolgt die Zersetzung der Isochloranilsäureäther unter Elimination von Chlor. Kehrmann hat gezeigt, daß sein β -Äthyläther beim Erwärmen mit alkoholischem Kalihydrat in ein Chloräthoxydioxychinon übergeht. Ebenso verhält sich der Isochloranilsäuremethyläther. Übergießt man denselben mit verdünntem Alkali, so wird er kalt langsam und rasch beim Erwärmen gelöst. Die Lösung wird zuerst intensiv blau, dann violett und bei längerem Kochen farblos oder bräunlichgelb. Sehr schön zeigt sich die blaue Färbung, wenn man den Äther in Benzol löst und mit etwas verdünntem Alkali erwärmt. Löst man den Methyläther in Methylalkohol und fügt ganz verdünnte Kalilauge (1%) hinzu, so wird die Lösung zuerst braunrot und beim Erwärmen dunkelviolett. Salzsäure liefert einen gelbroten Niederschlag, welcher zuerst aus Wasser und dann aus Benzol kristallisiert wurde. Es schieden sich rote Nadeln vom Schmelzpunkt 203° aus, die in Wasser leicht, weniger in Benzol löslich sind.

0,1010 g gaben 0,0694 AgCl.

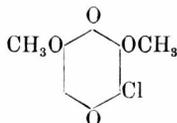
	Berechnet für $C_7H_5O_5Cl$	Gefunden
Cl	17,27	17,00

Der Bildung nach bleibt für diese Verbindung die Wahl zwischen beiden folgenden Formeln:



Bei einem Versuche, den Isochloranilsäuremethyläther mit Kalihydrat in einer Lösung von Äthylalkohol zu zersetzen, wurden bei 168° schmelzende Krystalle erhalten, deren Analyse 16,60% Chlor ergab und die also mit dem entsprechenden Äthyläther, $C_6H_2O_5Cl.C_2H_5$, von Kehrman übereinstimmen. Es ist also ein Austausch von Äthyl gegen Methyl eingetreten. Auch für diesen Äthyläther bleibt noch die Wahl zwischen den beiden Konstitutionsformeln, die den obigen entsprechen.

3-Chlordimethoxychinon,



Aus den oben beschriebenen Chlorierungsversuchen des Dimethoxychinons hatte sich ergeben, daß bei kürzerer Einleitungsdauer des Chlors Gemenge des Mono- und des Dichlorderivates entstehen. Um das erstere rein zu erhalten, wurde daher nur wenig mehr Chlor einwirken gelassen, wie 2 Atomen entspricht. 2 g Dimethoxychinon wurden mit 15 ccm Chloroform übergossen und die aus 1 g Kaliumpermanganat entwickelte Menge Chlor ganz langsam eingeleitet, wobei vollständige Lösung eintrat. Die Flüssigkeit blieb noch etwas stehen, wurde dann verdampft und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Es wurde sofort reines Chlordimethoxychinon erhalten.

0,1330 g gaben 0,0949 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7O_4Cl$	Gefunden
Cl	17,51	17,64

Das Chlordimethoxychinon bildet rotgelbe Krystalle, es schmilzt bei 148° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter, wenig beständiger Farbe. Es ist in heißem

Alkohol leicht und in kaltem schwer löslich. In Alkohol ist es weniger löslich als das Dichlordimethoxychinon, dagegen in Eisessig leichter löslich wie dieses. Chloroform löst es reichlich. Kohlensaure Alkalien greifen es bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam an; beim Kochen löst es sich mit roter Farbe. Ätznatron löst es mit roter Farbe; beim Kochen geht diese in braungelb über und zuletzt wird die Flüssigkeit fast farblos.

II.

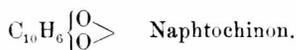
Derivate des Naphtalins.

11.

Über die Konstitution des Naphtalins und der Naphtochinone.

(Zeitschr. f. Chem. 1868. [4] 114—118.)

Aus dem Naphtalin hat Laurent vier Derivate dargestellt, die gleichzeitig Chlor und Sauerstoff enthalten und von denen zwei die Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_5O_3Cl$ ¹⁾ und die Perchloroxynaphtalinsäure $C_{10}HO_3Cl_5$ sich wie Säuren, die beiden anderen, das Chloroxynaphtalinchlorür $C_{10}H_4O_2Cl_2$ und das Perchloroxynaphtalinchlorür $C_{10}O_2Cl_6$, sich wie die zugehörigen Säurechloride verhalten. Infolge einer Untersuchung über die Chinone, die in Kürze ausführlich erscheinen wird, bin ich zur Ansicht gelangt, daß obige Verbindungen sich von einem Chinon des Naphtalins herleiten. Wie ich in einer früheren Mitteilung²⁾ entwickelt habe, betrachte ich das Chinon als Benzol, indem 2 Atome Wasserstoff in der Art durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, daß jedes der letzteren durch eine Valenz mit dem Kohlenstoff verbunden ist, während sich ihre beiden anderen Verwandtschaftseinheiten gegenseitig sättigen. In derselben Weise leite ich das Chinon des Naphtalins, welches ich Naphtochinon nennen werde, vom Naphtalin ab.



Von obigen vier Verbindungen entsprechen die beiden zuletzt genannten den gechlorten Chinonen, wie es folgende Formeln ausdrücken:

¹⁾ C = 12 u. s. w.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867. (3) 39. Dieses Buch, Abhandl. 3. S. 22.

$C_{10}H_4Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\}$ Bichlornaphtochinon, Chloroxynaphtalinchlorür.

$C_{10}Cl_6 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\}$ Hexachlornaphtochinon, Perchloroxynaphtalinchlorür.

Die beiden Säuren dagegen leiten sich von diesen gechlorten Naphtochinonen ab, wie die Chloranilsäure $C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH_2) \end{array} \right\}$ vom Tetrachlorchinon $C_6Cl_4(O_2)''$, nur daß bei der Bildung derselben nicht zwei, sondern bloß 1 Atom Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird.

$C_{10}H_4Cl \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ OH \end{array} \right\}$ Chloroxynaphtochinon, Chloroxynaphtalinsäure.

$C_{10}Cl_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (O_2)'' \end{array} \right\}$ Pentachloroxynaphtochinon, Perchloroxynaphtalinsäure.

Versuche, die ich angestellt habe, um die Richtigkeit dieser Anschauungsweise zu prüfen, zeigen, daß die genannten Verbindungen sich genau so verhalten, wie die gechlorten Chinone. Reduzierende Agentien führen das Bichlornaphtochinon in

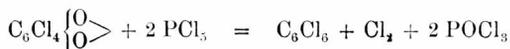


und die Chloroxynaphtalinsäure in



über. Aus diesen beiden neuen Körpern entstehen durch oxydierende Mittel wieder die entsprechenden Naphtochinone. Als Zwischenprodukte treten, wie beim Übergang von Chinon in Hydrochinon, Substanzen auf, die ihren Eigenschaften nach dem grünen Hydrochinon¹⁾ an die Seite zu stellen sind.

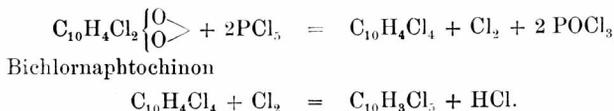
Bei der Aufstellung der von mir für das Chinon gegebenen Formel habe ich mich hauptsächlich auf das Verhalten des Tetrachlorchinons gegen Phosphorchlorid gestützt, durch welches nach folgender Gleichung Perchlorbenzol und freies Chlor entsteht:



Läßt man den Fünffachchlorphosphor auf Trichlorchinon einwirken, so tritt kein freies Chlor auf, da dasselbe im Stande

¹⁾ Chinhydron.

ist substituierend auf den Wasserstoff des zuerst gebildeten Pentachlorbenzols einzuwirken, und man erhält Perchlorbenzol und Salzsäure. In derselben Weise verläuft die Reaktion bei dem Bichlornaphtochinon; es entsteht Pentachlornaphtalin und Salzsäure, deren Bildung folgende beiden Gleichungen veranschaulichen:



Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chloroxynaphtochinon erhält man gleichfalls Pentachlornaphtalin, indem dasselbe zuerst in Bichlornaphtochinon übergeht. Auf dieselbe Art, wie durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Tetrachlorchinon die Bichlorhydrochinonbisulfosäure und die Thiochronsäure gebildet werden, entstehen auch aus dem Bichlornaphtochinon Sulfosäuren, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Genauere Angaben über die Eigenschaften und das Verhalten der erwähnten neuen Verbindungen behalte ich mir für eine ausführliche Abhandlung vor.

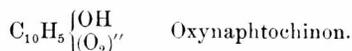
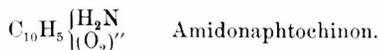
Das zu meinen Versuchen verwandte Bichlornaphtochinon (Chloroxynaphtalinchlorür) habe ich nicht nach der Methode von Laurent, Kochen des Chlornaphtalinchlorürs mit Salpetersäure, dargestellt, da es nach derselben schwer in größerer Menge und in reinem Zustand zu erhalten ist, sondern nach folgendem Verfahren gewonnen. Das käufliche Naphtalinalgelb, Binitronaphtol-Natrium oder Calcium, wurde mit chlor-saurem Kali und Salzsäure behandelt, und das erhaltene Produkt aus heißem Alkohol umkrystallisiert, aus dem es sich beim Erkalten in gelben Nadeln ausschied. Dieselben lösen sich kaum in kaltem, etwas reichlicher in siedendem Alkohol.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 187°, während Laurent 98° angibt. Laurents Verbindung war jedenfalls sehr unrein, da seine Analysen erheblich von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ abweichen, mit der die von mir gefundenen Werte genau übereinstimmen.

Außer den genannten Verbindungen sind ihrer Bildung nach wahrscheinlich noch die von Martius und Griess¹⁾

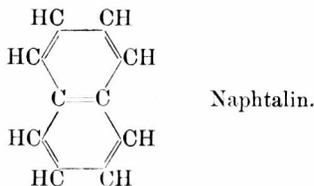
¹⁾ Ann. Chem. **134**, 175 [1865] oder Zeitschr. f. Chem. **1**, 458 [1865].

aus dem Binitronaphtol dargestellten Körper $C_{10}H_7NO_3$ und $C_{10}H_6O_3$ (dem Alizarin isomere Verbindung) als Derivate des Naphtochinons anzusehen und folgendermaßen aufzufassen:



Ich werde in einer späteren Mitteilung die Beweise für die Richtigkeit dieser Formeln beibringen.

Für die Beurteilung der Konstitution des Naphtalins ist die Aufklärung der chemischen Natur, der aus demselben durch Oxydation gebildeten, 10 Atome Kohlenstoff enthaltenden Säuren von großer Wichtigkeit. Aus dem Nachweis, daß dieselben als Chinone aufzufassen sind, geht hervor, daß sie nicht zur Annahme einer Methylgruppe im Naphtalin zwingen, was der Fall wäre, wenn man sie, nach der früher öfters ausgesprochenen Ansicht, als Monooxysäuren wie die Milchsäuren anzusehen hätte. Denn sie würden dann eine Carboxylgruppe enthalten, die sich nur aus einem Methyl hätte bilden können. Es geht ferner aus demselben hervor, daß auch in bezug auf die Chinone eine vollkommene Übereinstimmung in dem chemischen Verhalten der Derivate des Naphtalins und Benzols stattfindet. Ich glaube daher durch diese Versuche eine wesentliche Stütze für eine Ansicht über die Konstitution des Naphtalins zu liefern, welche jetzt wohl von vielen Chemikern angenommen wird und die, soviel ich weiß, Erlenmeyer¹⁾ zuerst ausgesprochen hat. Ihr zur Folge besteht das Naphtalin aus zwei Benzolkernen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, wie es folgende Formel ausdrückt:



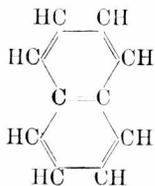
¹⁾ Ann. Chem. 137. 346 [1865]

Diese Ansicht erklärt vollkommen die große Beständigkeit des Naphtalins, die Übereinstimmung des chemischen Verhaltens seiner Derivate mit dem der vom Benzol sich ableitenden Verbindungen und die Tatsache, daß aus den Chinonen des Naphtalins sehr viel leichter Phtalsäure entsteht wie aus dem Naphtalin selbst. Durch die Gegenwart des Sauerstoffs ist in den Naphtachinonen diejenige Benzolgruppe, in welche die Gruppe (O_2) eingetreten ist, leichter angreifbar geworden wie vorher im Naphtalin, was mit dem Verhalten des Chinons, aus dem durch Oxydationsmittel leichter wie aus Benzol Kohlensäure und Oxalsäure gebildet werden, übereinstimmt. Daß aus Binitronaphtol Phtalsäure und nicht Nitrophtalsäure hervorgeht, ist ebenfalls nach dieser Anschauung leicht verständlich. Der die Nitrogruppen und das Hydroxyl enthaltende Benzolkern wird zerstört, und nach Wegnahme von 2 Atomen Kohlenstoff bilden sich aus den anderen die beiden Carboxyle der Phtalsäure.

Die vorhergehenden Betrachtungen machen die obige Ansicht über die Konstitution des Naphtalins sehr wahrscheinlich; der strikte Beweis für ihre Richtigkeit ist aber noch zu liefern. Im folgenden werde ich zeigen, daß mit Zugrundelegung der Kekulé'schen Theorie des Benzols sich nachweisen läßt, daß das Naphtalin aus zwei Benzolkernen mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen besteht, indem es mir gelungen ist, die hierzu nötigen experimentellen Tatsachen aufzufinden.

Aus der Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin folgt, wie wohl allgemein angenommen wird, daß im Naphtalin eine Benzolgruppe vorhanden ist, in die, wie die Formel $C_6H_4\{C_4H_4$ ausdrückt, eine Gruppe C_4H_4 mit zwei Valenzen hineingreift. Diese liefert bei der Oxydation zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ die beiden Carboxyle. Um nun obige Ansicht zu beweisen, ist es, wie man sofort aus der derselben entsprechenden aufgelösten Formel des Naphtalins ersieht, nur nötig zu zeigen, daß die vier der Gruppe C_4H_4 angehörenden Kohlenstoffatome mit zwei Kohlenstoffatomen der Gruppe C_4H_4 ebenfalls einen Benzolkern bilden. Daß man also aus dem Naphtalin auch dann Phtalsäure erhält, wenn die in der Formel $C_6H_4\{C_4H_4$ rechts geschriebenen Kohlenstoffatome unangegriffen bleiben und die Carboxyle sich aus zwei Kohlenstoffatomen des Benzol-

kerns bilden. Es ist nicht möglich diesen Versuch mit dem Naphtalin selbst auszuführen, sondern man muß erst die einzelnen Kohlenstoffatome dadurch zeichnen, daß man Chlor oder ein anderes Element für Wasserstoff einführt. Bichlornaphtochinon gibt bei der Oxydation Phtalsäure, es werden also die mit Chlor und Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome angegriffen, man kann demselben daher die Formel $C_6H_4\{C_4(O_2)Cl_2\}$ geben. Wie oben nachgewiesen, entsteht aus diesem durch Vertretung des Sauerstoffs durch Chlor und durch Substitution eines Wasserstoffs durch Chlor Pentachlornaphtalin, welches mithin $C_6H_3Cl_4C_4Cl_4$ zu schreiben ist. Aus diesem habe ich durch Oxydation Tetrachlorphtalsäure erhalten; die vier Kohlenstoffatome, welche im Bichlornaphtochinon angegriffen werden und von denen zwei die Carboxyle liefern, bilden also in der so gebildeten Tetrachlorphtalsäure einen Teil des Benzolkerns. Es müssen daher im Naphtalin zwei Benzolkerne vorhanden sein, und die Formel



ist die einzige, welche mit diesen Tatsachen übereinstimmt.

In dieser Formel des Naphtalins liegt eine Bestätigung der früher¹⁾ von Born und mir ausgesprochenen Ansicht, daß in der Phtalsäure die beiden Carboxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind.

¹⁾ Ann. Chem. **142**. 133 [1867]. Dieses Buch, Abhandl. **2**. S. 10.

12.**Über Naphtalin.**

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 36—38 [1868]).

Die Wiedergabe dieser Abhandlung, die nur das Referat eines Vortrages bildet, erscheint überflüssig, da ihr Inhalt im wesentlichen mit demjenigen von Abhandlung 11 und 13 zusammenfällt.

13.**Über Naphtalin.**

(Ann. Chem. 149. 1—28 [1869].)

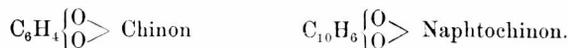
I. Naphtochinone.

Über die Konstitution der vom Naphtalin sich herleitenden sauerstoffhaltigen Derivate, welche noch 10 Atome Kohlenstoff enthalten und den Charakter von Säuren besitzen, war die Chemie bisher vollkommen im unklaren geblieben. Für die Beurteilung der Lagerung der Atome im Naphtalin ist es nun unbedingt von der größten Wichtigkeit, zu entscheiden, ob diese Verbindungen wahre Säuren sind, d. h. ob sie eine Carboxylgruppe enthalten, oder nicht. Denn das Vorhandensein der letzteren würde zur Annahme einer Seitenkette im Naphtalin führen.

Wir kennen drei Verbindungen, welche hier in Betracht zu ziehen sind: die Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_5O_3Cl$ und die Perchloroxynaphtalinsäure $C_{10}HO_3Cl_5$ von Laurent, ferner die Säure $C_{10}H_6O_3$ ¹⁾ von Martius und Griess. Die physikalischen Eigenschaften dieser Säuren und der Chloride der beiden ersten, des Chloroxynaphtalinchlorürs $C_{10}H_4O_2Cl_2$ und des Perchloroxynaphtalinchlorürs $C_{10}O_2Cl_6$, machten mir es sehr wahrscheinlich, daß sie chinonartige Verbindungen seien.

¹⁾ Ann. Chem. 134. 375 [1865].

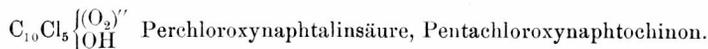
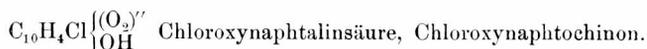
Eine ausführliche experimentelle Untersuchung hat diese Vermutung in jeder Beziehung bestätigt. Wie aus den im folgenden mitgeteilten Tatsachen hervorgeht, derivieren die genannten Verbindungen von dem Chinon des Naphtalins, dem ich den Namen *Naphtochinon* gebe. Letzteres leite ich vom Naphtalin ab wie das Chinon vom Benzol, d. h. durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch die zweiwertige Gruppe $(O_2)'$.



Die beiden Säurechloride entsprechen den gechlorten Chinonen.



Von diesen leiten sich durch Vertretung eines Chloratoms durch Hydroxyl die Laurentschen Säuren ab:



Sie entsprechen daher der Chloranilsäure $C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \end{array} \right\}$, welche unter denselben Bedingungen aus Tetrachlorchinon entsteht, wie diese aus den gechlorten Naphtochinonen. Die Säure von Martius und Griess reiht sich ihnen an und ist als



aufzufassen.

In dieser Abhandlung werde ich nur die Resultate mitteilen, welche die gechlorten Naphtochinone und ihre Derivate betreffen, behalte mir aber vor, in einer folgenden das Oxy-naphtochinon und seine interessante Bildungsweise genauer zu besprechen. Es sollen nun zuerst die vorher aufgestellten Formeln begründet werden. Am Schluß werde ich mich dann zu dem, wie ich glaube, wichtigsten Ergebnis meiner Untersuchung, zur Herleitung derjenigen Ansicht über die Lagerung der Atome im Naphtalin, die ich schon in einer vorläufigen Notiz¹⁾ mitgeteilt habe, wenden.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868. 114. Dieses Buch, Abhandl. 11. S. 119.

1. *Bichlornaphtochinon* $C_{10}H_4Cl_2(O_2)''$.

Laurent hat diese Verbindung, welche er oxide de chloroxénaphtose nannte, durch Behandeln des Chlornaphtalinbichlorürs mit Salpetersäure dargestellt. Sie läßt sich aber nach dieser Methode nur sehr schwierig gewinnen und von fremden Beimengungen befreien. Um das Bichlornaphtochinon als Ausgangspunkt für eine Untersuchung wählen zu können, war es daher vor allem notwendig, ein besseres Darstellungsverfahren aufzusuchen. Hierbei wurde ich wesentlich durch den Umstand unterstützt, daß es Martius gelungen ist, ein Derivat des Naphtols, das Binitronaphtol, in die Technik einzuführen und dadurch leicht in großer Menge zugänglich zu machen. Das im Handel unter dem Namen Naphtalingelb vorkommende Natron- oder Kalksalz des Binitronaphtols ist ein ausgezeichnetes Material zur Gewinnung des Bichlornaphtochinons. Man verfährt dabei genau wie bei der Darstellung von Chloranil aus Phenol.

Ein Gemenge von Naphtalingelb mit dem drei- bis vierfachen Gewichte chlorsaurem Kali wird in rohe Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist und sich in einer Porzellanschale befindet, nach und nach eingetragen. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaktion unterstützt, und, nachdem alles Naphtalingelb hineingegeben ist, fügt man noch so lange portionenweise chlorsaures Kali hinzu, bis das zuerst entstehende gelbrote Öl sich in gelbe Krystalle verwandelt hat. Diese werden abfiltriert, mit heißem Wasser¹⁾ ausgewaschen und durch Behandeln mit kaltem Alkohol von öligen Beimengungen befreit. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man beim Erkalten schöne goldgelbe Nadeln, seltener Blättchen. Die Krystalle sind wasserfrei.

0,2448 g	gaben	0,4178 CO ₂	und	0,0415 H ₂ O.
0,2470 g	„	0,4790 CO ₂	„	0,0433 H ₂ O.
0,1870 g	„	0,2277 AgCl	„	0,0060 Ag.

¹⁾ Aus dem Washwasser scheiden sich beim Erkalten farblose oder schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, die aus einem Gemenge von Phtalsäure und gechlorten Phtalsäuren bestehen. Ich habe durch Umkrystallisieren eine geringe Menge chlorfreie Säure isolieren können. mit allen charakteristischen Eigenschaften der Phtalsäure. Folgende Analysen der Hauptportion zeigen, daß sich Gemenge gechlorter Phtal-

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_4O_2Cl_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	52,86	52,56	52,89
H	1,78	1,88	1,95
Cl	31,27	31,19	—

Die erhaltene Verbindung löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Äther, und ziemlich reichlich in heißem Alkohol. Kalte Natronlauge greift sie nur langsam an; in kochender löst sie sich leicht mit karmoisinroter Farbe, indem chloroxynaphtalinsäures Natron entsteht. Sie schmilzt¹⁾ bei 189° C., beginnt aber schon unterhalb des Schmelzpunktes in langen gelben Nadeln, zuweilen auch in Blättchen, zu sublimieren. Durch Salpetersäure von 1,35 spez. Gewicht wird sie beim Kochen langsam in Phtalsäure verwandelt.

Sie gleicht mithin in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften den gechlorten Chinonen aufs vollständigste. Wie aus dem Verhalten gegen reduzierende Substanzen, gegen Phosphorchlorid und gegen schweflige Säure hervorgeht, beweisen auch die chemischen Eigenschaften, daß in ihr die Chinongruppe (O_2) anzunehmen ist, und man sie, wie oben schon geschehen, als Bichlornaphtochinon aufzufassen hat.

säuren gebildet hatten, welche sich von der Phtalsäure in Bezug auf physikalische Eigenschaften nur durch höheren Schmelzpunkt unterschieden, den ich aber auch nicht konstant fand.

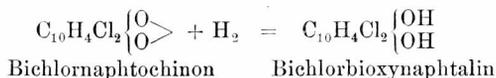
0,2185 g Säure, deren Anhydrid bei 143° C. schmolz, gaben 0,3223 CO_2 und 0,0376 H_2O . 0,2512 g gaben 0,3776 CO_2 und 0,0435 H_2O . 0,2006 g gaben 0,3236 $AgCl$.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_8H_4O_4Cl_2$	$C_8H_5O_4Cl_3$		
C	43,9	37,8	40,9	40,23
H	1,8	1,2	1,9	1,9
Cl	32,8	37,8	39,90	—

¹⁾ Laurent hat den Schmelzpunkt des Chloroxynaphtalinchlorürs bei 98° gefunden, also viel niedriger als ich. Da aber seine Verbindung mit Alkalien behandelt Chloroxynaphtalinsäure liefert, welche mit der Säure, die aus dem eben beschriebenen Bichlornaphtochinon entsteht, identisch ist, und da seine Analysen mehr wie ein Prozent von den theoretischen Zahlen abweichen, so glaube ich, daß fremden Beimengungen der niedrigere Schmelzpunkt zuzuschreiben ist.

2. Verhalten des Bichlornaphtochinons gegen reduzierende Substanzen.

Unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln nimmt das Bichlornaphtochinon 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in *Bichlorbioxy-naphtalin*, gerade so wie das Chinon in Hydrochinon:



Durch schweflige Säure gelingt diese Reaktion nur sehr schwierig; sie tritt erst beim Erhitzen auf 130—140° in zugeschmolzenen Röhren ein. Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird das Bichlornaphtochinon sehr leicht reduziert, aber gleichzeitig wird auch ein Teil des Chlors durch Wasserstoff ersetzt. Folgende Analysen beweisen, daß man durch längeres Behandeln das Chlor zum größten Teil herausnehmen kann; bisher ist es mir aber noch nicht gelungen, ein vollkommen chlorfreies Reduktionsprodukt darzustellen.

I. 0,1785 g gaben 0,1975 AgCl. II. 0,2292 g gaben 0,0469 AgCl.
III. 0,2483 g gaben 0,0500 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$	I.	II.	III.
Cl	31,00	28,9	5,06	4,7

Durch Jodwasserstoffsäure kann man leicht das Bichlornaphtochinon in das Bichlorbioxy-naphtalin überführen. Man erwärmt das erstere mit wässriger Jodwasserstoffsäure und einem Stück gewöhnlichen Phosphor im Wasserbade, bis die gelben Krystalle sich in farblose verwandelt haben. Man sammelt dann die entstandene Hydroverbindung, die mit Phosphorkügelchen vermischt ist, auf einen Filter, wäscht mit Wasser aus, löst darauf in Alkohol und filtriert vom Phosphor ab. Beim Verdunsten des Alkohols, in dem das Bichlorbioxy-naphtalin sehr löslich ist, oder durch Ausfällen mit Wasser erhält man farblose Säulen. Diese färben sich, wenn sie in feuchtem Zustande dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt sind, sehr rasch rötlich und sind deshalb sehr schwer farblos zu erhalten. Durch Umkrystallisieren nehmen sie eine noch dunklere Färbung an.

0,2130 g gaben 0,6142 CO₂ und 0,0556 H₂O.
 0,2411 g „ 0,3057 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₂ Cl ₂	Gefunden
C	52,40	52,65
H	2,62	2,90
Cl	31,00	31,36

In kaltem Wasser ist das Bichlorbioxynaphtalin unlöslich, und heißes Wasser löst nur sehr wenig. Beim Erkalten der kochend gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich in schwach rötlich gefärbten Nadeln aus. Alkohol und Äther lösen es sehr reichlich. Es schmilzt bei 135—140°. Genauer läßt sich der Schmelzpunkt nicht bestimmen, da das Bichlorbioxynaphtalin sich beim Erhitzen bräunt und zum Teil zersetzt. In Alkalien löst es sich mit großer Leichtigkeit zu einer anfangs farblosen Lösung, die an der Luft bald die Färbung der chloroxynaphtalinsäuren Salze annimmt. Durch Eisenchlorid wird es wieder in die Verbindung vom Chinontypus, in das Bichlornaphtochinon, verwandelt.

Durch Einwirkung von Chloracetyl werden die beiden Wasserstoffatome der Hydroxyle durch Acetyl ersetzt und dadurch bewiesen, daß die beschriebene Verbindung so aufgefaßt werden muß, wie ich es im vorhergehenden getan habe.

3. *Bichlorbiacetylnaphtalin*¹⁾ C₁₀H₄Cl₂(O.C₂H₃O)₂.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man ebensogut das durch den Sauerstoff der Luft rot gefärbte als das ganz reine Bichlorbioxynaphtalin verwenden. Erwärmt man es mit Chloracetyl kurze Zeit im Wasserbade, so entweicht beim Öffnen der zugeschmolzenen Röhre Salzsäure, und in derselben sind farblose Säulen oder Nadeln ausgeschieden. Durch Waschen mit Wasser, Behandeln mit kalter Natronlauge und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Bichlorbiacetylnaphtalin in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln. Sie schmelzen bei 236° und sublimieren in langen Säulen.

0,2578 g gaben 0,5118 CO₂ und 0,0810 H₂O. 0,2020 g gaben 0,1758 AgCl und 0,0080 Ag.

¹⁾ Acetoxyl = (O.C₂H₃O).

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$	Gefunden
C	53,67	54,09
H	3,20	3,49
Cl	22,68	22,72

In Wasser ist das Bichlorbiacetylnaphtalin unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich wenig, aber reichlich in heißem Alkohol und Äther. Kalilauge greift es selbst beim Kochen nicht an. Durch Eisenchlorid wird es nicht oxydiert.

4. Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bichlornaphtochinon.

Beim Erwärmen von Bichlornaphtochinon und Phosphorchlorid in einem offenen Gefäß sublimieren beide Körper ohne aufeinander einzuwirken. Es wurden deshalb 1 Mol. Bichlornaphtochinon und 2 Mol. Phosphorchlorid mit einer Beimengung von Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° erhitzt, bis von den gelben Krystallen der ersten Verbindung nichts mehr wahrzunehmen war. Beim Öffnen der Röhre entwichen Ströme von Salzsäure. Der Röhreninhalt, der zum Teil flüssig, zum Teil fest war, wurde durch Destillation von Phosphoroxychlorid befreit, dann mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Bei der nachherigen Destillation ging, nachdem die Temperatur über den Siedepunkt des Quecksilbers gestiegen war, ein schwach gelblich gefärbtes Öl über, welches in der Vorlage erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden beim Erkalten farblose Nadeln erhalten. Dieselben haben, wie folgende Analysen beweisen, die Zusammensetzung des *Pentachlornaphtalins* $C_{10}H_3Cl_5$.

0,2533 g gaben 0,3753 CO_2 und 0,0246 H_2O . 0,2373 g gaben 0,5555 AgCl und 0,0085 Ag. 0,2760 g gaben 0,4057 CO_2 und 0,0290 H_2O . 0,2098 g gaben 0,4925 AgCl und 0,0090 Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_3Cl_5$	Gefunden	
C	39,93	40,33	40,10
H	1,00	1,08	1,17
Cl	59,07	58,82	59,31

Das Pentachlornaphtalin löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlicher in heißem Alkohol und leicht in Äther. Es schmilzt bei 168,5° C., läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln sublimieren; bei stärkerem Erhitzen destilliert es

unverändert. Durch Alkalien wird es nicht angegriffen. Oxydierende Substanzen verwandeln es, wie weiter unten angegeben, in Tetrachlorphtalsäure.

Das Verhalten des Bichlornaphtochinons gegen Phosphorchlorid entspricht der Bildung von Perchlorbenzol aus Trichlorchinon:



In beiden Fällen wird die Gruppe $(\text{O}_2)''$ durch 2 Chloratome ersetzt; es tritt aber kein freies Chlor auf, wie beim Tetrachlorchinon, da dieses substituierend auf den im Molekül befindlichen Wasserstoff wirken kann.

5. *Bichlornaphtochinon und schweflige Säure Salze.*

Bichlornaphtochinon löst sich sowohl in neutralem wie in saurem schweflige Säure Kali bei gelindem Erwärmen auf. Nach dem Erkalten krystallisiert aus der Lösung, wenn sie sehr konzentriert war, ein Sulfosalz in großen Oktaedern, die meist etwas bräunlich oder gelblich gefärbt sind. Durch Umkrystallisieren aus Wasser werden sie farblos und frei von unorganischen Beimengungen erhalten. Da das so entstandene Sulfosalz durch Chlorbarium in der Kälte nicht gefällt wird, so kann man mit Hilfe dieses Reagens leicht die Abwesenheit von schwefelsaurem und schweflige Säure Kali konstatieren. Bei 100° verliert das Salz einen Teil seines Krystallwassers; etwas höher erhitzt, tritt Zersetzung ein.

1,8311 g verloren bei 100° 0,0630 H_2O . Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben: 0,2668 g 0,2204 CO_2 und 0,0308 H_2O . 0,3881 g 0,1890 SO_4K_2 . 0,3628 g 0,4640 SO_4Ba . 0,2884 g 0,2316 CO_2 und 0,0367 H_2O . 0,3231 g 0,1559 SO_4K_2 .

Diese Zahlen führen für das lufttrockene Salz zur Formel:

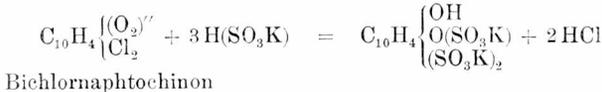
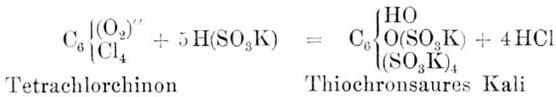


Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 1 Mol. Krystallwasser:

	Berechnet für $C_{10}H_7O_{12}S_3K_3$	Gefunden	
C	22,55	22,63	22,21
H	1,32	1,25	1,43
K	21,99	21,65	21,62
S	18,04	17,58	—
	$C_{10}H_7O_{12}S_3K_3 + H_2O$		
H_2O	3,27	3,44	—

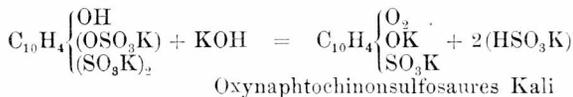
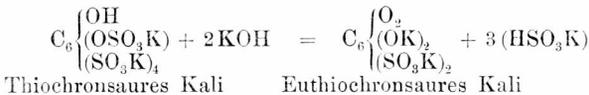
Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich, in heißem mehr wie in kaltem; Alkohol löst es nicht. Chlorbarium bringt in der Kälte keine Fällung hervor; beim Kochen aber scheidet sich schwefelsaurer Baryt aus, und die Lösung färbt sich gelb. Durch essigsäures Blei entsteht kein Niederschlag, durch basisch-essigsäures Blei eine weiße, in Essigsäure leicht lösliche Fällung.

Die Bildung dieses Sulfosalzes aus Bichlornaphtochinon entspricht derjenigen des thiochronsäuren Kalis aus Tetrachlorchinon, wie folgende Formeln zeigen:



In beiden Fällen werden alle Chloratome durch den Rest (SO_3K) ersetzt und gleichzeitig addiert sich noch 1 Mol. saures schwefelsäures Kali zu den Chinonstoffen hinzu, wodurch das Hydroxyl und die Gruppe $(O.SO_3K)$ gebildet werden.

Durch Kalilauge wird das Sulfosalz $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (OSO_3K) \\ (SO_3K)_2 \end{array} \right.$ in oxynaphtochinonsulfosaures Kali verwandelt, indem durch Abspalten von saurem schwefligsaurem Kali die Chinongruppe regeneriert wird, und indem an Stelle einer Gruppe (SO_3K) der Atomkomplex (OK) tritt. Diese Reaktion entspricht vollkommen der Bildung der Euthiochronsäure aus Thiochronsäure:



Das *Natronsalz* $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ OSO_3Na \\ (SO_3Na)_2 \end{array} \right. + 3H_2O$ erhält man durch Eintragen von Bichlornaphtochinon in eine erwärmte Lösung von saurem oder neutralem schwefligsaurem Natron. Es läßt sich aber schwieriger darstellen, da es in Wasser leichter löslich ist und weniger gut krystallisiert wie das Kalisalz. Man erhält es in undeutlich ausgebildeten harten Tafeln. Ich habe nur das lufttrockene Salz analysiert, da es sich beim Erhitzen noch leichter zersetzt, wie das Kalisalz.

0,5915 g gaben 0,2372 SNa_2O_4 . 0,3455 g gaben 0,2893 CO_2 und 0,0700 H_2O . 0,1555 g gaben 0,2240 $SBaO_4$.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OSO_3Na \\ (SO_3Na)_2 \end{array} \right. + 3H_2O$

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_{11}S_3Na_3$	Gefunden
C	23,08	23,59
H	2,11	2,37
Na	13,27	13,00
S	18,46	19,41

In Bezug auf Bildung und Verhalten gegen chemische Agentien stimmt das Natronsalz vollkommen mit dem Kalisalz überein.

6. *Oxy-naphtochinonsulfosäure* $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO_3H \\ (O_2)'' \end{array} \right.$

Wie schon angeführt, entsteht das Kalisalz der Oxy-naphtochinonsulfosäure auf Zusatz von Kalilauge zu dem vorher beschriebenen Sulfosalz. Der so erhaltene gelbrote Niederschlag ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser schwer von der überschüssigen Kalilauge und dem gleichzeitig entstehenden schwefligsauren Kali zu befreien. Ich habe deshalb, trotzdem ich ziemlich große Mengen des farblosen Sulfosalzes angewendet hatte, nur wenig vollkommen reine Substanz erhalten.

0,2015 g des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,2630 CO_2 und 0,0295 H_2O . 0,2336 g gaben 0,1211 K_2SO_4 . 0,3084 g gaben 0,1615 K_2SO_4 .

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OK \\ SO_3K \\ (O_2) \end{array} \right.$

	Berechnet für $C_{10}H_4O_6SK_2$	Gefunden	
C	36,3	35,7	—
H	1,2	1,7	—
K	23,7	23,3	23,5

Das oxynaphtochinonsulfosaure Kali ist in reinem Wasser sehr leicht löslich, wenig in stark alkalischer Flüssigkeit und unlöslich in Alkohol. Beim Erkalten der heiß gesättigten wässerigen Lösung erhält man es in gelbroten Krystallen, die unter dem Mikroskope als feine, meist sichelförmig gebogene Nadeln erscheinen. Chlorbarium bringt in der Lösung des Barytsalzes eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Fällung hervor. Der durch Chlorcalcium entstehende Niederschlag ist gleichfalls gelb gefärbt, aber in Wasser löslicher als der vorhergehende. Essigsäures Blei erzeugt einen gelben Niederschlag, der sich nicht in Wasser löst.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Oxynaphtochinonsulfosaure ebenso wie die Euthiochronsäure in die farblose Hydroverbindung übergeführt.

7. *Chloroxy-naphtalinsäure* $C_{10}H_3 \begin{cases} OH \\ (O_2)'' \\ Cl \end{cases}$

Die von Laurent zuerst durch Behandeln des Chlor-naphtalinbichlorürs mit Salpetersäure dargestellte Chloroxy-naphtalinsäure ist von Casthelaz in Paris käuflich zu beziehen und wird in dessen Fabrik nach dem Verfahren von P. und E. Depouilly dargestellt. Letzteres unterscheidet sich, wie bekannt, von dem Laurentschen nur durch die Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure an Stelle von Chlorgas. Durch folgende Chlorbestimmungen habe ich mich von der Reinheit der käuflichen Säure, welche in Bezug auf physikalische Eigenschaften genau mit Laurents Angaben übereinstimmte, überzeugt.

I. 0,1715 g gaben 0,1094 AgCl, II. 0,1900 g gaben 0,1307 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_3O_3Cl$	I.	II.
Cl	17,5	17,23	17,02.

Die Chloroxy-naphtalinsäure bildet sich auch, wie schon oben angegeben, durch Einwirkung von Alkalien auf Bichlor-naphtochinon. Am besten übergießt man das letztere mit etwas

Alkohol und gibt konzentrierte Kalilauge hinzu. Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Brei von kirschroten Nadeln. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Chloroxynaphtalinsäure als gelber Niederschlag aus. Die so erhaltene Säure gleicht der von Casthelaz bezogenen aufs genaueste; sie schmilzt wie diese etwas über 200° .

0,2391 g gaben 0,5046 CO_2 und 0,0535 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$	Gefunden
C	57,5	57,6
H	2,4	2,5

Ich habe, um die Identität der nach den beiden Methoden gewonnenen Säuren ganz sicher festzustellen, mehrere Salze derselben verglichen und keine Verschiedenheit auffinden können.

Chloroxynaphtalinsäures Kali erhielt ich in beiden Fällen in denselben kirschroten Nadeln, die in heißem Wasser leicht, wenig in kaltem löslich sind.

Chloroxynaphtalinsäurer Baryt fällt auf Zusatz von Chlorbarium zu dem chloroxynaphtalinsäuren Ammoniak als gelber krystallinischer Niederschlag, der aus feinen mikroskopischen Nadeln besteht. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man ihn beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung in ziemlich langen, seideglänzenden, gelben, feinen Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser. Bei 100° verliert er, wie schon Laurent fand, sein Krystallwasser.

0,2570 g verloren bei 100° 0,0155 H_2O und gaben dann 0,1024 BaSO_4 .
0,2004 g bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0836 BaSO_4 .

	Berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}(\text{O}_2)'\text{O}]_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba	24,8	24,9 24,7
H_2O	6,0	6,0 —

Chloroxynaphtalinsäures Calcium, auf dieselbe Art wie das Barytsalz dargestellt, wird wie das letztere in gelben Nadeln erhalten, unterscheidet sich aber von demselben durch größere Löslichkeit in Wasser.

Die durch Zusatz von essigsaurem *Blei* und von salpetersaurem *Silber* zu den Lösungen der Ammoniaksalze der nach beiden Methoden dargestellten Säuren erzeugten kirschroten Niederschläge waren in nichts voneinander zu unterscheiden.

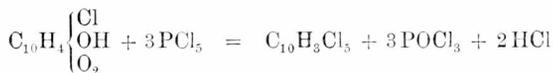
8. *Verhalten gegen Phosphorchlorid.*

Chloroxynaphtalinsäure in einer zugeschmolzenen Röhre mit 3 Mol. PCl_5 erhitzt, liefert Pentachlornaphtalin, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Das Pentachlornaphtalin stimmt in jeder Beziehung mit dem früher beschriebenen überein. Es schmilzt bei $168,5^\circ \text{C}$. und liefert bei der Oxydation Tetrachlorphtalsäure.

0,2360 g gaben 0,5632 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	58,7	59,0.

Diese Reaktion entspricht der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bichlornaphtochinon, von der sie sich nur dadurch unterscheidet, daß auch die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wird.

9. *Verhalten gegen reduzierende Substanzen.*

Wie die Chloranilsäure läßt sich die Chloroxynaphtalinsäure durch naszierenden Wasserstoff oder durch Jodwasserstoffsäure reduzieren. Behandelt man sie in wässriger oder alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so verschwindet, wie schon Strecker beobachtet hat, nach und nach die rote Färbung des chloroxynaphtalinsäuren Natrons, und man erhält endlich nach lange fortgesetzter Behandlung eine farblose Flüssigkeit, die unter dem Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs sich sehr rasch wieder rot färbt. Es gelang mir nicht, die entstandene Hydroverbindung in reinem Zustande zu erhalten. Auch beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Zinn und Salzsäure war ich nicht glücklicher. Das entstandene Reduktionsprodukt verwandelte sich entweder zu rasch wieder in Chloroxynaphtalinsäure, oder ich bekam schmierige braune Massen. Bei einigen Versuchen erhielt ich zwar farblose Krystalle, aber in so geringer Menge, daß ich sie nicht genauer untersuchen konnte. Ich muß mich daher begnügen, zu konstatieren, daß sich die Chloroxynaphtalinsäure durch Reduktion in einen farblosen Körper verwandeln läßt, der leicht wieder rückwärts in Chloroxynaphtalinsäure übergeht.

10. *Erhitzen von Chloroxynaphtalinsäure mit Natronkalk.*

Erwärmt man Chloroxynaphtalinsäure, die mit Natronkalk gemengt ist, in einer Verbrennungsröhre bis zur Rotglut, so destilliert eine Flüssigkeit, welche sich durch Siedepunkt und die übrigen physikalischen Eigenschaften als Benzol zu erkennen gibt. Vermutlich entsteht hierbei zuerst Phtalsäure, welche dann das bekannte Zerfallen in Benzol und Kohlensäure erleidet. Durch das Verhalten der chloroxynaphtalinsäuren Salze beim Erhitzen für sich wird dies sehr wahrscheinlich gemacht.

11. *Bildung von Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen chloroxynaphtalinsaurer Salze.*

Laurent hat schon beobachtet, daß beim Erhitzen von chloroxynaphtalinsäurem Kali eine krystallisierte Verbindung erhalten wird. Ich habe diesen Versuch sowohl mit dem Kali als dem Barytsalz wiederholt. Beim Glühen derselben in einem Verbrennungsröhr setzten sich in dem vorderen, kalt gehaltenen Teile der Röhre lange Säulen ab, die bei 129° schmolzen. In der Röhre blieb Kohle und Chlorkalium bzw. Chlorbarium zurück.

Das Sublimat gab bei der Analyse Zahlen, die zur Formel des Phtalsäureanhydrids führen.

0,2450 g gaben 0,5826 CO₂ und 0,0642 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₄ O ₃	Gefunden
C	64,9	64,8
H	2,8	2,9.

Man kann diese Bildung von Phtalsäureanhydrid durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die im vorhergehenden mitgeteilten Resultate werden genügen, um die in der Einleitung meiner Untersuchung aufgestellten Formeln für Bichlornaphtochinon und die Chloroxynaphtalinsäure zu rechtfertigen. Ferner findet durch dieselben auch die für die chlorreicheren Verbindungen, für die Perchlor-

oxynaphtalinsäure und ihr Chlorid angenommene Struktur ihre hinreichende Begründung, ohne daß weitere experimentelle Belege nötig wären.

II. Tetrachlorphtalsäure.

Pentachlornaphtalin ist außerordentlich beständig gegen Oxydationsmittel und wird von denselben viel schwieriger angegriffen wie das Naphtalin. Chromsaures Kali und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, veränderten es selbst bei tagelangem Erhitzen nicht; ebenso wenig wurde es durch kochende Salpetersäure von 1,35 spez. Gewicht oxydiert. Rauchende Salpetersäure verwandelte es dagegen nach und nach in eine chlorhaltige Säure. Diese bildet sich leichter durch Erhitzen des Pentachlornaphtalins mit Salpetersäure von 1,15—1,2 spez. Gewicht in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180—200°, bis das Pentachlornaphtalin sich in Krystallblättchen verwandelt hat. Beim Öffnen der Röhre entweicht unter heftigem Druck ein Gemenge von Kohlen- säure und Stickoxyd. Die in der Röhre ausgeschiedene Säure habe ich durch Umkrystallisieren aus Wasser gewöhnlich sofort farblos erhalten. Ist sie noch etwas gelblich gefärbt, so kann sie durch Sublimation leicht gereinigt werden, wobei sie in das Anhydrid übergeht, welches durch Kochen mit Wasser sich in die Säure zurückverwandelt. Eine geringere Menge Säure erhält man noch durch Eindampfen der zur Oxydation benutzten Salpetersäure.

0,2525 g bei 100° getrocknet gaben 0,8826 CO₂ und 0,0198 H₂O.
0,2778 g bei 100° getrocknet gaben 0,5281 AgCl.

Diese Zahlen führen zur Formel C₈H₂O₄Cl₄:

	Berechnet für C ₈ H ₂ O ₄ Cl ₄	Gefunden
C	31,58	31,77
H	0,66	0,77
Cl	46,71	47,02

Die Säure hat also die Zusammensetzung der Tetrachlorphtalsäure und gleicht der Phtalsäure in ihrem Aussehen und ihrem Verhalten (Anhydridbildung) so vollkommen, daß sie sich unzweifelhaft von dieser und nicht von der Terephtalsäure

oder der Isophthalsäure herleitet. Sie reagiert stark sauer, löst sich leicht in heißem, wenig in kaltem Wasser. Beim raschen Erkalten der heiß gesättigten Lösung scheidet sie sich in farblosen Blättchen aus; bei langsamem Krystallisieren erhält man sie in harten, dicken Tafeln. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 250° und verwandelt sich dabei unter Wasserverlust in das Anhydrid.

Wie bei der Phtalsäure läßt sich dies bei der geringen, zu einer Schmelzpunktsbestimmung nötigen Menge, sehr gut beobachten. Wenn die Säure einige Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten wurde und keine Wasserbläschen mehr entweichen, findet man, daß der Schmelzpunkt dann bei 245° liegt, bei welcher Temperatur das Anhydrid schmilzt.

Tetrachlorphtalsaures Ammonium entsteht durch Auflösen der Säure in Ammoniak. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und geht durch Verdunsten über Schwefelsäure in das saure Salz, welches in Blättchen krystallisiert, über.

Tetrachlorphtalsaures Blei fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei zu der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes als weißes krystallinisches Pulver. In Wasser ist es unlöslich und in Essigsäure schwer löslich.

Tetrachlorphtalsaures Silber, $C_8O_4Cl_4Ag_2$, wird durch Vermischen der Lösungen von tetrachlorphtalsaurom Ammonium mit salpetersaurem Silber als weißer Niederschlag erhalten, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. In Wasser ist das Salz leicht löslich; in kochendem nur sehr wenig mehr wie in kaltem. Es krystallisiert wasserfrei. Gegen die Einwirkung des Lichts ist es vollkommen beständig.

0,2262 g gaben 0,1246 AgCl.

	Berechnet für $C_8O_4Cl_4Ag_2$	Gefunden
Cl	41,69	41,46

Das *Tetrachlorphtalsäureanhydrid* $C_6Cl_4 \begin{matrix} [CO] \\ | \\ CO \end{matrix} O$, dessen Bildung schon besprochen wurde, gleicht dem Phtalsäureanhydrid in jeder Beziehung. Durch Sublimation erhält man es in langen, farblosen, glänzenden Prismen oder federartig vereinigten Nadeln. Es schmilzt bei 245° C. In kaltem Wasser löst es sich nicht, in kochendem langsam unter Verwandlung in Tetrachlorphtalsäure. Äther löst es schwierig ohne es zu

verändern. Alkalische Lösungen führen es rasch in tetrachlorphtalsäure Salze über.

0,2053 g gaben 0,2540 CO₂ und 0,0049 H₂O.

0,1680 g „ 0,3402 AgCl.

Diese Zahlen führen zur Formel C₈O₃Cl₄:

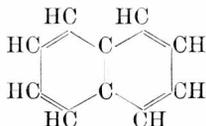
	Berechnet	Gefunden
C	33,57	33,76
H	0,00	0,26
Cl	49,65	50,09

III. Über die Konstitution des Naphtalins.

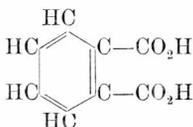
Die mitgeteilten experimentellen Tatsachen machen es möglich, die Frage nach der Lagerung der Atome im Naphtalin zu entscheiden, wenn man, wie ich es tun werde, die Kekulé'sche Theorie der aromatischen Verbindungen der Betrachtung zugrunde legt. Da aus dem Naphtalin durch Oxydation eine Benzolbicarbonsäure, die Phtalsäure, entsteht, so muß dasselbe einen Benzolkern enthalten, in den zwei Kohlenstoffatome mit zwei Valenzen eingetreten sind, während vier Wasserstoffatome die übrigen vier Plätze ausfüllen. Mit diesen zwei Kohlenstoffatomen stehen die noch im Naphtalin enthaltenen zwei Atome Kohlenstoff in irgend welchem Zusammenhang und mit allen vier sind noch vier Atome Wasserstoff verbunden. Man kann daher dem Naphtalin die Formel C₆H₄[C₄H₄]“ beilegen, in welcher die sechs links geschriebenen Kohlenstoffatome den Benzolkern bilden. Diese Formel macht die Entstehung von Phtalsäure verständlich; sie zeigt, daß, wenn von der Gruppe C₄H₄ nur zwei Carboxyle als Reste zurückbleiben, eine Benzolbicarbonsäure C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$ erhalten wird.

Um nun den chemischen Bau des Naphtalins vollkommen klar zu legen, blieb noch übrig, die Struktur der Gruppe C₄H₄ zu erforschen. Die bisher bekannten Tatsachen erlaubten es nicht, diese Aufgabe zu lösen; sie gestatten nur mit größerer oder geringerer Wahrscheinlichkeit Vermutungen über die Konstitution des Naphtalins auszusprechen. Meine Untersuchung liefert den experimentellen Beweis für eine Ansicht, welcher

Erlenmeyer¹⁾ zuerst durch eine Formel Ausdruck gegeben hat. Sie beweist, daß das Naphtalin aus zwei Benzolkernen gebildet ist, die in der Art ineinander geschachtelt sind, wie es folgende Formel zeigt:



Beide Benzolgruppen besitzen also zwei Kohlenstoffatome gemeinsam. Wird eine durch Oxydation in der Art zerstört, daß zwei Kohlenstoffatome aus dem Molekül austreten, und die beiden anderen, welche mit dem zweiten Benzolkern in unmittelbarem Zusammenhange stehen, zwei Carboxyle liefern, so erhält man Phtalsäure:



Der Beweis für die Richtigkeit dieser Naphtalinkonstitution ist nun am einfachsten so zu führen, daß man zeigt, es kann aus dem Naphtalin auf zweierlei Art Phtalsäure gebildet werden. Das eine Mal entsteht sie durch Zerstörung des einen, das zweite Mal durch Oxydation des anderen Benzolkerns. Mit dem Naphtalin selbst läßt sich dieser Versuch nicht ausführen, da man kein Mittel hat, die beiden Gruppen voneinander zu unterscheiden. Man muß erst in dem einen andere Elemente an Stelle von Wasserstoff einführen und so es möglich machen, zu verfolgen, welcher Kern bei der Reaktion angegriffen wird und welcher nicht.

Das Bichlornaphtochinon $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{O}_2)''$ geht, wie oben angeführt, durch Oxydation in Phtalsäure über. Die beiden Chlor- und die beiden Sauerstoffatome sind mithin mit denjenigen vier Kohlenstoffatomen verbunden, welche der Oxydation unterliegen, weshalb man dem Bichlornaphtochinon die Formel



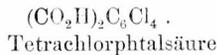
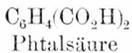
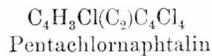
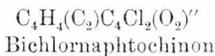
beizulegen hat. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid werden

¹⁾ Ann. Chem. **137**. 346 [1865].

die beiden Sauerstoffatome durch zwei Chloratome ersetzt und gleichzeitig eines von den vier Wasserstoffatomen durch Chlor substituiert. Das so erhaltene Pentachlornaphtalin hat daher die Zusammensetzung:



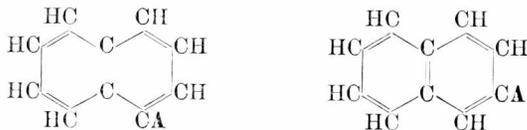
Würden bei der Oxydation desselben die nämlichen Kohlenstoffatome angegriffen, wie bei dem Bichlornaphtochinon, so müßte Monochlorphtalsäure entstehen. Ich habe aber gezeigt, daß hierbei Tetrachlorphtalsäure gebildet wird. Es treten also zwei von den links geschriebenen Kohlenstoffatomen aus dem Molekül heraus, während zwei andere die beiden Carboxyle liefern und die zwei letzten mit den vier rechts geschriebenen den Benzolkern der Tetrachlorphtalsäure bilden. Hiermit ist der Beweis geliefert, daß im Naphtalin zwei Benzolkerne angenommen werden müssen, und man kann sich leicht überzeugen, daß nur obige Strukturformel dieser Bedingung entspricht. Das Gesagte wird durch folgende Formeln vielleicht noch besser verständlich werden; ich schreibe dabei, der Kürze wegen, statt der obigen, ganz aufgelösten Formel, das Naphtalin folgendermaßen:



Die im vorhergehenden, wie ich glaube, sehr wahrscheinlich gemachte Konstitution des Naphtalins findet eine Stütze in allen Tatsachen, die über diesen Kohlenwasserstoff bekannt sind. Er verhält sich in Bezug auf Bildung und Eigenschaften seiner Substitutionsprodukte vollkommen wie das Benzol. Auch in den Verbindungen, in denen alle Wasserstoffatome des Naphtalins durch andere Elemente ersetzt sind, wie im Perchlornaphtalin und im Hexachlornaphtochinon, zeigen sich keine Erscheinungen, die darauf hindeuten, daß im Naphtalin andere wie aromatische Wasserstoffatome vorkommen. Aus dem Naphtalin konnte durch Oxydation ebensowenig wie aus dem Benzol eine Säure erhalten werden, die sich zu demselben verhält wie die Benzoesäure zum Toluol. Keine andere Ansicht

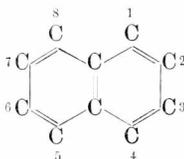
ist im Stande, ebenso ungezwungen zu erklären, warum aus Nitronaphtalin, Amidonaphtalin, Binitronaphtalin und den Naphtochinonen keine substituierten Phtalsäuren, sondern Phtalsäure selbst entsteht. Derjenige Benzolkern, in den die Amido-, die Nitrogruppe oder Sauerstoff eingetreten ist, wird leichter angegriffen wie der andere. Es stimmt dies mit dem Verhalten von Nitrobenzol, Anilin, Phenol und Chinon überein, die weniger energisch den Oxydationsmitteln widerstehen als das Benzol. Ferner ist auch in den Chloradditionsprodukten durch Auflösen der doppelten Bindung diejenige Benzolgruppe, zu der sich die Chloratome addiert haben, oxydierbarer geworden als die andere, weshalb man die Verbindungen $C_{10}H_8Cl_4$ und $C_{10}H_7Cl_5$ zur Darstellung von Phtalsäure mit Vorteil benutzt. Umgekehrt macht der Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff das Naphtalin beständiger, was auch bei vielen Benzolderivaten beobachtet ist. Chloranil widersteht z. B. Oxydationsmitteln besser wie Chinon. Im Pentachlornaphtalin wird deshalb derjenige Benzolkern zerstört, in dem sich nur 1 Atom Chlor befindet. Aus dieser Ursache waren gerade das Dichlornaphtochinon einerseits und das Pentachlornaphtalin andererseits die geeigneten Naphtalinderivate, um durch sie die Frage nach der Lagerung der Atome in Naphtalin zu lösen.

An die vorhergehende Betrachtung über die Struktur des Naphtalins reiht sich naturgemäß die Frage nach der Konstitution der isomeren Naphtalinderivate. Aus der obigen aufgelösten Formel ergibt sich als sehr wahrscheinlich die Annahme, daß es zwei Reihen isomerer Verbindungen geben wird, die sich durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff vom Naphtalin herleiten. Indem man wohl annehmen muß, daß die Wasserstoffatome, welche den Kohlenstoffatomen, die den beiden Benzolkernen gemeinschaftlich angehören, näher liegen, eine andere Rolle spielen, als die vier anderen Wasserstoffatome, hat man folgende beiden Isomerien zu unterscheiden:



Merz hat vor kurzem für die beiden isomeren Naphtalinmonosulfosäuren von Faraday, deren Verschiedenheit er von neuem bewiesen, dieselbe Ansicht ausgesprochen.

Komplizierter gestaltet sich die Betrachtung der isomeren Naphtalinderivate, in denen 2 Atome Wasserstoff des Naphtalins durch 2 Atome eines anderen Elementes ersetzt sind. Man hat hierbei zuerst zu unterscheiden, ob die beiden substituierten Plätze einem oder beiden Benzolkernen angehören. Diese Frage wird sich im allgemeinen durch einen Oxydationsversuch und durch die Untersuchung der entstandenen Phtalsäure lösen lassen. Wie man sich durch ein einfaches Rechenexempel überzeugen kann, wird es wahrscheinlich vier Fälle von Isomerie geben, bei welcher zwei gleiche ins Naphtalin eingetretenen Atome in einem Kern enthalten sind, und sechs Fälle, bei denen sie beiden Kernen angehören. Drückt man die Plätze, welche die Wasserstoffatome im Naphtalin einnehmen, durch Zahlen aus, wie es Kekulé für das Benzol getan hat:



so hat man die erwähnten 10 isomeren Verbindungen folgendermaßen zu schreiben:

1, 2	1, 3	1, 4	2, 3.		
1, 5	1, 6	1, 7	1, 8	2, 6	2, 7

Für die Lagerung der Carboxyle in der Phtalsäure ist obige Konstitutionsformel des Naphtalins von Wichtigkeit. Sie beweist, daß die beiden Carboxylgruppen benachbart sind, also nach Kekulé'scher Bezeichnung die Stellung 1, 2 einnehmen. Daß auch das Verhalten der Phtalsäure und der Hydrophthalsäure zu derselben Ansicht führt, darauf habe ich früher in Gemeinschaft mit Born¹⁾ hingewiesen. Aber nicht nur für die Phtalsäure ist dies Ergebnis von Wichtigkeit; es erlaubt

¹⁾ Ann. Chem. **142**. 333 [1866]. Dieses Buch, Abhandl. **2**. S. 8.

allgemein, einen Schritt vorwärts in der Bestimmung der Plätze in den Benzolderivaten zu tun. Baeyer¹⁾ hat zuerst gezeigt, daß man das Mesitylen als symmetrisches Trimethylbenzol aufzufassen habe, daß also die Methylgruppe die Plätze 1, 3 und 5 einnehmen. Hieraus folgt selbstverständlich, daß dem aus dem Mesitylen erhaltenen Isoxylo die Bezeichnung 1, 3 zukommt. Mithin haben auch die Carboxyle in der Isophtalsäure die Stellung 1, 3. Für die Terephtalsäure bleiben also nur die Plätze 1, 4 übrig. Hierdurch ist die Konstitution der drei isomeren Benzolbicarbonsäuren aufgeklärt. Die Terephtalsäure gehört aber in die Parareihe, da sie aus dem Bromtoluol $C_6H_4Br(CH_3)$, welches Parabrombenzoesäure liefert, erhalten werden kann, wenn man aus demselben zuerst nach der Fittigschen Methode Xylol oder nach der Kekulé'schen Toluylsäure darstellt. Die Verbindungen der Parareihe haben mithin die Stellung 1, 4. Es bleibt also noch zu entscheiden, ob die Orthoreihe 1, 3 oder 1, 2 ist. Dies würde sich sofort ergeben, wenn man nachweisen könnte, welcher Phtalsäure die Verbindungen der Orthoreihe entsprechen, was durch die bisher bekannten Tatsachen noch nicht möglich ist. Einen Anhaltspunkt zur Lösung dieser Frage glaube ich jedoch in meiner Untersuchung über die Chinongruppe gegeben zu haben. Es scheint mir, wie ich damals ausführlich begründet habe, sehr wahrscheinlich, daß im Hydrochinon, welches der Orthoreihe angehört, die beiden Hydroxyle benachbart liegen. Adoptiert man diese Ansicht, so ist, in Verbindung mit der oben für die Parareihe hergeleiteten Stellung, auch die Konstitution der Metareihe gleich 1, 3 festgestellt.

Die hier entwickelte Ansicht über die Stellung der Plätze der isomeren Benzolbisubstitutionsprodukte stimmt nicht mit den Betrachtungen überein, die Kekulé²⁾ in seiner Abhandlung über die aromatischen Verbindungen ausgesprochen hat, und die ihn veranlaßten, in der Orthoreihe die Stellung 1, 4 anzunehmen. Der Kekulé'schen Ansicht, daß bei der Bildung von Dichlorbenzol oder Dibrombenzol das zweite Chlor- oder Bromatom die Stellung einnehme, welche dem ersten am ent-

¹⁾ Ann. Chem. **140**. 306 [1866].

²⁾ Ann. Chem. **137**. 74 [1865].

ferntesten liegt, hat Baeyer¹⁾ die entgegengesetzte gegenübergestellt und ausführlich begründet. Wenn auch wohl in den meisten Fällen die Baeyersche Anschauung den Vorzug verdient, so kann man sie aber doch nicht als eine allgemein durchführbare Regel ansehen. Denn die gleichzeitige Bildung zweier isomerer Jodphenole und zweier isomerer Phenolsulfosäuren durch Einwirkung von Jod und Jodsäure oder von Schwefelsäure auf Phenol zeigen, daß kein bestimmtes Gesetz existiert, demzufolge in den Monosubstitutionsprodukten des Benzols ein bestimmtes Wasserstoffatom am leichtesten zu ersetzen ist. Auch aus der Tatsache, daß das Brom oder die Nitrogruppe in dem Toluol an Stelle eines anderen Wasserstoffatoms tritt, wie in der Benzoesäure, geht hervor, daß hier Umstände mit in Betracht zu ziehen sind, über die wir noch zu sehr im unklaren sind. Ich glaube daher, daß bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse weder die Kekulé'sche, noch die Baeyersche Ansicht zur Bestimmung der Plätze benutzt werden kann. Dagegen ist, meiner Meinung nach, obige Betrachtung, die von der mit ziemlicher Sicherheit bekannten Konstitution des Naphtalins und Mesitylens ausgeht, eher im Stande, diese Aufgabe ihrer Lösung näher zu führen. Ich stelle deshalb mit Zugrundelegung der Untersuchungen von Kekulé und von Körner über Bioxybenzole die Hauptrepräsentanten der drei Reihen folgendermaßen zusammen:

Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
1, 2	1, 3	1, 4.
Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
Oxybenzoesäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoesäure
Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie,
10. August 1868.

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. V. 84 [1867].

14.

Über einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen,

von C. Graebe und E. Ludwig.

(Ann. Chem. **154**. 303 [1870] und Sitzb. d. k. Akad. d. Wissenschaften. Wien. II. Abt. **61**. 1—21 [1870].)

Aus dem Biamidonaphtol haben Martius und Griess¹⁾ vor einigen Jahren eine Reihe gefärbter Körper dargestellt und das letzte Glied derselben, welches die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ hat, als eine dem Alizarin isomere Verbindung (gemäß der damals für diesen Farbstoff allgemein angenommenen Formel) beschrieben. In einer Abhandlung über das Naphtalin²⁾ hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß man diese Säure wahrscheinlich als ein Chinonderivat, wie die Chlornaphtalinsäure³⁾ zu betrachten und als Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure) $C_{10}H_5(O_2)''OH$ zu bezeichnen habe. Durch unsere Untersuchung wird diese Anschauungsweise unterstützt und gleichzeitig möglich gemacht, für die beiden stickstoffhaltigen Zwischenglieder, welche den Übergang vom Biamidonaphtol zur Naphtalinsäure vermitteln, rationelle Formeln aufzustellen. Wir sind zur Ansicht gelangt, daß diese Verbindungen eine den Chinonen analoge Konstitution besitzen, daß in ihnen die Imidogruppe (NH) dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in den letzteren.

Für das erste der genannten Zwischenglieder, welches durch Oxydation des Biamidonaphtols entsteht, haben wir die von Martius und Griess angenommene Formel $C_{10}H_8N_2O$ bestätigt gefunden. Es bildet sich daher aus dem Biamidonaphtol $C_{10}H_{10}N_2O$ durch Verlust zweier Wasserstoffatome; wie weiter unten nachgewiesen wird, regeneriert naszierender Wasserstoff leicht wieder das Biamidonaphtol. Die Verbindung

¹⁾ Ann. Chem. **134**. 375 [1865].

²⁾ Ann. Chem. **149**. 1 [1869]. Dieses Buch, Abhandl. **13**. S. 125.

³⁾ Wir benützen in unserer Abhandlung die von Strecker herrührende Abkürzung des Namens *Chloroxynaphtalinsäure*.

$C_{10}H_8N_2O$ ist gefärbt, während das Biamidonaphtol ungefärbt ist, eine Analogie zwischen diesen beiden Körpern und zwischen Chinon und Hydrochinon ist mithin nicht zu verkennen und es ist mit der Entstehung und dem Verhalten am besten in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, daß bei der Oxydation des Biamidonaphtols jede der beiden Amidogruppen 1 Atom Wasserstoff verliert und daß sich die beiden Stickstoffatome dann aneinander lagern, wie dies die Sauerstoffatome beim Übergang des Hydrochinons in Chinon tun.

Folgende Formeln werden diese Auffassung leicht verdeutlichen:



Die beiden Imidogruppen verhalten sich daher analog den Sauerstoffatomen des Chinons.

Diese Auffassung entspricht der von Kekulé¹⁾ ausgesprochenen Ansicht, daß die von Heintzel²⁾ aus dem Triamidophenol durch Eisenchlorid erhaltene Verbindung die Formel



habe. Kekulé bezeichnet sie als *Azotriamidophenol*, während Heintzel, der diese Formel adoptiert hat, den Namen *Biimidoamidophenol* wählt. Die letztere Bezeichnungsweise hat den Vorzug, daß sie jede Verwechslung mit den Diazoverbindungen ausschließt und deutlicher die Formel in Worten wiedergibt, wir haben uns daher ihr angeschlossen.

Das Biimidonaphtol zersetzt sich nach der Beobachtung von Martius und Griess durch Kochen mit Wasser nach folgender Gleichung:

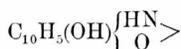


Der Körper $C_{10}H_7NO_2$ ist indifferent, bildet mit Säuren keine Salze, ist wie das Biimidonaphtol gefärbt und wird

¹⁾ Lehrbuch d. organ. Chem. **3**. 66.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **100**. 193 [1867].

durch nascierenden Wasserstoff in eine farblose Base verwandelt, welche die Zusammensetzung eines *Bioxyamidonaphtalins* ($C_{10}H_9NO_2$) hat. Diesen Tatsachen wird in der einfachsten und ungezwungensten Weise Rechnung getragen, wenn man für obige Verbindung die rationelle Formel



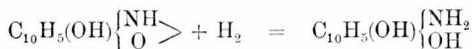
annimmt. Bezeichnet man die aus einer Imidogruppe und einem Atome Sauerstoff bestehende zweiwertige Gruppe $\left\{\begin{array}{c} NH \\ O \end{array}\right\}$ als Oximid, so entspricht der rationellen Formel die Benennung *Oximidonaphtol*.

Die Oximidverbindungen bilden demnach den Übergang von den Biimidverbindungen zu den Chinonen.

Aus dem Biimidonaphtol entsteht das Oximidonaphtol durch Austausch einer Imidogruppe gegen 1 Atom Sauerstoff.



Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff geht das Oximidonaphtol in *Amidobioxyaphtalin* über.



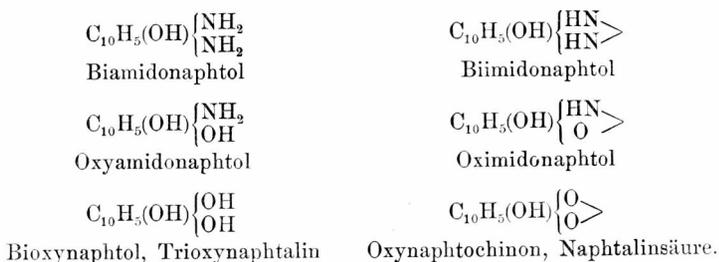
Dieses verliert durch Oxydation sehr leicht die beiden Wasserstoffatome und wird wieder Oximidonaphtol.

Das Oximidonaphtol verwandelt sich schließlich sowohl bei Einwirkung von Säuren, als von Alkalien, in die Naphtalinsäure, indem die noch vorhandene Imidogruppe durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt wird.



Daß die Naphtalinsäure sich ihrer Konstitution nach der Chlornaphtalinsäure anschließt, geht schon aus der großen Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen hervor. Durch reduzierende Substanzen wird sie in *Trioxynaphtalin* und beim Erhitzen mit Zinkstaub in *Naphtalin* verwandelt. Das chemische Verhalten spricht demnach gleichfalls für diese Anschauungsweise, und es dürfte wohl keine andere gleich gut mit den Tatsachen zu vereinbaren sein.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Beziehungen der sechs besprochenen Verbindungen zueinander.



Jede der links geschriebenen Verbindungen verwandelt sich durch Oxydation in die rechts neben ihr stehende und wird aus dieser durch Reduktion (Aufnahme von Wasserstoff) wieder regeneriert. Aus dem Biimidonaphtol entstehen das Oximidonaphtol und die Naphtalinsäure durch Substitution von O an Stelle der Gruppe NH.

I. *Biamidonaphtol*, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}) \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$

Aus dem Binitronaphtylalkohol haben Martius und Griess durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure eine Verbindung des chlorwasserstoffsäuren Biamidonaphtols mit Zinnchlorür erhalten; die freie Base konnten die genannten Chemiker daraus nicht abscheiden, weil sie sich zu leicht oxydiert; auch uns ist deren Darstellung nicht gelungen, ebensowenig ist es uns geglückt, aus der Zinndoppelverbindung das chlorwasserstoffsäure Salz der Base darzustellen. Nach dem Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung bei möglichst abgehaltener Luft schieden sich zwar Krystalle aus, doch ließen sich dieselben wegen ihrer großen Löslichkeit und leichten Zersetzbarkeit nicht entsprechend reinigen. Dagegen haben wir das schwefelsäure Biamidonaphtol in analysierbarem Zustande erhalten.

Chlorwasserstoffsäures Biamidonaphtol-Zinnchlorür, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{NH}_2)_2(\text{HCl})_2 + \text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist das direkte Produkt der Reduktion des Binitronaphtols durch Zinn und Salzsäure. Zur Darstellung desselben verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: 1 Tl. Binitronaphtol, 2 Tle. granuliertes Zinn und

7,5 Tle. konzentrierte Salzsäure werden in einer sehr geräumigen Schale erwärmt, bis eine lebhafte Einwirkung beginnt; man entfernt dann sofort die Flamme, die Masse gerät in heftiges Kochen, und nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Das Binitronaphtol und das Zinn verschwinden bei Anwendung obiger Verhältnisse fast vollständig; sollte etwas ungelöst geblieben sein, so filtriert man die heiße Lösung durch Leinwand, Asbest oder Bimsstein. Nach dem Erkalten scheidet sich die Zinnverbindung fast immer in warzenförmig gruppierten Nadeln aus, selten erscheinen größere, deutlich ausgebildete Krystalle. Einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser genügt, um sie vollkommen rein zu erhalten. Durch langsames Verdampfen einer wässerigen Lösung erhält man das Salz in schönen, großen, glänzenden Prismen, die schwierig ganz farblos zu erhalten sind, meistens eine gelbliche Färbung besitzen und bei längerem Liegen an der Luft rotbraun werden.

Hrn. Dr. P. Groth verdanken wir die krystallographische Bestimmung dieses Salzes: Die Krystalle sind *monoklinisch*, das Verhältnis (Klinodiagonale : Orthodiagonale : Vertikale) ist folgendes:

$$a : b : c = 1,1837 : 1 : 1,4873$$

$$\beta = 72^\circ 33'.$$

Die kleinen rektangulären Prismen werden von den Flächen $a = \infty P \infty$ und $b = \infty R \infty$ gebildet, durch $p = \infty P$ abgestumpft und durch die Endflächen $c = oP$ und $r = + P \infty$ begrenzt.

	Berechnet	Beobachtet
$p : p$ an a	83° 4'	83° 12'
$p : a$		*131 12
$a : c$		*107 27
$a : r$	135 5	135 18
$c : r$		*117 28

Spaltbarkeit nach oP wenig deutlich.

In heißem Wasser ist das chlorwasserstoffsäure Biamidonaphtol-Zinnchlorür sehr leicht, in kaltem Wasser etwas weniger löslich, in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ist es fast unlöslich, und man kann es daher aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure abscheiden, Alkohol löst das Salz leicht auf.

Folgende Analysen haben für das lufttrockene Salz zur Formel:



geführt. Bei 100° verlieren die Krystalle ihre 2 Mol. Krystallwasser vollständig.

1,5480 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,1245 H₂O. 0,7995 g der wasserfreien Substanz gaben 0,2785 SnO₂. 0,3255 g der trockenen Substanz gaben 0,4315 AgCl. 0,3425 g gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,345 CO₂ und 0,089 H₂O. 0,6815 g gaben 37,3 cem Stickstoff (b = 746,7; t = 19°).

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ ON ₂ Cl ₄ Sn	Gefunden
C	27,52	27,47
H	2,75	2,89
N	6,42	6,18
Cl	32,57	32,78
Sn	27,07	27,34
	C ₁₀ H ₁₂ ON ₂ Cl ₄ Sn + 2H ₂ O	
H ₂ O	7,63	8,04

Martius und Griess haben in ihrer oben angeführten Abhandlung für das Zinndoppelsalz die Formel:



angenommen, welche von unserer Formel um 1 Mol. HCl differiert. Diese Verschiedenheit dürfte wohl auf einen Druckfehler zurückzuführen sein, da wir bei der Reduktion des Binitronaphtols immer dasselbe Salz erhielten.

Außer der eben beschriebenen Zinnchlorürverbindung des salzsauren Biamidonaphtols, welche auf 1 Mol. des salzsauren Biamidonaphtols 1 Mol. Zinnchlorür enthält, gibt es noch eine zweite, in welcher mit 2 Mol. salzsauren Biamidonaphtols 1 Mol. Zinnchlorür verbunden ist; diese Verbindung entsteht gewöhnlich, wenn man das chlorwasserstoffsäure Biimidonaphtol mit Zinn und Salzsäure reduziert; die Zusammensetzung dieses Zinnchlorürdoppelsalzes wird, wie die folgenden Analysen desselben zeigen, ausgedrückt durch die Formel:



Auch diese Verbindung verliert bei 100° vollständig ihr Krystallwasser.

0,754 g der lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° 0,0775 H₂O. 0,302 g der trockenen Substanz gaben 0,3785 g AgCl und 0,0025 Ag. 0,470 g gaben 0,104 SnO₂.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_4Cl_6Sn$	Gefunden
Cl	31,18	31,26
Sn	17,28	17,40
	$C_{20}H_{24}O_2N_4Cl_6Sn + 4H_2O$	
H ₂ O	9,53	10,3

Eine Lösung dieses Salzes mit Zinnchlorür im Überschusse versetzt, gibt beim Verdampfen Krystalle von derselben Zusammensetzung, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$, wie die aus dem Binitronaphtol entstehenden.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf ein Zinndoppelsalz, welches aus dem zinnärmeren durch Zusatz von Zinnchlorür erhalten wurde.

0,3685 g der trockenen Substanz gaben 0,4805 AgCl. 0,304 g gaben 0,105 SnO₂.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2Cl_4Sn$	Gefunden
Cl	32,57	32,24
Sn	27,07	27,17

Fällt man aus der Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff das Zinn, so resultiert eine Flüssigkeit, die so lange farblos bleibt, als Schwefelwasserstoff in derselben zugegen ist, die aber beim Stehen an der Luft rot wird und bei genügendem Luftzutritte allmählich Krystalle von salzsaurem Biimidonaphtol absetzt.

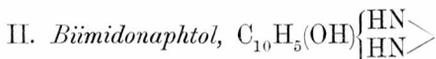
Schwefelsaures Biimidonaphtol $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2SO_4H_2 + 2H_2O$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird aus einer konzentrierten Lösung des salzsauren Biimidonaphtol-Zinnchlorürs das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat mit einem großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure versetzt; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich farblose, glasglänzende Nadeln aus, die mit kaltem Wasser zu waschen und bei Abschluß der Luft zu trocknen sind. Es ist fast unmöglich, diese Krystallnadeln ganz farblos zu erhalten, denn, solange sie noch feucht sind, oxydieren sie sich bei dem geringsten Luftzutritte und nehmen dann eine rote Farbe an. In heißem Wasser ist die Verbindung sehr leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich, Alkohol löst sie in großer Menge; die Lösungen färben sich an der Luft rasch intensiv rot.

Durch Eisenchlorid werden die Lösungen des schwefelsauren Biamidonaphtols momentan tief rot gefärbt, indem die entsprechende Biimidonaphtolverbindung entsteht.

Bei 100° verliert das schwefelsaure Biamidonaphtol sein Krystallwasser.

I. 0,544 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0655 H₂O. II. 0,4755 g des trockenen Salzes gaben 0,415 BaSO₄. III. 0,2152 g des trockenen Salzes gaben 0,187 BaSO₄. IV. 0,2449 g des wasserfreien Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4011 CO₂ und 0,1007 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden			
	C ₁₀ H ₁₂ O ₅ N ₂ S	I.	II.	III.	IV.
C	44,12	—	—	—	44,67
H	4,41	—	—	—	4,57
S	11,77	—	11,98	11,94	—
	C ₁₀ H ₁₂ O ₅ N ₂ S + 2H ₂ O				
H ₂ O	11,7	12,04	—	—	—



Martius und Griess erhielten diese Verbindung, indem sie aus einer wässrigen Lösung des salzsauren Biamidonaphtol-Zinnchlorürs mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausfällten und das Filtrat vom Schwefelzinn mit Kalilauge übersättigten; bei ungehindertem Luftzutritte schied sich das Biimidonaphtol nach und nach aus. Zweckmäßiger stellt man aber zuerst das salzsaure Biimidonaphtol nach der unten beschriebenen Methode dar und scheidet aus der wässrigen Lösung desselben mit Ammoniak die freie Base ab. Man erhält diese als gelben Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht; war die Flüssigkeit stark ammoniakalisch, so löst sie etwas vom Biimidonaphtol auf, und dieses scheidet sich dann nach längerer Zeit in Form deutlicher, meist büschelförmig gruppierter Nadeln aus.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sie löst sich dagegen leicht und in erheblicher Menge in Alkohol auf, beim langsamen Verdampfen einer alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhält man kleine, aber deutlich ausgebildete Krystalle.

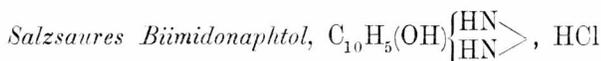
Beim Erwärmen mit Alkohol oder Wasser erleidet das Biimidonaphtol die merkwürdige, schon oben angeführte Verwandlung in Oximidonaphtol, indem eine Imidogruppe als Ammoniak austritt und durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt wird.

0,1950 g der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4966 g CO₂ und 0,0829 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₅ ON ₂	Gefunden
C	69,76	69,43
H	4,65	4,71

Mit Säuren bildet das Biimidonaphtol wohl charakterisierte Verbindungen und zeigt in dieser Beziehung ein sehr bemerkenswertes Verhalten, während es sich mit einem Molekül Salzsäure vereinigt und somit dieser gegenüber die Rolle einer einsäurigen Base spielt, ist es andererseits im Stande, 1 Mol. Schwefelsäure zu sättigen.

Die wässerigen Lösungen der Alkalien wirken in der Kochhitze verändernd auf das Biimidonaphtol ein, es bildet sich, indem die beiden Imidogruppen als Ammoniak austreten, sofort Naphtalinsäure, ohne daß das Oximidonaphtol als Zwischenprodukt entsteht. Derselbe Prozeß geht vor sich, wenn man das Biimidonaphtol mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 120° erhitzt.



Diese Verbindung, welche man am besten zum Ausgangspunkte für die übrigen Biimidverbindungen wählt, entsteht, wie schon früher erwähnt wurde, wenn eine Lösung des salzsauren Biimidonaphtols längere Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, vollständiger und schneller aber wird die Oxydation durch Eisenchlorid bewirkt.

Nachdem, wie oben beschrieben, das Binitronaphtol durch Zinn und Salzsäure reduziert ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und legt in dieselbe eine entsprechende Menge von Zinkblechstreifen; diese bedecken sich sofort mit kleinen

Kryställchen von metallischem Zinn, und nach kurzer Zeit ist alles Zinn aus der Lösung abgeschieden.

Dieser Weg, das Zinn zu entfernen, hat vor dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff große Vorzüge, man kommt erstens viel schneller zum Ziele, kann direkt mit der sauren Flüssigkeit arbeiten, vermeidet dadurch, daß das beim Auskrystallisieren der Zinnverbindung in der Mutterlauge gelöst bleibende verloren geht, und gewinnt endlich das Zinn als Metall wieder.

Die von dem ausgeschiedenen Zinn getrennte Flüssigkeit enthält salzsaures Biimidonaphtol und Zinkchlorid, welches letztere für den weiteren Prozeß der Oxydation vollkommen indifferent ist, während bei Gegenwart von Zinnchlorür große Mengen des Oxydationsmittels nötig sind und die Umwandlung immer schlecht gelingt. Zu der Flüssigkeit setzt man eine konzentrierte Lösung von Eisenchlorid, wodurch sie sofort intensiv rot gefärbt wird und glänzende, rote Kryställchen abscheidet; man setzt so lange Eisenchlorid zu, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, läßt diesen während einiger Stunden absetzen, sammelt ihn auf einem Filter und wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, da das Salz in dieser wenig löslich ist. Einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser genügt, um das salzsaure Biimidonaphtol vollkommen rein zu erhalten. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

0,249 g der trockenen Substanz gaben 0,174 g AgCl. 0,4086 g der trockenen Substanz gaben 48,9 ccm Stickstoff bei 21° und 764 mm feucht gemessen. 0,2985 g gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,6265 CO₂ und 0,120 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ ON ₂ Cl	Gefunden
C	57,55	57,25
H	4,32	4,46
N	13,43	13,69
Cl	17,03	17,26

Das salzsaure Biimidonaphtol ist in Wasser und Alkohol, besonders beim Erwärmen leicht löslich, in starker Salzsäure fast unlöslich, beim langsamen Verdunsten wässriger Lösungen wird es in großen Säulen und Tafeln erhalten, die im durchfallenden Lichte dunkelrot, im auffallenden Lichte prachtvoll grün metallisch glänzend erscheinen; das Pulver der Krystalle hat eine dunkelrote Farbe.

Hrn. Dr. P. Groth verdanken wir folgende Mitteilungen über die an den Krystallen vorgenommenen Bestimmungen:

Die Krystalle des salzsauren Biimidonaphtols sind *monoklinisch*, Achsenverhältnis (Klinodiagonale : Orthodiagonale : Vertikale)

$$a : b : c = 2,9670 : 1 : 2,3956$$

$$\beta = 74^{\circ} 28'$$

Kombinationen von $a = \infty P \infty$, $p = \infty P$, $c = oP$, $r' = + P \infty$, $r = - P \infty$, entweder dick tafelförmig nach a und ringsum ausgebildet, oder dünne Tafeln nach derselben Fläche und nach der Orthodiagonale verlängert. Die letzteren Krystalle lassen sich ziemlich genau messen und ergaben:

	Berechnet	Beobachtet
$p : p$ an $a =$	$38^{\circ} 34'$	$38^{\circ} 31'$
„ $c =$	$141 \quad 26$	$141 \quad 29$
$p : a$		* $109 \quad 17$
$a : c$		* $105 \quad 32$
$r' : a$		$119 \quad 15$
$r : a$	$138^{\circ} \quad 8'$	$138 \quad 30$ ungef.

Spaltbar nach a deutlich.

Mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid gibt das salzsaure Biimidonaphtol prachtvoll Doppelsalze, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Chlorwasserstoffsäures Biimidonaphtol-Platinchlorid $2[C_{10}H_5(OH)(NH_2)HCl] + PtCl_4$. Eine wässrige Lösung des salzsauren Biimidonaphtols scheidet auf Zusatz von Platinchlorid einen sehr voluminösen, hellroten Niederschlag aus, der, unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen Nadeln besteht; werden die beiden Lösungen verdünnt angewendet und zuvor auf etwa $40^{\circ} C$. erwärmt, so erhält man beim Zusammengießen derselben eine klare Flüssigkeit, aus der sich erst beim Erkalten allmählich die Doppelverbindung in langen, biegsamen Nadeln ausscheidet, welche eine prachtvoll rote Farbe und Seidenglanz besitzen; in kaltem Wasser und Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, beim Kochen der Lösungen tritt rasch Zersetzung ein.

I. 0,7933 g der trockenen Verbindung hinterließen beim Glühen 0,2053 Pt. II. 0,2214 g gaben 0,0575 Pt.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{20}H_{18}O_2N_4Cl_6Pt$	I.	II.
Pt	26,10	25,88	25,97

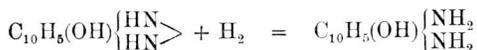
Schwefelsaures Biimidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{smallmatrix} HN \\ HN \end{smallmatrix}\right\}$, SO_4H_2

Durch Auflösen des Biimidonaphtols in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung im Vakuum läßt sich diese Verbindung darstellen; einfacher erhält man sie aus dem salzsauren Biimidonaphtol, indem man eine alkoholische Lösung desselben mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt; durch Zufügen von Äther wird das schwefelsaure Biimidonaphtol in roten, metallisch glänzenden Prismen abgeschieden, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

0,2559 g der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4167 CO_2 und 0,089 H_2O . 0,4598 g der trockenen Substanz gaben 0,409 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_2S$	Gefunden
C	44,44	44,39
H	3,70	3,81
S	11,85	12,2

Reduktion des Biimidonaphtols. Das Biimidonaphtol läßt sich durch Reduktionsmittel sehr leicht in das Biimidonaphtol verwandeln, die beiden Imidogruppen des ersteren nehmen je 1 Atom Wasserstoff auf, verwandeln sich in Amidogruppen, wodurch die Bindung der Stickstoffatome untereinander aufgehoben wird.



Diese Reduktion wird bewirkt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zinnchlorür, Eisen und Essigsäure, Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure u. s. w. Wenn man eine wässrige Lösung des chlorwasserstoffsäuren Biimidonaphtols mit Salzsäure versetzt, granuliertes Zinn einträgt und unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen läßt, so wird die ursprünglich rote Flüssigkeit endlich vollständig entfärbt, und beim Eindampfen erhält man die Zinnchlorürverbindung des chlorwasserstoffsäuren Biimidonaphtols, und zwar in diesem Falle gewöhnlich das Salz von der Zusammensetzung $2[C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2, 2HCl] + SnCl_2 + 4H_2O$, welches,

wie schon früher erwähnt wurde, durch Zusatz von Zinnchlorür in das von der Formel $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2$, $2HCl + SnCl_2 + 2H_2O$ übergeht; diese letztere Verbindung, aus dem Biimidonaphtol dargestellt, ist identisch mit der aus dem Bintronaphtol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltenen.

Eine Lösung des schwefelsauren Biimidonaphtols wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt und hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum die farblosen Krystalle des schwefelsauren Biimidonaphtols.

III. Oximidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix} HN \\ O \end{matrix}\right\}$

Es wurde schon angeführt, daß diese Verbindung durch Kochen des Biimidonaphtols mit Wasser oder Alkohol entsteht, man stellt sie daher am einfachsten so dar, daß man eine Lösung von salzsaurem Biimidonaphtol mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt und kocht; der Überschuß des Ammoniaks entweicht, und man hat freies Biimidonaphtol und Salmiak, welcher letztere der Umwandlung nicht hinderlich ist. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, als noch Ammoniak (welches sich bei der Reaktion bildet) auftritt.

Hat man mit konzentrierten Lösungen gearbeitet, so scheidet sich schon während des Kochens der größte Teil des gebildeten Oximidonaphtols aus, das in Lösung bleibende krystallisiert beim Erkalten heraus; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man die Verbindung leicht rein, dazu ist aber wegen ihrer geringen Löslichkeit sehr viel Wasser nötig.

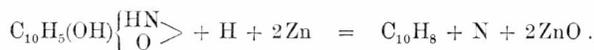
Das Oximidonaphtol wird so in gelblich roten Nadeln erhalten, in kaltem Wasser ist es fast unlöslich, kochendes Wasser löst nur geringe Mengen davon, welche beim Erkalten herauskrystallisieren, in Alkohol ist es leicht, in Äther gar nicht löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert ein Teil unzersetzt und bildet beim Erkalten ziegelrote Nadeln, der bei weitem größere Teil aber verkohlt.

I. 0,2452 g der wasserfreien Substanz gaben 0,6216 CO_2 und 0,0957 H_2O . II. 0,3879 g der trockenen Substanz gaben 29,4 ccm Stickstoff bei $20^\circ C$. und 760,7 mm feucht gemessen.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₀ H ₇ O ₂ N	I.	II.
C	69,36	69,13	—
H	4,05	4,32	—
N	8,09	—	8,68

Kochende Salzsäure verwandelt das Oximidonaphtol, wie Martius und Griess fanden, in *Naphtalinsäure*. Dieselbe Umwandlung bewirkte konzentrierte Schwefelsäure schon in der Kälte; sie löst das Oximidonaphtol zu einer gelbroten Flüssigkeit auf, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein gelber Niederschlag von Naphtalinsäure gefällt wird. Konzentrierte Kali- und Natronlauge lösen das Oximidonaphtol schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, Salzsäure fällt aus der Lösung die unveränderte Verbindung; beim Kochen der alkalischen Lösung entweicht Ammoniak, und es bildet sich naphthalinsaures Kalium oder Natrium.

Durch die Wirkung reduzierender Substanzen entsteht Bioxyamidonaphtalin, welches weiter unten beschrieben wird. Erhitzt man Oximidonaphtol mit einem Überschuß von Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre, so erhält man reichliche Mengen von Naphtalin, außerdem treten nur geringe Quantitäten von Ammoniak auf, der größte Teil des Stickstoffs muß daher unverbunden entweichen.



IV. *Amidooxy*naphtol C₁₀H₅(OH) $\left\{\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}\right\}$

Oximidonaphtol wird durch Zink, Zinn oder Natriumamalgam in saurer Lösung leicht zu einem farblosen Salze reduziert, auch Jodwasserstoffsäure bringt dieselbe Veränderung hervor. Die entstehende Verbindung ist wegen ihrer großen Löslichkeit und leichten Oxydierbarkeit sehr schwierig rein zu erhalten; am besten kommt man noch zum Ziele, wenn man die Reduktion mit Zinn und Salzsäure ausführt.

Übergießt man Oximidonaphtol mit Salzsäure und fügt granuliertes Zinn hinzu, so löst sich dasselbe beim Erwärmen auf, aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Tafeln und Blättchen ab; diese repräsentieren eine

Mischung zweier Salze, von denen das eine zinnfrei ist und den größeren Teil ausmacht, während die geringere Menge eine Zinnverbindung ist.

Nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig Wasser und Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure gelingt es, die zinnfreie Verbindung von der zinnhaltigen zu trennen. Ein Zinndoppelsalz, wie bei dem Biamidonaphtol bildet sich hier jedenfalls nur schwer, denn wenn man selbst einen großen Überschuß an Zinnchlorür zusetzt und zur Krystallisation bringt, so ist der Zinngehalt der erhaltenen Krystalle ein sehr geringer. Es konnte daher nur die zinnfreie Verbindung untersucht werden; nach wiederholtem Umkrystallisieren und Waschen mit Salzsäure wurden Krystalle erhalten, welche keine Reaktion auf Zinn mehr zeigten und bei der Analyse Zahlen gaben, die mit der Formel des *salzsauren Bioxyamidonaphtalins* gut stimmen.

0,2566 g gaben 0,5304 CO₂ und 0,1194 H₂O. 0,2026 g gaben 0,1350 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NCl	Gefunden
C	56,74	56,38
H	4,73	5,13
Cl	16,78	16,4

Das salzsaure Bioxyamidonaphtalin setzt sich aus der stark sauren, Zinnchlorür enthaltenden Lösung in gut ausgebildeten Tafeln ab, aus reinem Wasser ist es wegen der großen Löslichkeit schwer krystallisiert zu erhalten, im feuchten Zustande oder in Lösung wird es durch die Luft sehr leicht schwarz, indem sich wahrscheinlich eine dem grünen Hydrochinon entsprechende Verbindung bildet. Versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich bei Luftabschluß nichts aus, sobald man aber den Luftzutritt gestattet, bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sofort Oximidonaphtol.



Nach Martius und Griess entsteht dieser Körper durch Kochen des Oximidonaphtols mit Salzsäure; auch durch Auflösen des Oximidonaphtols in erwärmter konzentrierter Schwefel-

säure und Ausfällen mit Wasser läßt er sich sehr leicht darstellen. Man kann indessen bei der Bereitung der Naphtalinsäure als Ausgangspunkt das salzsaure Biimidonaphtol wählen, dasselbe zerlegt sich nämlich, wenn es mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine Stunde lang im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt wird, in Naphtalinsäure und Ammoniak:



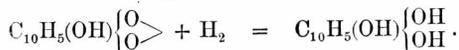
Zum Behufe der Reindarstellung wird die so erhaltene Naphtalinsäure durch Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlen-sauren Baryt in naphtalinsauren Baryt verwandelt und dieser mit Salzsäure zerlegt; war die Lösung des naphtalinsauren Baryts heiß und sehr verdünnt, so scheidet sich die Naphtalinsäure in gelben Nadeln ab, aus konzentrierten kalten Lösungen erhält man sie in Form eines lichtgelben amorphen Niederschlages, welcher, wenn er trocken geworden, beim Reiben sehr stark elektrisch wird.

Die Naphtalinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser etwas leichter löslich, Alkohol und Äther lösen sie mit Leichtigkeit. Mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie mit einigen schweren Metallen bildet sie im Wasser lösliche, rotgefärbte Salze; sie verhält sich als ziemlich starke Säure und treibt aus den kohlen-sauren Salzen die Kohlensäure aus. Wenn man die Naphtalinsäure vorsichtig erhitzt, so sublimiert ein Teil derselben in rötlich gelben, dem sublimierten Alizarin ähnlichen Nadeln.

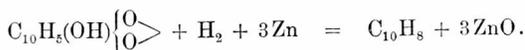
0,2228 g trockener Substanz gaben 0,5626 CO₂ und 0,074 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₃	Gefunden
C	68,96	68,85
H	3,45	3,68

Durch reduzierende Mittel geht das Oxynaphtochinon in das *Bioxynaphtol* (*Trioxynaphtalin*) über, diese Umwandlung wird am besten durch Zinn und Salzsäure oder durch Natrium-amalgam in saurer Flüssigkeit bewirkt.



Beim Behandeln mit Zinkstaub geht die Naphtalinsäure in *Naphtalin* über:



Die Reaktion wurde so ausgeführt, daß man die Naphtalinsäure mit einem großen Überschusse von Zinkstaub mischte, die Mischung in eine Verbrennungsröhre einfüllte, noch eine ziemlich lange Schicht Zinkstaub vorlegte und den vorderen leeren Teil der Röhre innen sorgfältig reinigte; beim allmählichen Erhitzen der Röhre setzten sich nach und nach farblose Blättchen ab, die alle Eigenschaften (Schmelzpunkt 79° C.) des reinen Naphtalins hatten.

Naphtalinsäure Salze. Die Salze der Naphtalinsäure mit den Alkalien sind in Wasser leicht löslich und besitzen eine blutrote Farbe.

Naphtalinsäures Ammoniak. Man erhält es beim Verdampfen einer Lösung von Naphtalinsäure in Ammoniak, welche eine blutrote Farbe besitzt, über Schwefelsäure als rote, aus Nadeln bestehende Krystallmasse. In der nicht zu verdünnten Lösung dieses Salzes entsteht durch salpetersaures Silber eine rote Fällung, die sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und sehr leicht in Ammoniak löst. Durch Eisenchlorid entsteht eine rotbraune, durch essigsäures Blei eine braune, durch schwefelsäures Kupfer eine bräunlichrote, durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul orange-farbene Fällung; die beiden letzteren sind in kochendem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten als feine, seidenglänzende Nadeln von roter Farbe aus. Chlorbarium bringt nur in konzentrierter Lösung des naphtalinsäuren Ammoniaks einen roten Niederschlag hervor, der sich leicht in heißem Wasser löst und beim Erkalten auskrystallisiert.

Naphtalinsäures Silber $C_{10}H_5(O_2)OAg$. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber erhalten; scheidet sich beim Umkrystallisieren aus einer heiß gesättigten wässrigen Lösung in zinnoberröten Nadeln aus.

0,3002 g gaben beim Glühen 0,1156 metall. Silber.

	Berechnet für $C_{10}H_5O_3Ag$	Gefunden
Ag	38,4	38,5

VI. *Trioxynaphtalin* (*Bioxynaphtol*) $C_{10}H_5(OH)_2$

Die Naphtalinsäure wird, wie bereits hervorgehoben wurde, mit Leichtigkeit reduziert und in *Bioxynaphtol* (*Trioxynaphtalin*)

verwandelt; die Reaktion gelingt am besten, wenn man die aus dem naphtalinsäuren Baryt durch Salzsäure gefällte Naphtalinsäure nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Salzsäure verteilt und granuliertes Zinn nebst einem Tropfen Platinchloridlösung hinzufügt; nach einer Viertelstunde, während welcher Zeit man öfters umschüttelt, ist ein Teil des Zinns und alle Naphtalinsäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst. Um die neu entstandene Verbindung zu isolieren, scheidet man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, verdrängt den Überschuß des Schwefelwasserstoffs mit Kohlensäure oder Wasserstoffgas, filtriert bei möglichst abgehaltener Luft vom Schwefelzinn ab und schüttelt das farblose Filtrat mit Äther; die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen im Kohlensäurestrom eine aus gelben Nadeln bestehende Krystallmasse, welche in Wasser schwerer als in Alkohol und Äther sich auflöst; die Lösungen sind anfangs farblos, werden aber an der Luft leicht gelb bis braungelb.

0.2092 g der trockenen Substanz gaben 0,518 CO₂ und 0,085 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₃	Gefunden
C	67,61	67,55
H	4,54	4,49

Das Trioxynaphtalin ist außerordentlich leicht oxydierbar und wirkt demnach als stark reduzierender Körper, salpetersaures Silber, Quecksilberchlorid, alkalische Kupferlösung werden, besonders wenn die Flüssigkeit alkalisch gemacht wird, sofort reduziert, in den beiden ersten Fällen wird das entsprechende Metall, im letzten Falle Kupferoxydul abgeschieden.

Löst man Trioxynaphtalin in Kali- oder Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit an der Luft zusehends rot, und beim Verdampfen bleibt naphtalinsäures Kalium oder Natrium zurück.

In einer Absorptionsröhre wurde eine gemessene Menge Sauerstoff nebst etwas Trioxynaphtalin über Quecksilber abgesperrt und hierauf Kalilauge vorsichtig eingespritzt; nach kurzer Zeit war der Sauerstoff verschwunden, und die wässrige Flüssigkeit hatte eine blutrote Färbung angenommen.

Diese Reduktionsfähigkeit des Trioxynaphtalins läßt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Pyrogallussäure nicht verkennen, und man könnte demnach das erstere als Pyrogallussäure des Naphtalins betrachten.

15.

Über die Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen.

(Ann. Chem. 163. 361—368 [1872].)

Durch die bei der Untersuchung des Carbazols ausgeführte Dampfdichtebestimmung wurde ich veranlaßt, als Kontrolle früherer Untersuchungen die Dampfdichten einiger hochsiedender organischer Verbindungen zu bestimmen. Ich bediente mich dazu des von Deville und Troost beschriebenen Apparats und wählte Schwefeldampf zur Hervorbringung der erforderlichen Temperatur, da der Siedepunkt der untersuchten Substanzen zum Teil höher wie der des Quecksilbers lag. Der ausführlichen Beschreibung der Methode in Ann. chim. phys. [3] 58. 257 [1860] habe ich nichts Spezielleres hinzuzufügen. Der Apparat zum Erwärmen wurde in der gleichen Weise aus einer Quecksilberflasche hergestellt, und als Gefäß, in dem die zu untersuchenden Verbindungen in Dampf verwandelt wurden, Rundkolben aus weißem Glas von 150—180 ccm Inhalt benutzt. Die Auswahl der Glaskolben hat mir keine Schwierigkeiten bereitet. Ein Luftthermometer zur Kontrolle der Temperatur habe ich nicht benutzt, da dasselbe nach den Angaben der französischen Chemiker überflüssig ist und man, nachdem etwa 300 g Schwefel überdestilliert sind, annehmen darf, daß die Temperatur im Innern des Apparats 440° beträgt.

Die gefundenen Zahlen sind im allgemeinen 0,1—0,2 zu hoch, also hinreichend genau, um zur Bestimmung der Molekularformel brauchbar zu sein, und überhaupt so genau, wie man es bei dieser hohen Temperatur und den verhältnismäßig nicht sehr großen Gefäßen erwarten kann. Ich hielt es aber bei den unter sich so gut stimmenden Zahlen, wie sie z. B. das Carbazol, für welches die gefundenen Werte in der vorhergehenden Abhandlung angeführt sind, ergeben hat, nicht für nötig, größere Gefäße und folglich mehr Substanz anzuwenden. Bei den meisten Versuchen blieb nur eine höchst unbedeutende, für das Resultat nicht in Betracht kommende Luftblase zurück. Von den untersuchten Substanzen hatten

sich bei 440° höchstens Spuren zersetzt, was ich in jedem einzelnen Fall durch Untersuchung des im Kolben zurückgebliebenen Anteils kontrolliert habe. Da der Barometerstand während des Versuchs konstant blieb und sich niemals erheblich von 760 mm unterschied, so habe ich ihn nicht mit in Rechnung gebracht. Dagegen habe ich noch nachträglich die Ausdehnung des Glases berücksichtigt, da diese von erheblicherem Einfluß ist, und daher rührt die Differenz der im folgenden berechneten Werte mit den in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (5. 15 [1872]) angeführten. Sie ist aber durchweg etwas geringer wie 0,1.

Bei der Angabe der beobachteten Größen habe ich folgende Bezeichnung gewählt, um die Resultate kürzer zusammenfassen zu können:

B = Gewicht des Glaskolbens + Luft.

B' = Gewicht des Glaskolbens + Dampf.

V = Volum des Glaskolbens in Kubikzentimetern.

l = Größe der Luftblase in Kubikzentimetern.

t = Temperatur des Zimmers, in dem der Glasballon mit Luft gewogen und das Volum desselben gemessen wurde.

Bei der Berechnung wurde die Ausdehnung des Glases zu 0,0000313 und die Temperatur des siedenden Schwefels zu 440° angenommen.

Die Ausführung der Bestimmungen ist eine so einfache und bequeme, daß sie für die beständigen hochsiedenden organischen Verbindungen allgemeiner angewendet zu werden verdient, als es bisher geschehen ist.

Anthrachinon. — A. W. Hofmann hat vor einiger Zeit durch eine in dem von ihm konstruierten Apparat ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Chinons gezeigt, daß die bisher allgemein für dasselbe angenommene Formel $C_6H_4O_2$, der ich auch in meiner ersten Publikation über die Konstitution des Chinons den Vorzug vor der verdoppelten gab, der Molekülgröße im Dampfzustand entspricht. Hierdurch wurde auch die Annahme, daß alle Chinone ebensoviel Kohlenstoffatome enthalten wie die Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich herleiten, sehr wahrscheinlich. Für die Berechtigung dieser Verallgemeinerung des beim Chinon gefundenen Resultats liefert die Dampfdichtebestimmung des Anthrachinons eine Stütze.

Nach dem Gay-Lussacschen Verfahren läßt sich die Dampfdichte des Anthrachinons nicht ermitteln, da dieses

höher wie 360° siedet. Im Schwefeldampf konnte aber die Bestimmung ausgeführt werden, und sie ergab ein der Formel $C_{14}H_8O_2$ entsprechendes Resultat.

Beobachtet wurde:

$$B = 24,1824; B' = 24,5790; V = 167 \text{ ccm}; t = 12,5^\circ.$$

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	7,20	7,35

Eine Dichtebestimmung des Chrysochinons und des Pyrochinons habe ich nicht versucht, da diese Verbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind.

Pyren. — Für das Pyren war ich auf Grund von Analysen des Kohlenwasserstoffs und seiner Derivate zur Formel $C_{16}H_{10}$ gelangt. Dieselbe wird durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt.

$$B = 20,7810; B' = 21,1590; V = 160 \text{ ccm}; t = 9,0^\circ.$$

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	7,0	7,19

Acenaphten. — Das zu dieser Untersuchung benutzte Material habe ich mir aus Rohanthracen in der Art isoliert, daß ich die in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Anteile der fraktionierten Destillation unterwarf, bis eine von 270 bis 280° (unkorrigiert) siedende Portion erhalten wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol besaß der Kohlenwasserstoff die von Berthelot für Acenaphten angegebenen Eigenschaften. Die Reindarstellung desselben war eine sehr mühsame und die Ausbeute eine geringe.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 99—100°, während Berthelot etwas über 100° angibt. Der Siedepunkt lag bei 280—285° (korrigiert). Mit Pikrinsäure lieferte er aus alkoholischer Lösung die in langen, rötlichgelben Nadeln krystallisierende Pikrinsäureverbindung, deren bisher nicht bekannter Schmelzpunkt bei 162° liegt. Wie bei all diesen Pikrinsäureverbindungen wird beim Schmelzen die Farbe dunkler, und wenn sie längere Zeit im geschmolzenen Zustand erhalten wird, tritt Zersetzung ein, indem Kohlenwasserstoff sublimiert.

Außer der Herstammung und den Eigenschaften beweisen folgende Analysen, daß ich dieselbe Verbindung wie Berthelot erhalten habe.

15. Dampfdichten einiger hochsiedender aromat. Verbindungen. 169

0,2005 g Acenaphten lieferten 0,6860 CO₂ und 0,1169 H₂O. 0,2532 g 0,8646 CO₂ und 0,1534 H₂O. 0,2000 g 0,6855 CO₂ und 0,1148 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀	Gefunden		
C	93,51	93,51	93,12	93,48
H	6,49	6,48	6,72	6,38

1,5467 g Acenaphtenpikrinsäure lieferten 0,9852 C₆H₂(NO₂)₃ONH₄. 1,2606 g 0,8027 C₆H₂(NO₂)₃ONH₄. 1,4754 g 0,9405 C₆H₂(NO₂)₃ONH₄.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ · C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	Gefunden		
Pikrinsäure	59,8	59,4	59,3	59,4

Die Dampfdichtebestimmung bestätigt obige Formel.

$B = 23,5735$; $B' = 23,7870$; $V = 185$ ccm; $l = 2,5$; $t = 19^{\circ}$.

	Berechnet	Gefunden	
Dampfdichte	5,33	5,31	

Zur genaueren Charakterisierung des Acenaphtens stelle ich im folgenden die Eigenschaften desselben mit denen der übrigen ähnlichen festen Bestandteile des Steinkohlenteers zusammen und füge die von mir gefundenen Schmelzpunkte der Pikrinsäureverbindungen hinzu.

	Eigenschaften der Teerbestandteile			Eigenschaften der entsprechenden Pikrinsäureverbindungen		
	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Löslichk. in Alkohol u. Benzol	Farbe	Schmelzpunkt	Verhalten gegen Alkohol
Naphtalin	217°	79°	leicht	gelb	149,5°	sehr beständig
Acenaphten	280	99	leicht	orange	162	sehr beständig
Carbazol	354	238	schwer	rot	182	ziemlich beständig
Anthracen	etwa 360	213	schwer	rot	138	unbeständig
Pyren	höher wie Anthracen	142	ziemlich leicht	bräunlichrot	217	sehr beständig
Chrysen	höher wie Pyren	250	sehr schwer	gelbbrot	163	unbeständig

Phtalsäureanhydrid. — Für kein Anhydrid einer organischen Säure, welche zwei Carboxylgruppen enthält, war bisher durch eine Dampfdichtebestimmung festgestellt worden, ob die allgemein angenommene Ansicht, daß die Anhydrid-

bildung in dem Molekül der Säure selbst und nicht zwischen zwei Molekülen stattfindet, richtig ist. Für die Phtalsäure war die definitive Entscheidung der Frage, ob die Formel $C_8H_4O_3$ beizubehalten oder durch die verdoppelte zu ersetzen ist, besonders wichtig, da nur bei Annahme der ersteren sich es genügend erklärt, daß die Phtalsäure die einzige der drei Benzolbicarbonsäuren ist, die bisher in ein Anhydrid verwandelt werden konnte.

Den Siedepunkt des Phtalsäureanhydrids hatte ich zuerst bei einem Thermometer, das sich nur zum Teil im Dampf befand, bei 277° beobachtet; als der Quecksilberfaden vollkommen bis zu dem Siedepunkt erwärmt war, destillierte es bei $284,5^\circ$.

Die Dampfdichtebestimmung ergab folgende Zahlen:

$$B = 22,4520; B' = 22,6660; V = 165,5 \text{ cm}; l = 3,0; t = 9,7^\circ;$$

daraus berechnet sich 5,26; während die Formel $C_8H_4O_3$ die Zahl 5,12 verlangt.

Acridin. — Eine Dampfdichtebestimmung ist für die Kenntnis dieser Base besonders wichtig, weil Caro und ich bei der Untersuchung derselben zu keinem ganz bestimmten Resultat in bezug auf die Molekulargröße gelangten. Die Formel $C_{24}H_{18}N_2$ erschien uns wahrscheinlicher, als die halb so große, da wir aus dem Acridin durch Reduktion die Verbindung $C_{24}H_{20}N_2$ erhalten hatten und die Untersuchung des chlorwasserstoffsäuren Salzes zu zwei Verhältnissen führte, unter denen sich Base und Säure verbinden können. Die Dampfdichtebestimmung beweist aber, daß dem Acridin die Formel $C_{12}H_9N$ zukommt, daß es also dieselbe Zusammensetzung wie der zweite bisher bekannte stickstoffhaltige Begleiter des Anthracens, wie das Carbazol hat.

Beobachtet wurde:

$$B = 25,7215; B' = 26,0515; V = 180 \text{ cm}; t = 11,8^\circ;$$

woraus sich die Dampfdichte = 6,02 ergibt, während die Rechnung 5,85 verlangt.

Bei Anwendung von etwas weniger reinem Material, bei welchem der im Kolben zurückgebliebene Anteil stark dunkel gefärbt war, wurde die noch etwas höhere Zahl 6,30 gefunden, welche aber auch die einfache Formel bestätigt.

Nach diesem Ergebnis bedürfen die Formeln zweier von Caro und mir beschriebenen Salze einer neuen Interpretation.

Die Tatsache, daß bei der Analyse des chlorwasserstoffsauren Salzes meist viel weniger Chlor erhalten wurde, als der Formel $C_{12}H_9N, HCl$ entspricht, obwohl die Salze gut krystallisiert waren und kein freies Acridin beigemischt enthielten, muß nach dem Ergebnis der Dampfdichtebestimmung auffallend erscheinen. Ich habe deshalb nochmals das salzsaure Acridin analysiert und kann die früheren Angaben, daß nur aus stark saurer Lösung das normale Salz sich ausscheidet und beim Umkrystallisieren aus Wasser chlorärmere sich bilden, vollkommen bestätigen. Es ist mir schließlich geglückt, ein zweites Salz von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, welches der Formel $3C_{12}H_9N, 2HCl$ entspricht, so daß bei dem Acridin ähnliche Salze auftreten, wie sie W. Lossen beim Hydroxylamin beobachtet hat. Hiernach wird man auch dem früher von uns beschriebenen sauren schwefelsauren Salz die ungewöhnliche Formel $4C_{12}H_9N, 3H_2SO_4$ zuerteilen dürfen, da sie hinreichend durch die von Caro und mir mitgeteilten Analysen begründet wird.

Ich werde diese eigentümlichen Verhältnisse, unter denen das Acridin sich mit Säuren verbindet, jetzt weiter verfolgen, nachdem ich durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. Glaser wieder mit Material versehen worden bin.

Die Formeln der übrigen von Caro und mir beschriebenen Salze sowie der Substitutionsprodukte des Acridins lassen sich alle halbieren, bedürfen daher keiner neuen Besprechung. Für das Hydroacridin ist diese Halbierung unserer Analysen wegen, die scharf mit der Formel $C_{24}H_{20}N_2$ übereinstimmen, vorläufig nicht möglich, doch werde ich auch diese Verbindung nochmals untersuchen, da es sich bei der Wahl zwischen obiger Formel und der einfacheren $C_{12}H_{11}N$ nur um sehr geringe Differenzen im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt handelt.

Chrysen. — Ich habe auch versucht, die Dampfdichte des Chrysens zu bestimmen, erhielt aber zu hohe Zahlen, was jedenfalls daher rührt, daß der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs dem des Schwefels zu nahe liegt. Bei gelblich gefärbtem Chrysen war auch der Rückstand im Kolben stark dunkel gefärbt, bei weißem Chrysen aber, welches ich Hrn.

Dr. Liebermann verdanke, blieb er bei 440° vollkommen unverändert. Auch der Verlauf der Bestimmung zeigte, daß der Siedepunkt des Chrysens zu hoch liegt, um eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf ausführen zu können. Während bei allen anderen in dieser Mitteilung erwähnten Körpern die Destillation plötzlich eintrat, sowie der Schwefeldampf mit dem Kolben in Berührung kam, begann das Chrysen erst zu entweichen, nachdem schon Schwefel angefangen hatte aus dem Dampfdichteapparat abzudestillieren, und war es bei dem Chrysen nicht möglich, so lange zu erwärmen, bis kein Entweichen brennbarer Gase mehr auftrat. Die Kolben waren aber nach dem Erkalten vollkommen luftleer, so daß diese Erscheinung nicht von einer Zersetzung herrühren konnte. Die gefundenen Zahlen stimmen unter sich, wie es nach dem ganzen Verlauf der Bestimmung zu erwarten war, nicht überein. Es wurden die Dichten 9,6, 11,7 und 10,8 gefunden, während die Formel $C_{18}H_{12}$ 7,9 verlangt.

Königsberg in Preußen, 5. Juni 1872.

16.

Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Additionsprodukte.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 667—681 [1872]).

Die durch Wasserstoffaddition aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Verbindungen sind mit Ausnahme des Anthracenbihydriirs nur wenig untersucht worden. Eine genaue Kenntnis derselben ist aber deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil durch sie erst die Frage nach der Konstitution des Terpentinsöls und verwandter Körper bestimmter wie bisher wird beantwortet werden können. Für die in der letzten Zeit wiederholt ausgesprochene Ansicht, daß das Terpentinsöl zu den aromatischen Additionsprodukten gehört, läßt

sich die Oxydation desselben zu Terephtalsäure und die kürzlich von Oppenheim und Barbier aufgefundene Überführung in Cymol anführen. Gegen dieselbe scheint mir aber nach dem augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse zu sprechen, daß das Terpentinöl sich von allen genauer untersuchten Additionsprodukten durch seinen allgemeinen Charakter unterscheidet. Während letztere, soweit sie genauer erforscht sind, sich leicht und durch glatte Reaktionen wieder in Verbindungen vom Benzoltypus verwandeln, läßt sich das Terpentinöl nur verhältnismäßig schwierig in gut charakterisierte Derivate überführen und liefert neben den oben erwähnten Verbindungen auch solche, die man wohl kaum als aromatische betrachten kann. Mir scheint z. B. das Verhalten der Terebinsäure, besonders die leichte Umwandlung in die der Acrylsäurereihe angehörende Pyroterebinsäure, gegen die kürzlich von Oppenheim gemachte Vermutung zu sprechen, daß das Terpentinöl Cymolbiihydrür sei. Diese Betrachtungen haben mich, schon ehe die Abhandlungen von Oppenheim und Barbier erschienen waren, veranlaßt, neues experimentelles Material über die aromatischen Additionsprodukte zu sammeln, und teile ich jetzt im folgenden einige Resultate über Naphtalintetrahydrür, kurz mit. Die genaueren Detailangaben sowie die analytischen Belege werde ich später in einer ausführlichen Abhandlung zusammenstellen.

Naphtalintetrahydrür $C_{10}H_{12}$.

Berthelot, der zuerst Versuche über Reduktion von Naphtalin mitteilte, erhielt bei Anwendung der zwanzigfachen Menge bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und Erhitzen auf 280° neben kohligter Materie einen bei $200\text{--}210^{\circ}$ siedenden Kohlenwasserstoff, den er als Naphtalinbiihydrür $C_{10}H_{10}$ beschreibt, während er von dem in geringer Menge gleichzeitig entstehenden und bei 190° siedenden Teil vermutet, daß er aus Naphtalintetrahydrür bestehe. Baeyer stellte dieses durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Naphtalin zuerst mit Sicherheit dar und fand den Siedepunkt bei 201° . Beide Methoden erlauben es kaum, größere Mengen der Naphtalinhydrüre zu erhalten. Es ist dies besonders bei der von Berthelot sehr schwierig, da die Röhren nur mit 1 g Substanz

gefüllt werden können und außerdem kohlige Nebenprodukte die Ausbeute verringern. Nach Baeyers Vorschrift läßt sich das Naphtalintetrahydrür reichlicher erhalten, man muß aber mit Jodphosphonium statt der bequemeren Jodwasserstoffsäure arbeiten. Ich versuchte daher das Naphtalin mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und amorphem Phosphor zu reduzieren, also in derselben Weise wie Liebermann und ich früher das Anthracen in das Bihydrür und das Hexahydrür verwandelt haben. Bei der nach dem gleichen Verfahren bewirkten Umwandlung des Carbazols in Carbazolin¹⁾ hatte ich gefunden, daß man 1 g Phosphor in Röhren von etwa 50 ccm Inhalt bringen darf, wenn man gleichzeitig 12—15 g Jodwasserstoffsäure anwendet, da sonst eine zu große Menge Phosphorwasserstoff entsteht und die Röhren leicht explodieren. Da sich nun die Menge der Substanz nach der Menge des Phosphors richtet, so suchte ich nach verschiedenen Mitteln, um eine stärkere Füllung der Röhren ohne Gefahr zu ermöglichen. Wie in einer der Redaktion der Annalen der Chemie und Pharmazie eingereichten Abhandlung über Carbazol angegeben ist, wird dieser Zweck dadurch erreicht, daß man statt eines Überschusses von Jodwasserstoffsäure, wie es bisher üblich war, so wenig der bei 127° siedenden Säure nimmt, daß der Wassergehalt derselben ausreicht, um aus dem ausgeschiedenen Jod und dem Phosphor Jodwasserstoff und phosphorige Säure zu bilden. Es konnten so bis $2\frac{1}{2}$ und selbst 3 g Phosphor ohne Gefahr in eine Röhre gebracht werden. Zur Darstellung des Naphtalintetrahydrürs wurden deshalb 10 g Naphtalin, 3 g Phosphor und 9 g Jodwasserstoffsäure 6—8 Stunden auf 220° bis 250° erhitzt. Man erhält einen flüssigen Körper, dessen Gewicht fast genau ebensoviel beträgt wie das des angewandten Naphtalins und der zum überwiegenden Teil aus Naphtalintetrahydrür besteht, welches durch ein- oder zweimalige Rektifikation leicht rein zu erhalten ist. Den Siedepunkt fand ich bei einem Thermometer, dessen Faden sich ganz im Dampf befand, bei 205° . Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung habe ich mich überzeugt, daß der von mir erhaltene Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Baeyersche Naphtalin-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 14 (1872).

tetrahydrür hat. Er besitzt bei $12,5^{\circ}$ das spez. Gewicht 0,981, hat einen eigentümlichen, wenig penetranten Geruch und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. In bezug auf das Verhalten zeigt derselbe die charakteristische Eigentümlichkeit aromatischer Additionsprodukte, leicht und unter verschiedenen Umständen wieder Verbindungen vom Stammtypus zu bilden. Doch ist es mir gelungen ein Substitutionsprodukt desselben darzustellen. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure entsteht sowohl in der Kälte wie bei 100° eine Sulfosäure von der Formel $C_{10}H_{11}SO_3H$. Diese Reaktion scheint mir deshalb von Wichtigkeit zu sein, weil nach den bisherigen Untersuchungen der aromatischen Additionsprodukte doppelter Austausch immer mit Rückbildung des Stammtypus verbunden ist.

Im folgenden teile ich die bisher erhaltenen Resultate über Naphtalintetrahydrür, welches ich noch ausführlicher untersuchen werde, vorläufig kurz mit.

Naphtalintetrahydrür durch eine rotglühende Röhre geleitet, zerfällt in Naphtalin und freien Wasserstoff; verhält sich also wie das Berthelotsche Naphtalinbihydrür und wie die Anthracenhydrüre.

Durch Oxydationsmittel wird es sehr viel leichter als Naphtalin in Phtalsäure verwandelt. Es gelingt dies durch Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht und ebenfalls leicht durch eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Kaliumpermanganat. Konzentrierte Salpetersäure dagegen bildet Nitroprodukte, von denen nur Pikrinsäure rein isoliert werden konnte. Fügt man Brom zu einer Auflösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff, so entweicht Bromwasserstoff in großer Menge, und es wird nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein Öl erhalten, welches bei der Destillation sich unter Verlust von Bromwasserstoff weiter zersetzt und neben bromhaltigen Körpern Naphtalin und einen bei $210\text{--}212^{\circ}$ siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff liefert, dessen Analyse ziemlich gut mit den für die Formel $C_{10}H_{10}$ berechneten Zahlen übereinstimmt.

Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt schon in der Kälte das Naphtalintetrahydrür in die Monosulfosäure $C_{10}H_{11}(SO_3H)$, welche aus in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen besteht. Das Bariumsalz $(C_{10}H_{11}.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ krystallisiert

in Tafeln, ist in heißem Wasser und Alkohol leicht, weniger in diesen Lösungsmitteln in der Kälte löslich.

Das Natriumsalz $C_{10}H_{11}.SO_3Na + H_2O$ löst sich in Wasser und Alkohol sehr reichlich. Beim Schmelzen desselben mit Kalihydrat wird ein Phenol und bei Einwirkung von Ameisensäurem Natron eine Säure erhalten. Durch Analysen muß noch entschieden werden, ob diese Verbindungen sich vom Naphtalin oder vom Naphtalintetrahydrür herleiten.

Königsberg, 24. Juli 1872.

17.

Über die Reaktionsfähigkeit der Naphtole.

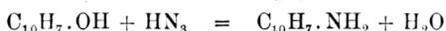
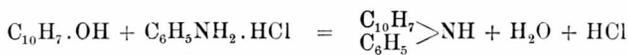
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13. 1849—1851 [1880].)

Als ich vor einem Jahr in Gemeinschaft mit W. Knecht über die Synthese des Phenylnaphtylcarbazols¹⁾ berichtete, konnte ich über das hierzu benutzte und damals noch unbekanntes β -Naphtylphenylamin nichts anführen. Ich verdanke dasselbe der Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche die Darstellungsweise dieses Körpers als Fabrikgeheimnis ansah. Inzwischen wurde von derselben am 21. Februar dieses Jahres eine obige Verbindung betreffende Patentanmeldung eingereicht, und ich kann jetzt das Versäumte nachholen.

Vor ungefähr zwei Jahren hat Hr. R. Holdmann in dem Caroschen Laboratorium die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß β -Naphtol beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin einen neuen stickstoffhaltigen Körper liefert. Diese Reaktion wurde unter Hrn. Caros Leitung ausgearbeitet und führte zu der in der betreffenden Patentbeschreibung genauer mitgeteilten Darstellungsweise von β -Naphtylphenylamin durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit β -Naphtol und von β -Naphtylamin

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 2243 [1879].

durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf stark erwärmtes β -Naphtol. Zu diesen durch die Gleichungen



ausgedrückten Reaktionen ist die Mithilfe eines wasserentziehenden Mittels, wie in den kürzlich von Merz und Weith¹⁾ veröffentlichten Versuchen nicht nötig.

Phenol wird unter den oben angegebenen Bedingungen weder in Diphenylamin noch in Anilin verwandelt. Es zeigt sich also bei diesen Reaktionen in auffallender Weise der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Naphtole einerseits und des Phenols andererseits. Auf diese Tatsache haben schon Merz und Weith aufmerksam gemacht.

Ebenso charakteristisch für diese Verschiedenheit des Verhaltens der Hydroxylverbindung des Naphtalins und Benzols ist die Einwirkung der Säuren auf dieselben.

Die Naphtole werden durch verdünnte Schwefelsäure in die entsprechenden Naphtyläther verwandelt. Bei mäßig verdünnter Schwefelsäure (das halbe oder gleiche Volum Wasser) tritt beim Kochen im offenen Gefäß am Rückflußkühler diese Reaktion ein. Selbst mit sehr verdünnter Schwefelsäure gelingt die Ätherbildung beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200°.

Die interessante Tatsache, daß selbst eine mit viel Wasser versetzte Schwefelsäure die Naphtole zu ätherifizieren vermag, hat mich veranlaßt eine Reihe von Versuchen anzustellen, um die Bedingungen in betreff von Temperatur, Konzentration und Masse genau zu ermitteln. Es werden sich dabei auch die zur Darstellung geeigneten Verhältnisse ergeben.

Ich habe den β -Naphtyläther leicht vollkommen rein erhalten, da er gut krystallisiert. Vom beigemengten β -Naphtol durch Natronlauge befreit und aus Alkohol krystallisiert, besteht er aus weißen Blättchen, die bei 105° schmelzen, schwierig sublimieren und bei hoher Temperatur unzersetzt destillieren. Er ist wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und sehr leicht in Äther und Benzol löslich.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**. 1298 [1880].

Die Analysen ergaben Zahlen, die genau der Formel $(C_{10}H_7)_2O$ entsprechen.

Mit Pikrinsäure entsteht eine in orangegelben Blättchen krystallisierende Verbindung.

Der α -Naphtyläther krystallisiert viel schwieriger wie das entsprechende β -Derivat; ich werde ihn erst später beschreiben. Phenol wird unter den Umständen, unter denen ich bisher experimentiert habe, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in Phenyläther verwandelt.

In der Erwartung, daß entsprechend der Einwirkung von Ammoniak auf Naphtol trockenes Salzsäuregas einen Austausch der Hydroxylgruppe veranlassen und Chlornaphtalin bilden würde, habe ich gasförmige Chlorwasserstoffsäure auf β -Naphtol wirken lassen, welches auf 200—240° erhitzt war. Ein Teil löste sich nach dem Versuch nicht mehr in Natronlauge. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten die Krystalle sich chlorfrei und entsprachen in allen Eigenschaften dem mit Schwefelsäure erhaltenen β -Naphtyläther.

Auch beim Erhitzen von β -Naphtol mit wässriger Salzsäure (1,16 spez. Gewicht) auf 200° erhielt ich den Naphtyläther.

Ich beabsichtige zur weiteren Charakteristik der Phenole, die entsprechenden Derivate des Phenanthrens und Anthracens in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und gegen Säuren zu untersuchen.

Genf, Universitätslaboratorium.

18.

Über Äther des Naphtalins.

(Ann. Chem. 209. S. 132—160 [1881].)

Im folgenden stelle ich ausführlicher die Resultate einiger Untersuchungen zusammen, die zum Teil schon kurz in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft¹⁾ publiziert wurden.

¹⁾ W. Knecht und J. Unzeitig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13. 1724 [1880]; J. von Arx, daselbst 13. 1726; Graebe, daselbst 13. 1849 [1880]. Dieses Buch, Abhandl. 17. S. 176.

Die Arbeiten betreffen Äther des Naphtalins, welche dem früher in meinem Laboratorium von Hofmeister untersuchten Diphenylenoxyd und Diphenyläther entsprechen. Den Anstoß zur Untersuchung der dem Diphenylenoxyd analogen Derivate wurde durch die Arbeit von W. Knecht und mir über Phenyl-naphtylcarbazol gegeben. Wir hatten aus demselben durch Oxydation einen Körper, $C_{16}H_{10}O$, erhalten, von dem es uns wahrscheinlich war, daß er als ein Phenylennaphtylenoxyd, $\begin{matrix} C_6 H_4 \\ | \\ C_{10} H_6 \end{matrix} \rangle O$, anzusehen sei. Bei Versuchen ihn synthetisch darzustellen erhielten wir aus α -Naphtol und Phenol beim Erhitzen mit Bleioxyd eine isomere Verbindung, während β -Naphtol und Phenol wesentlich β -Dinaphtylenoxyd lieferten. Diese Beobachtungen ließen es wünschenswert erscheinen, die betreffenden Reaktionen genauer zu studieren.

Die Herren W. Knecht und J. Unzeitig unternahmen die Untersuchung der beiden Dinaphtylenoxyde und Herr J. von Arx diejenige der Naphtylenphenylenoxyde. Zur Darstellung der betreffenden Verbindungen wurde die von A. Behr und W. A. van Dorp sowie von mir gleichzeitig aufgefundene Bildung des Diphenylenoxyds beim Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd benutzt. Folgende Übersicht der Ausbeuten zeigt, daß die beiden Naphtole reichlichere Mengen der Oxyde liefern als das Phenol.

α -Naphtol und β -Naphtol unterscheiden sich durch den Umstand, daß beim Erhitzen mit Phenol und Bleioxyd ersteres leicht das gemischte Oxyd, letzteres nur wenig von Phenylennaphtylenoxyd bildet. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Menge der angewandten Phenole, welche zum größten Teil wiedergewonnen wurden.

Phenol gibt 3—4% Diphenylenoxyd,

α -Naphtol gibt 7% α -Dinaphtylenoxyd,

β -Naphtol gibt 10% β -Dinaphtylenoxyd,

α -Naphtol und Phenol geben 16—18% α -Phenylennaphtylenoxyd,

β -Naphtol und Phenol geben 0,05% β -Phenylennaphtylenoxyd, neben β -Dinaphtylenoxyd als Hauptprodukt.

Die Bezeichnungen α und β betreffen nur die Stellung des Sauerstoffatoms in den Oxyden, entsprechend derjenigen der angewandten Naphtole. Welche Stellung für die Bindung zwischen Benzol und Naphtalin anzunehmen ist, konnte bisher nicht ermittelt werden, da es nicht möglich war, die Oxyde in Dinaphtyl oder Phenylnaphtyl zu verwandeln.

Zu den Versuchen über die Naphtyläther wurde der Anstoß durch die in dem Laboratorium der Bad. Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen aufgefundenen Bildungsweise von β -Phenylnaphtylamin und β -Naphtylamin gegeben. Im Jahre 1878 hatte R. Holdmann in dem Caroschen Laboratorium die eigentümliche Beobachtung gemacht, das β -Naphtol beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in einen neuen stickstoffhaltigen Körper verwandelt wird. Diese Reaktion wurde unter Herrn Caros Leitung weiter ausgearbeitet und führte zu der in dem deutschen Patente der Bad. Anilin- und Sodafabrik (vom 21. Februar 1880) genauer mitgeteilten Darstellungsweise von β -Naphtylphenylamin durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit β -Naphtol und der Gewinnung von β -Naphtylamin durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf bis zum Sieden erhitztes β -Naphtol. Hierbei ist die Mithilfe eines wasserentziehenden Mittels, wie in den von Merz, Weith und Juvalta¹⁾ veröffentlichten Versuchen nicht nötig.

Phenol liefert unter denselben Bedingungen weder Anilin noch Diphenylamin. Es zeigt sich bei diesen Reaktionen daher in auffallender Weise die größere Reaktionsfähigkeit der Naphtole im Vergleich mit Phenol.

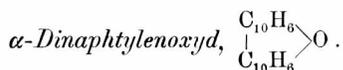
Dieselbe Verschiedenheit des Verhaltens läßt sich auch, wie weiter unten ausführlicher mitgeteilt wird, bei der Einwirkung der Säuren auf Naphtole einerseits und auf Phenol andererseits beobachten.

Die Naphtole werden durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure (gasförmige oder konzentrierte wässrige Lösung) in Naphtyläther verwandelt, während Phenol unter denselben Umständen keine Phenyläther liefert. Konzentrierte Essigsäure bildet mit den Naphtolen bei 200° die entsprechenden Acetyläther, während sie das Phenol nicht verändert.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**. 1298 [1880].

I. α - und β -Dinaphtylenoxyd

von W. Knecht und J. Unzeitig.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Tl. α -Naphtol mit 3 Tln. Bleioxyd in einer metallenen Retorte erhitzt. Da die hierzu benutzten Kupferretorten, namentlich beim Entfernen der geschmolzenen Bleimasse, stark angegriffen wurden, so haben wir dieselben bei späteren Versuchen mit Einsätzen aus dünnem Eisenblech ausgefüttert. Wie bei der Darstellung des Diphenylenoxyds, so geht auch hier zuerst ein großer Teil der angewandten Hydroxylverbindung unverändert über. Nach dem Naphtol destilliert dann bei wesentlich gesteigerter Temperatur ein leicht erstarrendes Öl. Dasselbe wird mit verdünnter Natronlauge erwärmt und dann zum Ausziehen des Naphtols gut mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird zum Trennen von einer harzigen Beimengung während einiger Stunden mit Alkohol erwärmt, und der ungelöst gebliebene Teil aus Benzol krystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle waren immer bräunlich oder gelblich gefärbt. Herr von Arx hat bei dem Wiederholen unserer Versuche gefunden, daß durch öfteres Krystallisieren unter Zusatz von Tierkohle das Dinaphtylenoxyd ganz farblos erhalten werden kann.

Die Ausbeute an gelb gefärbten Krystallen betrug ungefähr 7% des angewandten Naphtols.

Das α -Dinaphtylenoxyd krystallisiert aus Alkohol in Blättchen und aus Benzol in breiten Nadeln. Es läßt sich schwierig sublimieren und wird dann ebenfalls in Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisierten Verbindung liegt bei 184°. In Wasser ist das Dinaphtylenoxyd unlöslich, in Alkohol löst es sich wenig, dagegen reichlich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst es nicht, beim Erwärmen wird eine grau gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure rot wird.

0,2030 g gaben 0,6660 CO₂ und 0,0842 H₂O. 0,2120 g gaben 0,6920 CO₂ und 0,0910 H₂O. 0,1775 g gaben 0,5800 CO₂ und 0,0720 H₂O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O$	Gefunden		
C	89,55	89,47	89,02	89,12
H	4,48	4,60	4,76	4,56

Dasselbe Dinaphtylenoxyd wurde in letzter Zeit von Merz und Weith ¹⁾ als Nebenprodukt bei der Darstellung des α -Naphtyläthers erhalten.

Das α -Dinaphtylenoxyd verbindet sich mit 2 Mol. Pikrinsäure und bildet eine Verbindung, welche sich in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löst und ziemlich beständig ist. Sie wurde durch Vermischen der heiß gesättigten Lösungen beider Körper in Benzol erhalten. Beim Erkalten krystallisiert sie in dunkelroten Nadeln, die bei 171° schmelzen.

1,4169 g lieferten 0,9587 pikrinsaures Ammoniak. 1,2675 g lieferten 0,8560 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{20}H_{12}O + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$		
Pikrinsäure	63,10	63,04	62,86

In Bezug auf das Verhalten zeigt das α -Dinaphtylenoxyd die Beständigkeit des Diphenylenoxyds. Es gelang bisher nicht, durch Reduktionsmittel den Sauerstoff durch Wasserstoff zu ersetzen. Beim Erhitzen mit Zinkstaub ist das α -Dinaphtylenoxyd freilich etwas weniger beständig als Diphenylenoxyd; doch wurde neben unverändertem Oxyd nur etwas Naphtalin erhalten, dagegen konnte kein Dinaphtyl nachgewiesen werden. Fünffach-Chlorphosphor bewirkt keine Vertretung des Sauerstoffs durch Chlor, sondern bildet gechlorte Derivate des Äthers.

α -Dichlordinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}Cl_2O$, entsteht beim Erwärmen des Dinaphtylenoxyds mit der 4—5fachen Menge Phosphorchlorid. Nach dem Abdestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorids bleibt eine etwas grau gefärbte Masse zurück, die mit Wasser erwärmt und ausgewaschen und dann aus Benzol oder Eisessig krystallisiert wurde. Es krystallisiert in Nadeln, löst sich leicht in Benzol und Eisessig, schwierig in Alkohol. Alkalien greifen es nicht an.

0,1816 g gaben 0,4855 CO_2 und 0,0480 H_2O . 0,1742 g gaben 0,1510 AgCl. 0,2068 g gaben 0,04357 Cl (durch Titrieren).

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14. 195 [1881].

	Berechnet für $C_{20}H_{10}Cl_2O$	Gefunden
C	71,22	71,10 —
H	2,96	2,89 —
Cl	21,07	21,44 21,07

α -Dibromdinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}Br_2O$, wurde erhalten durch allmähliches Zutropfen von Brom zu einer Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Benzol krystallisiert. Dieselben besaßen eine hellgelbe Farbe und den Schmelzpunkt 287° . In Benzol und Eisessig ist dies Bromderivat schwer löslich. Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure gibt eine braune Lösung.

0,2050 g gaben 0,4216 CO_2 und 0,0434 H_2O . 0,2310 g gaben 0,0859 Br.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_2O$	Gefunden
C	56,34	56,10
H	2,35	2,50
Br	37,56	37,20

α -Dinitrodinaphtylenoxyd. — Dinaphtylenoxyd wurde in der zwölfwachen Menge Eisessig bei Wasserbadtemperatur gelöst und dann Salpetersäure von 1,45 spezifischem Gewicht nach und nach im Überschuß zugegeben. Dann wurde die Lösung noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt und der Niederschlag aus Benzol krystallisiert. Es wurden so lichtgelbe, undeutlich ausgebildete Nadeln von 270° Schmelzpunkt erhalten. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen läßt sich die Substanz sublimieren. Schwefelsäure löst die Verbindung mit dunkelgelber Farbe.

0,2550 g gaben 18,14 ccm N bei 16° und 731 mm.

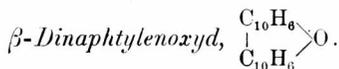
	Berechnet	Gefunden
N	7,82	7,95

α -Dinaphtylenoxydtetrasulfonsäure. — α -Dinaphtylenoxyd wurde auf dem Wasserbad mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure erwärmt. Nach ungefähr 4 Stunden war vollständige Lösung eingetreten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung mit Barythydrat neutralisiert und von dem Bariumsulfat abfiltriert. Durch Abdampfen der Lösung wurde das in Wasser nicht leicht lösliche Bariumsalz in Form weißer Nadeln erhalten. Die Lösungen desselben zeigen eine schöne

blauviolette Fluoreszenz. Aus dem Bariumsalz läßt sich die freie Säure als weißer kristallinischer Körper darstellen, doch haben wir sie nicht weiter untersucht.

0,5600 g lufttrockenes Bariumsalz verloren bei 170° 0,0280 H₂O. 0,3061 g bei 170° getrocknetes Salz gaben 0,1687 BaSO₄. 0,5320 g gaben 0,2940 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₀ H ₈ O(SO ₃) ₄ Ba ₂ + 2H ₂ O		
H ₂ O	5,01	5,26	—
Ba	32,54	32,41	32,50



Darstellung und Verhalten dieser Verbindung entsprechen genau dem des α -Dinaphtylenoxyds. Wir führen daher nur kurz die charakteristischen Eigenschaften an.

Direkt wird das β -Dinaphtylenoxyd gleichfalls gelb gefärbt erhalten; es läßt sich durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle vollständig entfärben. Es krystallisiert in Blättchen oder in breiten Nadeln. Der Schmelzpunkt der wiederholt krystallisierten Verbindung wurde bei 158° beobachtet. Merz und Weith, welche denselben Körper als Nebenprodukt bei der Darstellung des α -Naphtyläthers erhielten, gaben den Schmelzpunkt zu 161° an.

In Alkohol ist das β -Dinaphtylenoxyd sehr wenig löslich; in Benzol löst es sich besonders beim Erwärmen ziemlich reichlich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rosenroter Farbe, welche beim Erwärmen zuerst rotviolett, dann blauviolett und schließlich dunkelblau wird. Auf Wasserzusatz liefert die blaue Lösung eine orangerote, stark fluoreszierende Flüssigkeit.

0,2088 g gaben 0,6860 CO₂ und 0,0865 H₂O. 0,2035 g gaben 0,6650 CO₂ und 0,0850 H₂O. 0,2436 g gaben 0,8000 CO₂ und 0,1009 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₂ O	Gefunden	
C	89,55	89,60	89,26 89,56
H	4,48	4,60	4,64 4,60

Durch Zusammenmischen der Lösungen von α -Dinaphtylenoxyd und von Pikrinsäure in Benzol erhält man eine in zinnoberroten Nadeln krystallisierende Verbindung, deren Zu-

sammensetzung der Formel $C_{20}H_{12}O + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ entspricht.

1,0685 g gaben 0,7360 pikrinsaures Ammoniak. 1,1335 g gaben 0,7670 pikrinsaures Ammoniak. 0,1640 g gaben 0,3170 CO_2 und 0,0390 H_2O . 0,1770 g gaben 0,3440 CO_2 und 0,0410 H_2O . 0,3500 g gaben 37 ccm N bei 734 mm und $14^\circ C$.

	Berechnet	Gefunden	
$C_6H_2(NO_2)_3HO$	63,10	64,10	62,99
C	52,89	52,71	52,94
H	2,48	2,64	2,56
N	11,57	12,10	—

Diese Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 135° . Ihre Farbe ist etwas heller als die des entsprechenden α -Derivats. Ferner ist sie viel unbeständiger als letztere.

β -Dichlordinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}OCl_2$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Oxyd. Es krystallisiert aus Benzol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 245° schmelzen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie und bildet eine rotbraune Flüssigkeit, welche beim Erhitzen violett wird. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure, der ein Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurde, tritt eine tiefgrüne Färbung ein, die beim längeren Erwärmen rot wird und schließlich beinahe verschwindet.

0,2040 g gaben 0,3314 CO_2 und 0,0569 H_2O . 0,1810 g gaben 0,1513 AgCl.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}OCl_2$	Gefunden
C	71,22	71,00
H	2,96	3,10
Cl	21,07	20,95

β -Dibromdinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}OBr_2$, wurde wie die entsprechende α -Verbindung durch allmähliches Zutropfen von Brom zu einer Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Die ausgeschiedenen, aus Benzol umkrystallisierten Krystalle schmelzen bei 247° und bestehen aus Nadeln. Kalte Schwefelsäure gibt auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure mit der Bromverbindung charakteristische Färbungen; die Flüssigkeit wird erst lichtgrün, dann blau, rotviolett und endlich kirschrot.

0,2150 g gaben 0,4426 CO_2 und 0,0503 H_2O . 0,2460 g gaben 0,2155 AgBr.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}OBr_2$	Gefunden
C	56,34	56,14
H	2,35	2,60
Br	37,56	37,23

β -Dinitrodinaphtylenoxyd, $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$, wurde wie die entsprechende α -Verbindung dargestellt. Sie krystallisiert aus Benzol in Nadeln, schmilzt bei 221°. In Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelgrauer Farbe.

0,2670 g gaben 19,02 ccm N bei 730 mm und 15° C.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}O_5N_2$	Gefunden
N	7,82	8,00

β -Dinaphtylenoxydtetrasulfonsäure. — 10 g β -Dinaphtylenoxyd wurden mit 50 g Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde anfangs braunrot, dann schmutzgrün. Es war zum Lösen nur ungefähr die Hälfte der Zeit nötig, wie bei Anwendung des α -Dinaphtylenoxyds. Die Sulfosäure wurde in das Bariumsalz verwandelt, dessen wässrige Lösung eine blauviolette Fluoreszenz zeigt, die viel intensiver als bei dem Bariumsalz der α -Dinaphtylenoxydtetrasulfonsäure ist. Es bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystall-schuppen.

0,4800 g lufttrockenes Salz verloren bei 170° 0,0238 H_2O . 0,4562 und 0,3200 g bei 170° getrocknetes Salz gaben 0,2510 und 0,1760 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_8O(SO_3)_4Ba_2 + 2H_2O$	
H_2O	5,01	4,95 —
	$C_{20}H_8O_{13}S_4Ba_2$	
Ba	32,54	32,40 32,35

II. Über α - und β -Naphtylenphenylenoxyd

von J. v. ARX.



Diese Verbindung wurde genau wie das Diphenylenoxyd und die Dinaphtylenoxyde dargestellt. Die Ausbeute ist eine verhältnismäßig reichliche. Bei Anwendung von 50 g α -Naphtol

und 50 g Phenol wurden gegen 18 g rohes Oxyd erhalten. Das mit Natronlauge von den unveränderten Phenolen befreite Destillationsprodukt wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen und der Rückstand aus Benzol krystallisiert. Diphenylenoxyd und Dinaphtylenoxyd entstehen bei dieser Reaktion nicht oder in sehr geringer Menge; es gelang mir nicht, dieselben nachzuweisen. Das α -Naphtylenphenylenoxyd krystallisiert aus Benzol in Nadeln, die nur durch wiederholtes Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle ganz farblos erhalten wurden. Die gelbe Farbe des nach obigem Verfahren gewonnenen Produkts haftet so energisch an, daß sie auch bei Versuchen, die Krystalle zu oxydieren oder zu reduzieren, nicht verschwand.

Das Oxyd ist in heißem Benzol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Es schmilzt bei 178° , sublimiert ungefähr bei 280° und destilliert unter 360° . Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen unter Grünfärbung; auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure wird die Lösung rot. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wurde das Oxyd nicht reduziert.

0,2100 g gaben 0,6769 CO_2 und 0,0910 H_2O . 0,2282 g gaben 0,7381 CO_2 und 0,0942 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$	Gefunden	
C	88,07	87,90	88,21
H	4,58	4,80	4,58

Das α -Naphtylenphenylenoxyd verbindet sich mit zwei Molekülen *Pikrinsäure* und bildet eine Verbindung, welche aus Benzol in dunkelroten Nadeln oder Prismen krystallisiert. Sie schmilzt bei 165° , ist in Benzol ziemlich leicht löslich und wird durch Alkohol zersetzt.

0,6130 g gaben 0,4268 pikrinsaures Ammoniak und 0,1983 Oxyd.
0,7600 g „ 0,5532 „ „ „ 0,2455 „

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$		
Pikrinsäure	67,76	67,42	67,60
Oxyd	32,24	32,34	32,28

Durch Chromsäure wird das Oxyd in eine Verbindung verwandelt, welche vermutlich als ein Chinon, $\text{C}_{16}\text{H}_8(\text{O}_2)_2$, auf-

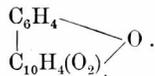
zufassen ist. Das α -Naphtylenphenylenoxyd wurde in Eisessig gelöst und nach und nach die vierfache Menge Chromsäure zugegeben. Es trat heftige Reaktion ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde auf dem Wasserbad erwärmt. Auf Wasserzusatz schied sich ein brauner Körper aus, der schwierig zu reinigen war. Durch Krystallisation aus Benzol und Alkohol wurden rötlichgelb gefärbte Prismen erhalten, die bei der Analyse Zahlen gaben, welche der Formel $C_{16}H_8O_3$ entsprechen.

0,1638 g gaben 0,4638 CO_2 und 0,0500 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	77,42	77,21
H	3,23	3,39

Die Verbindung $C_{16}H_8O_3$ krystallisiert schwierig, sie schmilzt bei etwa 140° und löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwierig in Äther. Sowohl in Alkalien wie in kohlen-sauren Alkalien löst sie sich mit roter Farbe. Durch Säuren wird sie aus diesen Lösungen wieder gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie gelb mit grüner Fluoreszenz. Kaliumpermanganat oxydiert sie zu Phtalsäure. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird sie in α -Naphtylenphenylenoxyd zurückverwandelt. Die Verbindung stimmt also in Zusammensetzung und Verhalten mit dem Chinon des β -Phenylnaphtylenoxyds überein, welches Graebe und Knecht durch Oxydation des Phenylnaphtylcarbazols erhalten hatten und man wird sie wohl mit Recht als das *Chinon des α -Phenylnaphtylenoxyds* bezeichnen dürfen.

Die Tatsachen, daß das Diphenylenoxyd durch Chromsäure nicht in gleicher Weise umgewandelt wird und daß Naphtalin im allgemeinen leichter zu einem Chinon oxydiert wird als Benzol, machen es wahrscheinlich, daß die beiden Sauerstoffatome in den Naphtalinkern eingetreten sind. Obigem Chinon würde daher vermutlich folgende Formel zukommen:



Die Dinaphtylenoxyde werden in ähnlicher Weise zu sauerstoffreicheren Verbindungen oxydiert, dieselben bestehen gleichfalls aus rötlichgelben Prismen, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen. Da die Verbindungen schwierig und schlecht

krystallisieren, so habe ich sie bisher nicht vollkommen rein erhalten und gaben die Analysen keine übereinstimmenden Zahlen.

α-Dichlorphenylennaphtylenoxyd entsteht sowohl beim Erwärmen des Oxyds mit Phosphorchlorid, als beim Behandeln des in Eisessig gelösten Oxyds mit Chlor. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig und Benzol wurde neben leichter löslichen Verbindungen ein bei 245° in Nadeln krystallisierendes Chlorid erhalten.

0,2815 g gaben 0,2850 AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_8Cl_2O$	Gefunden
Cl	24,43	24,73

α-Dibromphenylennaphtylenoxyd. — Fügt man Brom zu dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Oxyd, so tritt lebhaftere Reaktion ein, es entweicht Bromwasserstoff und es scheidet sich ein weißer Körper aus. Letzterer aus Benzol krystallisiert bildet weiße Nadeln, die bei 284° schmelzen, in viel Benzol löslich, in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig fast unlöslich sind. Natronlauge greift sie nicht an.

0,2810 g gaben 0,2740 AgBr. 0,2150 g gaben 0,4000 CO_2 und 0,0400 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_8Br_2O$	Gefunden
C	51,06	50,73
H	2,12	2,06
Br	42,55	41,99

α-Dinitronaphtylenphenylenoxyd. — Salpetersäure wirkt direkt nur schwierig auf das Oxyd. In Eisessig gelöst läßt sich dasselbe, wie die Dinaphtylenoxyde, leicht nitrieren.

Die aus Wasser gefällte Verbindung wurde aus Toluol krystallisiert, doch krystallisiert sie schwierig. Sie löst sich leicht in Äther, Toluol und Eisessig, aber wenig in Alkohol. Sie schmilzt bei 235°. Mit konzentrierter Schwefelsäure über-gossen wird sie erst grün und dann gelbbraun.

0,2523 g gaben 20,4 ccm N bei 728 mm und 12° C.

	Berechnet für $C_{16}H_8(NO_2)_2O$	Gefunden
N	9,09	9,00

Die *Tetrasulfonsäure des α-Naphtylenphenylenoxyds* entsteht beim Erwärmen des Oxyds mit der zehnfachen Menge Schwefel-

säure während 2 Stunden auf dem Wasserbad. Sie bildet ein in Wasser leicht lösliches hygroskopisches Bariumsulfat.

0,3218 g lufttrockenes Salz verloren bei 170° 0,0250 H₂O. 0,2902 g wasserfreies Salz gaben 0,2120 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₆ O(SO ₃) ₄ Ba ₂ + 3H ₂ O	
H ₂ O	7,50	7,76
	C ₁₆ H ₆ O ₁₈ S ₄ Ba ₂	
Ba	33,9	33,7

Aus dem Bariumsulfat läßt sich die freie Säure in Form weißer Krystallblättchen erhalten.

β-Naphtylenphenylenoxyd.

Erhitzt man *β*-Naphtol mit Phenol und Bleioxyd, so verläuft die Reaktion in betreff der Bildung des Hauptprodukts in anderer Weise als bei Anwendung von *α*-Naphtol. Es bildet sich wesentlich *β*-Dinaphtylenoxyd. Bei Anwendung größerer Mengen gelang es mir jedoch, geringe Mengen des *β*-Naphtylenphenylenoxyds zu erhalten. Das durch Natronlauge von den Phenolen befreite Destillationsprodukt wurde in Toluol gelöst. Auf Alkoholzusatz zu dieser Lösung schieden sich Blättchen in geringer Menge aus, deren Schmelzpunkt bei 296° lag. Die Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit dem Oxyd C₁₆H₁₀O überein, welches Graebe und Knecht aus dem Phenylnaphtylcarbazol erhalten hatten. Die Analyse gab Zahlen, welche dieser Formel entsprechen.

0,1743 g gaben 0,5605 CO₂ und 0,0749 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ O	Gefunden
C	88,07	87,69
H	4,58	4,77

Das Oxyd löst sich leicht in Toluol, schwieriger in Eisessig. Alkohol und Äther lösen es selbst in der Wärme sehr wenig. Die Lösungen fluoreszieren stark, je nach der Konzentration mehr violett oder blau. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rosenroter Farbe, aber erst beim Erwärmen. Die Färbung geht allmählich in eine blaue über. Auf Wasserzusatz wird dann eine orangerot fluoreszierende Lösung erhalten. Die Ausbeute an *β*-Naphtylenphenylenoxyd

war sehr gering. 100 g β -Naphtol und 100 g Phenol lieferten nur 0,1 g. Aus der oben erwähnten mit Alkohol versetzten Toluollösung ließen sich schwefelgelbe Krystalle von β -Dinaphtylenoxyd gewinnen. Durch Kochen der Lösung und wiederholtes Umkrystallisieren wurden sie farblos. Ihr Schmelzpunkt lag bei 157—158°.

0,1349 g gaben 0,4480 CO₂ und 0,0573 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₂ O	Gefunden
C	89,55	89,35
H	4,44	4,72

Durch Oxydation des β -Naphtylenphenylenoxyds mit Chromsäure erhielt ich einen rötlichgelb gefärbten, in Alkalien löslichen Körper. Derselbe entspricht vermutlich dem von Graebe und Knecht aus dem Phenylnaphtylcarbazol erhaltenen stickstofffreien Chinon. Die geringe Ausbeute an Oxyd machte es aber unmöglich, denselben genauer zu studieren.

III. Über Naphtyläther.

Die interessanten Beobachtungen der Herren Caro und Holdmann über die Umwandlung der Naphtole in Amine veranlaßte mich, auch das Verhalten der Naphtole gegen Säuren zu untersuchen. Wie ich in einer kurzen Mitteilung über die Reaktionsfähigkeit der Naphtole¹⁾ angeführt habe, bilden sich aus den Naphtolen beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, mit wässriger Salzsäure oder Salzsäuregas die entsprechenden Äther, während Phenol unter den gleichen Umständen keinen Phenyläther liefert. Nach Abfassung dieser Notiz erhielt ich durch einen Bericht in den Chemical News Nachricht, daß die Herren Merz und Weith ebenfalls die Naphtyläther dargestellt hatten und zwar durch Erhitzen der Naphtole mit Chlorzink oder Salzsäuregas. Ich habe meine Untersuchung daher nicht fortgesetzt und beschränke mich darauf, hier die damals gemachten Beobachtungen etwas ausführlicher mitzuteilen.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13. 1849 [1888].

Besonders auffallend in betreff der Ätherbildung ist das Verhalten der Naphtole gegen verdünnte Schwefelsäure. β -Naphtol liefert bei 200° in zugeschmolzenen Röhren mit einer Schwefelsäure von 20° Beaumé (22% H_2SO_4) reichlich β -Naphtyläther. Bei Anwendung einer Säure von 1,1 spez. Gew. (14% Gehalt) wurden bei 220° gleichfalls noch geringe Mengen Äther erhalten. Derselbe entsteht auch, wenn man an Stelle des β -Naphtols die Sulfosäure desselben anwendet und mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt.

Die Umwandlung des β -Naphtols in den entsprechenden Äther gelingt bequemer durch Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure in offenen Gefäßen. Die besten Resultate erhielt ich bei einer Säure von 1,40 spezifischem Gewicht, also einem Gehalt von 50% H_2SO_4 und einem Siedepunkt von 124°. Bei einer Säure von 33—35% Gehalt entstand auch noch etwas Äther, aber sehr wenig; offenbar ist hier der Siedepunkt (110°) zu niedrig. Konzentrierte Schwefelsäure (60—63%) lieferte gleichfalls schlechte Ausbeute.

Bei diesen Versuchen in einem Ballon mit aufsteigendem Kühler muß man einen bedeutenden Überschuß an verdünnter Schwefelsäure und einen sehr geräumigen Kolben nehmen, damit das geschmolzene Naphtol nur eine dünne Schicht bildet, welche beim Sieden leicht zerreißt. Es tritt sonst ein sehr heftiges Stoßen ein, welches die Zertrümmerung des Kolbens veranlassen kann. Die Versuche verliefen recht gut mit der 15—20 fachen Menge Schwefelsäure von 1,40 spez. Gewicht. Bei 7—8 stündigem Erhitzen betrug die Menge des gebildeten β -Naphtyläthers bis ein Drittel des angewandten Naphtols. Längeres Erhitzen bot keinen Vorteil; die Menge entstandenen Äthers nahm nicht wesentlich zu. Bei kürzerem Erwärmen wurde aber eine geringere Ausbeute erhalten.

Nach dem Abkühlen des erwärmten Kolbeninhalts wurde der ungelöste Teil durch Filtration von der Schwefelsäure getrennt und dann mit verdünnter Natronlauge erwärmt. Das unveränderte β -Naphtol wurde gelöst und der β -Naphtyläther blieb fast rein zurück. Einmalige Krystallisation aus Alkohol genügte, um ihn von einer geringen Menge schmieriger Beimengungen zu befreien.

Wie ebenfalls in meiner ersten Notiz mitgeteilt, bildet

sich der β -Naphtyläther auch beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in bis zum Siedepunkt erhitztes β -Naphtol. Diese Methode ist inzwischen ausführlicher von Merz, Weith und Juvalta¹⁾ beschrieben worden. Ich kann die Angaben dieser Chemiker vollkommen bestätigen. Die Ausbeute an Naphtyläther bei 12—14 stündigem Erhitzen beträgt im Maximum ein Drittel des angewandten Naphtols. Mir scheint daher im ganzen das oben angegebene Verfahren mit verdünnter Schwefelsäure, welches dieselbe Ausbeute liefert, das bequemere zu sein.

Auch wässrige konzentrierte Salzsäure bewirkt beim Erwärmen mit β -Naphtol auf 200° Ätherbildung. Chlornaphtalin hatte sich bei den Bedingungen, unter denen ich experimentierte, nicht gebildet.

Der β -Naphtyläther krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen, welche bei 105° schmelzen, schwierig sublimieren und über 360° unverändert destillieren. Es ist wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und sehr leicht in Äther und Benzol löslich.

0,1916 g gaben 0,6248 CO₂ und 0,0900 H₂O. 0,1927 g gaben 0,6277 CO₂ und 0,0896 H₂O.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₇) ₂ O	Gefunden	
C	88,88	88,93	88,83
H	5,18	5,22	5,17

Mit Pikrinsäure entsteht eine in orangegelben Blättchen oder Tafeln krystallisierende Verbindung, die am besten bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel erhalten wird. Sie schmilzt bei 123° und wird durch Alkohol zersetzt.

α -Naphtol verhält sich verdünnter Schwefelsäure gegenüber wie β -Naphtol. Unter den oben angeführten Bedingungen wird immer ein Teil des α -Naphtols in den entsprechenden Naphtyläther verwandelt. Die Ausbeute ist aber weniger gut und bleibt das Rohprodukt nach dem Entfernen des unveränderten Naphtols ölförmig. Versuche, es durch Lösen und Krystallisieren fest zu erhalten, gaben kein gutes Resultat. Durch Destillation wurde ein nur wenig gefärbtes Öl erhalten, welches in Alkohol gelöst nach und nach Krystalle lieferte.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**. 199 [1881].

Dieselben stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem von Merz und Weith beschriebenen α -Naphtyläther überein. Ich führe deshalb die Eigenschaften nicht genauer hier an. Ich habe mich überzeugt, daß Salzsäuregas bis zum Kochen erhitztes α -Naphtol in denselben Äther verwandelt. Für das α -Naphtol scheint mir die Darstellung mit Hilfe von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure die bessere zu sein und leichter reines Material zu liefern. Dieselbe ist in der wiederholt angeführten Abhandlung von Merz, Weith und Juvalta genauer beschrieben

Einwirkung von Essigsäure auf die Naphtole.

Die angeführten Resultate machten es sehr wahrscheinlich, daß die Naphtole direkt mit den organischen Säuren Äther bilden. Es ist dies in der Tat der Fall. Beim Kochen der Naphtole mit Eisessig am aufsteigenden Kühler zeigte sich noch keine Ätherbildung; beim Erwärmen auf 200° aber wurde sowohl α -Naphtol wie β -Naphtol teilweise in den entsprechenden Acetyläther verwandelt. Bei unter denselben Bedingungen ausgeführten Versuchen mit Phenol hatte sich kein Acetylphenyläther gebildet.

10 g β -Naphtol lieferten beim Erwärmen mit 50 ccm Eisessig während 7—8 Stunden auf 240° 3 g in kalter verdünnter Natronlauge unlösliches Produkt. Dasselbe ist in Alkohol, Äther und Eisessig sehr leicht löslich; es läßt sich am besten aus verdünnter Essigsäure krystallisieren. Es zeigt einen eigentümlichen ätherartigen Geruch.

0,1960 g gaben 0,5530 CO_2 und 0,0961 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3\text{CO})$	Gefunden
C	77,4	77,0
H	5,4	5,5

Die Verbindung stimmt also mit dem von Schäffer durch Einwirkung von Chloracetyl auf β -Naphtol erhaltenen Acetyläther überein. Den Schmelzpunkt habe ich etwas höher, bei 70° , gefunden, während Schäffer 60° angibt. Acetyläther, der mit Essigsäureanhydrid dargestellt war, zeigte dieselben Eigenschaften.

Durch Natronlauge wurde der Äther beim Erwärmen zerlegt und es hatte sich wieder β -Naphtol gebildet. Essig-

säure verwandelt daher β -Naphtol ungefähr bei 200° in den Acetyläther.

Mit α -Naphtol verlief die Reaktion genau in derselben Weise. Es entstand der von Schäffer beschriebene flüssige α -Naphtylacetyläther. Natronlauge zerlegte ihn und es wurde α -Naphtol vom richtigen Schmelzpunkt erhalten.

Genf, Universitätslaboratorium.

IV. Über α - und β -Naphtylphenylamin

von Jakob Streiff.

Wie schon in einer kurzen Notiz¹⁾ mitgeteilt wurde, hatte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Graebe eine vergleichende Untersuchung der beiden isomeren Naphtylphenylamine begonnen. Die der α -Reihe angehörende Verbindung ist von Ch. Girard und G. Vogt entdeckt, aber nicht ausführlicher untersucht worden. Über das β -Naphtylphenylamin lag, als ich meine Arbeit begann, keine andere Angabe vor, als die von Graebe und Knecht¹⁾, daß sie dasselbe zur Synthese des Phenylnaphtylcarbazols benutzt hatten. Inzwischen erschien eine Mitteilung von Merz, Weith und Juvalta²⁾, welche das β -Phenylnaphtylamin durch Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und β -Naphtol erhalten hatten. Graebe teilte dann, wie oben angegeben, mit, daß nach Beobachtungen, welche in der Bad. Anilin- und Sodafabrik gemacht worden waren, dasselbe direkt durch Erhitzen von Naphtol und salzsaurem Anilin entsteht. Das zu meinen Versuchen benutzte β -Phenylnaphtylamin war nach dem betreffenden Patent der genannten Fabrik dargestellt. Ich verdanke es der Freundlichkeit des Herrn Dr. Caro.

α -Phenylnaphtylamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzten Ch. Girard und G. Vogt³⁾ gleiche Moleküle Anilin und salzsaures Naphtyl-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**. 1851 [1880].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**. 1298 [1880].

³⁾ Compt. rend. **73**. 627 [1871].

amin in geschlossenen Gefäßen während 36 Stunden auf 280°. Ich habe während 30—36 Stunden das Gemisch auf 240° erhitzt, da es sich zeigte, daß diese Temperatur genügend hoch ist. Die Röhren enthalten eine schwarze teerartige Masse, welche an der Luft nach einigen Stunden hart wird. Dieselbe wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, dann mit verdünnter Natronlauge erwärmt und mit Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde in Alkohol gelöst, wobei eine geringe Menge einer teerartigen Substanz zurückblieb. Der Alkohol wurde abdestilliert und dann die zurückbleibende Substanz der Destillation unterworfen. Nach dem Erkalten bildet das Destillat eine gelblich gefärbte feste Masse. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden farblose Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkt 62° erhalten. Girard und Vogt gaben den Schmelzpunkt 60° an.

Da keine Analysen des so erhaltenen α -Phenylnaphtylamins veröffentlicht sind, führe ich die folgenden an.

0,2140 g gaben 0,6850 CO₂ und 0,1190 H₂O. 0,1885 g gaben 0,6050 CO₂ und 0,1025 H₂O. 0,1460 g gaben 12,2 ccm N bei 731 mm und 14°.

	Berechnet für $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix} > \text{NH}$	Gefunden	
C	87,67	87,35	87,53
H	5,94	6,18	6,04
N	6,39	6,56	—

Dampfdichte nach V. Meyers Methode:

Berechnet	Gefunden
7,14	7,22

Das α -Phenylnaphtylamin ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich, löst sich aber nicht in verdünnten Säuren. Die Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz. Reine Schwefelsäure löst es ohne Färbung. Gewöhnliche Schwefelsäure oder reine, der ein Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurde, bildet eine blaue Lösung, welche beim Erwärmen grün und dann braun wird.

Salzsaures Phenylnaphtylamin, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix} \text{NH}$, HCl, wird durch Wasser sofort in der Kälte zersetzt. Ich habe daher dasselbe durch Auflösen der Base in absolutem Alkohol und Einleiten

von trockenem Salzsäuregas dargestellt. Durch Abdampfen des Alkohols wurden farblose Prismen erhalten, welche schon durch gewöhnlichen Alkohol zum Teil zerlegt werden. Das Salz ist in Alkohol, Benzol und Äther löslich.

0,4520 g gaben 0,2480 AgCl. 0,3585 g gaben 0,1945 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
Cl	13,89	13,56	13,42

Das *Pikrat*, C_6H_5
 C_{10}H_7 >NH , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, krystallisiert aus der hinreichend eingedampften alkoholischen Lösung der Base und Pikrinsäure in Form brauner Warzen. Es ist leicht mit gelbroter Farbe in Benzol, Alkohol und Äther löslich. An feuchter Luft zerfällt es allmählich in Säure und Base. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da beim Erhitzen Zersetzung eintrat.

0,2170 g gaben 0,4700 CO_2 und 0,1282 H_2O . 0,1825 g gaben 0,3995 CO_2 und 0,0640 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$	Gefunden	
C	58,93	59,07	59,11
H	3,57	3,77	3,89

α -*Acetylphenylnaphtylamin*, C_6H_5
 C_{10}H_7 $\text{>N} \cdot (\text{CH}_3\text{CO})$. — Diese Verbindung wurde durch Erhitzen der Base mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren während 6 Stunden auf 130—150° erhalten. Nach dem Erkalten hatte sich in den Röhren eine bräunlich gefärbte krystallinische Masse ausgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bilden sich bei 115° schmelzende, undeutlich ausgebildete Krystalle, welche sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther lösen.

0,1950 g gaben 0,5915 CO_2 und 0,1025 H_2O . 0,1665 g gaben 0,5045 CO_2 und 0,0880 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$	Gefunden	
C	82,76	82,78	82,66
H	5,75	5,84	5,88.

α -*Benzoylnaphtylphenylamin*, C_6H_5
 C_{10}H_7 $\text{>N} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})$, bildet sich beim Erhitzen der Base mit Chlorbenzoyl. Es wurde während 4 Stunden auf 180° erwärmt. Beim Erkalten scheidet es sich

aus und es kann das überschüssige Benzoylchlorid abgegossen werden. Es wurde aus Alkohol krystallisiert und bildet bei 152° schmelzende warzenförmige Krystalle, die sich leicht in Benzol, Alkohol und Äther lösen.

0,1760 g gaben 0,5505 CO₂ und 0,0885 H₂O. 0,1995 g gaben 0,6245 CO₂ und 0,0935 H₂O.

	Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ NO	Gefunden	
C	85,45	85,30	85,42
H	5,26	5,53	5,31

α-Tribromnaphtylphenylamin. — Diese Verbindung bildet sich durch Zufügen einer Lösung von Brom in Eisessig zu der ebenfalls in Eisessig gelösten Base. Es wurde ein Überschuß von Brom angewendet. Es schied sich eine harte, schwarzgefärbte Masse aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Anwendung von Tierkohle wurden farblose Prismen erhalten. Dieselben lösen sich kaum in Eisessig, wenig in Äther und leicht in Alkohol und Benzol. Sie schmelzen bei 137°.

0,2095 g gaben 0,3225 CO₂ und 0,0450 H₂O. 0,4270 g gaben 0,5270 AgBr. 0,4565 g gaben 0,5735 AgBr.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ Br ₃ N	Gefunden	
C	42,12	42,00	—
H	2,20	2,31	—
Br	52,62	52,52	52,28

α-Dinitronaphtylphenylamin. — Durch Einwirkung von Salpetersäure läßt sich die Base kaum oder jedenfalls nur sehr schwierig nitrieren. In Eisessig gelöst wird aber das *α*-Naphtylphenylamin leicht in ein Nitroderivat verwandelt. Es wurde ein Überschuß von Salpetersäure (40° B.) zugegeben. Es entstand sofort eine intensive rote Färbung. Nachdem so lange auf dem Wasserbad erhitzt worden war, bis die anfangs entstandene Fällung wieder verschwunden war, wurde die Lösung in Wasser gegossen. Der aus Eisessig krystallisierte Niederschlag bildet ein rötlichbraunes Krystallpulver, welches bei 77° schmilzt. Diese Nitroverbindung ist in Eisessig ziemlich leicht löslich, weniger in Alkohol und kaum in Äther und Benzol. In Alkalien löst es sich mit einer gelbroten Farbe. Diese Lösungen färben Wolle schön rot, doch geht die rote Färbung durch Säuren in eine gelbe über.

0,1050 g gaben 12,8 ccm N bei 728 mm und 14° C. 0,0595 g gaben 7,22 ccm N bei 733 mm und 15° C.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$	Gefunden	
N	13,59	13,71	13,63

Sulfonsäure des α -Naphtylphenylamins. — Die Base wurde mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung ist anfangs grün, dann blau und endlich braun. Auf Wasserzusatz entstand eine gelblich gefärbte Lösung. Durch kohlensauren Baryt wurde ein in Wasser leicht lösliches krystallinisches Salz erhalten. Die Bariumbestimmungen entsprechen der Formel $C_{16}H_9N(SO_3)_4Ba_2$ und enthält das Salz kein Krystallwasser.

0,3370 g gaben 0,195 $BaSO_4$. 0,5260 g gaben 0,3055 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
Ba	33,87	34,02	34,15

β -Naphtylphenylamin.

Ein Vergleich der Eigenschaften des in der Technik nach dem Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik dargestellten β -Naphtylphenylamins mit den von Merz, Weith und Juvolta gemachten Angaben ergab vollkommene Übereinstimmung. Es krystallisiert in platten Nadeln, schmilzt bei 108° und löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig reichlich bei Siedehitze, viel weniger in der Kälte. Diese Lösungen besitzen blaue Fluorescenz.

0,1870 g gaben 0,6010 CO_2 und 0,1030 H_2O . 0,1695 g gaben 0,5435 CO_2 und 0,0955 H_2O . 0,1730 g gaben 10,4 ccm N bei 724 mm und 16°.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N$	Gefunden	
C	87,67	87,65	87,46
H	5,94	6,13	6,26
N	6,39	6,66	—

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	7,32	7,12

β -Naphtylphenylamin wird beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 240° zerlegt. In der Röhre hatten sich nach dem Erkalten farblose Krystalle und eine schwarze Masse abgeschieden. Die Krystalle lieferten nach dem Zerlegen mit Ammoniak reines β -Naphtylamin vom Schmelzpunkt 112°. Aus der schwarzen Masse konnte durch Erhitzen Naphtalin sublimiert werden.

Durch Oxydation des Naphtylphenylamins mit Chromsäure in Eisessig wurde Phtalsäure erhalten.

Das durch Wasser leicht zersetzbare salzsaure Salz ist von Merz und Weith beschrieben worden. Ich habe zur weiteren Charakterisierung die Pikrinsäureverbindung dargestellt. Durch Auflösen von β -Naphtylphenylamin und Pikrinsäure in Alkohol oder Benzol konnte die Verbindung nicht erhalten werden. Dagegen gelang es, durch Vermischen der Lösungen der Base und von Pikrinsäure in Chloroform schöne bräunlich gefärbte Nadeln zu erhalten, deren Zusammensetzung der Formel:



entspricht.

Die Verbindung ist nicht sehr beständig, an feuchter Luft zersetzt sie sich leicht. Sie ist in Chloroform leicht mit gelb-roter Farbe löslich.

0,2770 g gaben 0,1485 pikrinsaures Ammoniak. 0,1040 g gaben 0,0575 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	51,1	50,6 51,4

β -Acetylnaphtylphenylamin wurde durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf 130° dargestellt. Der Röhreninhalt hatte sich grün gefärbt. Er wurde mit Wasser gefällt und aus Äther unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert. Es wurden farblose Krystalle erhalten, welche bei 93° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig lösen.

0,1920 g gaben 0,5840 CO_2 und 0,0990 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$	Gefunden
C	82,76	82,90
H	5,75	5,73

β -Benzoylnaphtylphenylamin. — Beim Erhitzen der Base mit Chlorbenzoyl am aufsteigenden Kühler bis 180° bildet sich nach einigen Stunden eine schwarze bituminöse Masse. Durch Ausziehen mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden gelbliche Krystalle erhalten, welche durch wiederholtes Krystallisieren farblos wurden, bei 136° schmolzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösten.

0,1935 g gaben 0,6065 CO_2 und 0,0920 H_2O . 0,1380 g gaben 0,4315 CO_2 und 0,0695 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N(C_6H_5CO)$	Gefunden	
C	85,45	85,49	85,28
H	5,26	5,28	5,57

Bromderivate des β -Naphtylphenylamins. — Durch direktes Bromieren der in Eisessig gelösten Base bilden sich je nach der angewandten Menge Brom ein Dibrom- oder ein Tetra-bromderivat.

Fügt man allmählich Brom zu, so scheidet sich bald ein weißer krystallinischer Körper aus. Durch Abfiltrieren und Krystallisieren aus Benzol erhält man weiße Nadeln, welche bei 140° schmelzen und deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{11}NBr_2$ entspricht.

0,1720 g gaben 0,3225 CO_2 und 0,0510 H_2O . 0,2480 g gaben 0,2475 AgBr. 0,2200 g gaben 0,2180 AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
C	50,93	51,13	—
H	2,94	3,17	—
Br	42,20	42,46	42,20

Dieses Dibromnaphtylphenylamin ist in Benzol, Äther und Alkohol leicht löslich, dagegen sehr wenig in kaltem Eisessig.

Fügt man bei obigem Bromierungsversuch nach dem Ausscheiden der weißen Krystalle noch mehr Brom zu, so verwandelt sich die Farbe des Niederschlags in eine gelbliche. Derselbe wurde aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert. Er bildet Nadeln, die bei 198° schmelzen. Sie sind sehr wenig in Benzol, Alkohol und Äther, leichter in Anilin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff besonders beim Erwärmen löslich.

0,2485 g gaben 0,3480 AgBr. 0,1690 g gaben 0,2215 CO_2 und 0,0295 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_9NBr_4$	Gefunden	
C	35,90	35,74	
H	1,68	1,94	
Br	59,81	59,56	

β -Nitrosonaphtylphenylamin. — Diese Verbindung habe ich genau so erhalten, wie O. Witt das entsprechende Derivat des Diphenylamins. 3 g der Base wurden in 10 g Benzol gelöst und 5 g salpetrigsäures Amyl zugefügt. Die Lösung färbt sich sofort rot. Nach 10 Stunden hatte sich ein gelber krystallinischer Niederschlag gebildet, der abfiltriert, mit Alkohol aus-

gewaschen und aus Benzol krystallisiert wurde. Die Nitrosoverbindung besteht aus gelben Prismen, sie ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Alkohol, sie löst sich leicht in Benzol mit roter Farbe und in Eisessig mit gelber Farbe. Sie schmilzt bei 93°.

0,2120 g gaben 0,5990 CO₂ und 0,0945 H₂O. 0,1600 g gaben 15,9 ccm N bei 733 mm und 21° C.

	Berechnet für $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{NO}$	Gefunden
C	77,42	77,28
H	4,84	4,95
N	11,29	11,00

Nitroderivate des β -Naphtylphenylamins. — Salpetersäure von 36° Baumé zu einer kalten Lösung der Base in Eisessig gefügt bildet gleichzeitig ein Mononitro- und ein Dinitroderivat. Letzteres scheidet sich beim Erkalten in Form brauner Flocken aus. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle wurden rötlichbraune Krystalle erhalten, welche bei 192—195° schmolzen. Die Stickstoffbestimmung entspricht der Formel eines Dinitronaphtylphenylamins.

0,1370 g gaben 16,4 ccm N bei 725 mm und 17° C.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}(\text{NO}_2)_2\text{N}$	Gefunden
N	13,59	13,20

Die Mononitroverbindung bleibt beim Nitrieren in kaltem Eisessig gelöst und fällt auf Zusatz von Wasser aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert habe ich eine gelbe krystalinische Substanz erhalten, welche bei 85° schmilzt.

0,1715 g gaben 14,8 ccm N bei 727 mm Druck und 18° C. 0,1145 g gaben 11,3 ccm N bei 734 mm Druck und 19° C.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)\text{N}$	Gefunden
N	10,6	10,4 10,95

Beim Erwärmen lösen sich beide Nitroderivate in einem großen Überschuß von Alkali mit gelbroter Farbe.

Eine *Trisulfonsäure* des β -Naphtylphenylamins bildet sich beim Erhitzen der Base mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure während 4 Stunden auf dem Wasserbad. Das β -Naphtylphenylamin löst sich hierbei leichter als die isomere α -Verbindung. Die Schwefelsäure färbt sich dabei erst grün und

dann gelb. Das aus der Säure dargestellte Bariumsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, doch weniger als das entsprechende Derivat des α -Naphtylphenylamins. Es bildet undeutliche farblose Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten. Die Analyse zeigt, daß sich unter obigen Bedingungen eine Trisulfonsäure gebildet hatte.

0,3940 g Bariumsalz gaben 0,2080 BaSO₄. 0,4950 g gaben 0,2635 BaSO₄.

	Berechnet für [C ₁₆ H ₁₀ N(SO ₃) ₃] ₂ Ba ₃	Gefunden	
Ba	31,07	31,04	31,3

Genf, Universitätslaboratorium.

19.

Über Hydrüre des Naphtalins

von C. Graebe und Ph. A. Guye.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 3028—3032 [1883]).

I. *Naphtalintetrahydrür*.

Vor einiger Zeit hat Agrestini¹⁾ mitgeteilt, daß er bei Versuchen, das Naphtalintetrahydrür nach der Methode darzustellen, die der eine von uns früher angegeben hat, ein Gemenge von Naphtalin und Naphtalinhexahydrür erhalten habe. Es erschien uns dieses Resultat um so auffallender, als wir kurz vor Kenntnisnahme obiger Mitteilung von neuem Naphtalintetrahydrür dargestellt hatten und unsere Versuche die früheren Ergebnisse vollkommen bestätigten. Wir haben nun gefunden, daß die Verschiedenheit der Resultate von Agrestini und uns auf Temperaturdifferenz zurückzuführen ist. Wir hatten bei der Darstellung des Naphtalintetrahydrürs aus 10 g Naphtalin, 3 g amorphem Phosphor und 9 g Jodwasserstoffsäure

¹⁾ Gazz. chim. 12. 491 [1882]. Auszug aus Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 796 [1883].

(127° Siedepunkt) die beste Ausbeute erhalten, wenn das Thermometer des Luftbades bei 220—240° stand und letztere Temperatur nicht überschritten wurde. Kontrollversuche mit einem Thermometer im Inneren der eisernen Röhre, in welcher sich die zugeschmolzenen Glasröhren befanden, zeigten, daß in derselben die Temperatur 10—15° niedriger ist. Bei unseren Darstellungen waren daher die Röhren bis auf 210—215° erwärmt worden und ließen wir die Temperatur von 225° nicht übersteigen. Die Zeit des Erhitzens betrug 7—8 Stunden. Unter diesen Umständen hatte sich nie freies Jod in den Röhren ausgeschieden. 10 g Naphtalin lieferten im Durchschnitt 7—8 g reines Tetrahydrür. Bei der Rektifikation größerer Mengen wurde nur eine äußerst geringe Quantität eines Kohlenwasserstoffs erhalten, dessen Siedepunkt dem des Hexahydrürs entsprach. Als reines Naphtalintetrahydrür nochmals mit Jodwasserstoff und Phosphor während 7 Stunden auf 215—225° erwärmt wurde, hatte sich der Siedepunkt nicht geändert, gab die Analyse wieder Zahlen, die dem Tetrahydrür entsprechen (Analyse IV). Da der eine von uns früher die analytischen Resultate nicht mitgeteilt hatte, so führen wir sie zusammen mit unseren neuen Bestimmungen an.

	Berechnet für	Gefunden			
	C ₁₀ H ₁₂	I.	II.	III.	IV.
C	90,91	90,64	91,05	90,40	90,97
H	9,09	9,24	9,25	9,10	9,08

Bei mehreren Analysen wurde ein und selbst mehrere Prozent Kohlenstoff zu wenig erhalten. Wir schrieben dies anfangs einem Gehalt von Jod zu, da nach dem Destillieren mit Natrium die Verbrennungen gut stimmende Werte lieferten.

Als wir aber dann nach einiger Zeit den Kohlenwasserstoff wieder analysierten, gaben die Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen erheblich weniger als 100%. Es rührt dies von der Bildung sauerstoffhaltiger Körper durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft her.

Dasselbe Naphtalintetrahydrür, welches, frisch destilliert, die analytischen Werte II gab, lieferte drei Tage später nur noch 99% für Kohlenstoff und Wasserstoff.

C	90,11
H	8,85

Der Kohlenwasserstoff war in einem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäß aufgehoben worden. Als die Analyse nach 3 Monaten wiederholt wurde, fanden wir folgende Zahlen:

C	86,51	86,61
H	8,79	8,88

Analyse I ist mit dem oxydierten Kohlenwasserstoff direkt ausgeführt worden. Um zu konstatieren, daß weder eine Aufnahme von Wasser noch eine bloße Absorption von Sauerstoff vorlag, wurde die Analyse II mit demselben Material ausgeführt, nachdem es bis auf 180° erwärmt worden war. Entweichen von Wasser war nicht zu bemerken.

Dasselbe Produkt wurde dann destilliert, es ging zuerst unverändertes Hydrür über, welches über Natrium rektifiziert folgende analytische Werte lieferte:

C	90,39
H	9,11

dann trat Wasserabspaltung ein und es blieb ein sauerstoffhaltiges Harz zurück, welches in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt wurde. Es bildete ein nicht fest werdendes, dickes, fast farbloses Öl. Die Analyse gab folgende Werte:

C	84,39
H	7,55

Der Formel $C_{10}H_{10}O$ würden 82,2% Kohlenstoff und 7,2% Wasserstoff entsprechen.

Den Siedepunkt des Naphtalintetrahydrürs¹⁾ hatte der eine von uns früher 12° niedriger gefunden wie Naphtalin und ihn mit Zugrundelegung des von Geissler angenommenen Naphtalinsiedepunkts 217° zu 205° berechnet. Wir sind wieder genau zu demselben Resultat gelangt, so daß der Siedepunkt des Naphtalintetrahydrürs zu 206° angenommen werden muß, wenn der des Naphtalins gleich 218° als Grundlage der Berechnung dient. Die Dampfdichte mit dem Hofmannschen Apparat im Anilindampf bestimmt, entspricht der Formel $C_{10}H_{12}$.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	4,57	4,58

Sulfonsäure des Naphtalintetrahydrürs.

Wir haben auch die Sulfonsäure des Tetrahydrürs nochmals dargestellt und analysiert und die früheren Angaben des einen von uns bestätigt gefunden. Wir fügen als Ergänzung der ersten Mitteilung die analytischen Resultate an. Das Naphtalintetrahydrür wurde mit der 3—4fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure etwa 3 Stunden auf 40° erwärmt. Hierbei entstand wesentlich nur Monosulfosäure, während bei 100° auch Bisulfosäure sich bildet.

Die *Naphtalintetrahydrürsulfosäure* (aus dem Barytsalz erhalten) besteht aus in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen. Das *Natriumsalz* ist in Wasser ziemlich reichlich löslich und krystallisiert in Tafeln.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}SO_3Na + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
C	51,28	50,80	—
H	4,70	5,19	—
Na	9,87	9,90	—
H ₂ O	6,6	6,0	6,4

Bariumsalz, $(C_{10}H_{11}SO_{3/2})Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisiert in Tafeln, ist in heißem Wasser leicht, weniger in kaltem löslich. Auch in Alkohol ist es reichlich löslich. Den Analysen nach scheint das Salz wie das Tetrahydrür Neigung zur Oxydation zu besitzen oder leicht etwas Krystallwasser zurück zu behalten. Es wurde etwas zu wenig Kohlenstoff und Baryt gefunden. Der gefundene Wasserstoffgehalt zeigt aber auch bei diesem Salz, daß eine Sulfonsäure des Tetrahydrürs vorliegt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}SO_{3/2})Ba$	Gefunden	
C	42,93	42,41	41,43 —
H	3,94	3,96	4,25 —
Ba	24,51	24,06	24,01 23,85
1 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	4,61	4,55	— —

II. *Naphtalinhexahydrür.*

Das Hexahydrür des Naphtalins hatte zuerst Wreden¹⁾ durch 55 stündiges Erhitzen von 4 g Naphtalin mit $\frac{1}{2}$ g rotem Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf

¹⁾ Lehrb. d. organ. Chem. von Beilstein I. Auflage S. 1200.

245° dargestellt. Agrestini erhielt es, wie erwähnt, als er Naphtalin mit den für die Gewinnung des Tetrahydrürs berechneten Mengen Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 235° erwärmte. Hierbei hatte sich Jod ausgeschieden und war ein Gemenge von Naphtalin und Hexahydrür erhalten worden, aus dem er 48% des letzteren isolieren konnte. Es erschien natürlich zweckmäßiger, bei der Darstellung des Hexahydrürs so viel Phosphor zuzugeben, daß keine Jodausscheidung entstehen kann. Unter folgenden Bedingungen erhielten wir eine reichliche Ausbeute an Naphtalinhexahydrür. Die Röhren wurden mit 6,7 g Naphtalin, 3 g rotem Phosphor, 9—10 g Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) während 8—10 Stunden auf 240—250° erwärmt. In den Röhren war kein freies Jod ausgeschieden, sie enthielten aber etwas Jodphosphonium. Das Gewicht des gebildeten, flüssigen Kohlenwasserstoffs war fast genau so groß als das des angewandten Naphtalins und nach der Rektifikation wurden 80—85% Hydrür erhalten, welches von 198—200° überging. Dasselbe ist Hexahydrür. Unverändertes Naphtalin war nicht mehr vorhanden.

	Berechnet	Gefunden
C	89,55	88,97
H	10,45	10,67

Den Siedepunkt fanden wir 18,5—18° tiefer wie Naphtalin.

Das Naphtalinhexahydrür siedet also bei 199,5—200°. Es stimmt dies mit der Angabe Wredens (195—200°), aber nicht mit der Bestimmung von Agrestini, der den Siedepunkt (Thermometer ganz im Dampf) bei 764 mm Druck zu 204 bis 205° angibt. Nach unseren Beobachtungen ist diese Angabe zu hoch und rührt vielleicht daher, daß das Hexahydrür schon durch die Luft etwas oxydiert war. Wir haben bei all diesen Hydrüren gefunden, daß dann der Siedepunkt steigt.

Naphtalinbihydrür.

Nach Berthelot bildet sich ein bei 200—210° siedendes Naphtalinbihydrür beim Erwärmen von Naphtalin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°. Es liegt hier vermutlich eine durch das freie Jod bewirkte Umwandlung der zuerst gebildeten wasserstoffreicheren Hydrüre in Bihydrür vor. Wir haben direkt aus Naphtalin Jodwasserstoffsäure und Phosphor,

kein Bihydrür erhalten können. Dagegen haben wir von neuem konstatiert, daß aus Naphtalintetrahydrür¹⁾ durch Behandeln mit Brom ein Bihydrür gewonnen werden kann. Naphtalintetrahydrür wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom (etwas mehr wie 2 Atome) zugefügt. Das entstandene Bromür liefert sowohl bei der direkten Destillation als bei vorherigem Erwärmen mit alkoholischem Kalihydrat neben Naphtalin einen bei 212° siedenden Kohlenwasserstoff, der sich nicht mit Pikrinsäure verbindet. Abgekühlt erstarrt das Bihydrür und schmilzt ungefähr²⁾ bei 8—10°. Die Ausbeute an Bihydrür war keine gute.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀	Gefunden	
C	92,31	91,94	92,03
H	7,69	7,96	7,92.

Genf, Universitätslaboratorium.

20.

Über Dinitro- β -naphtol

von C. Graëbe und Ad. Drews.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 1170—1172 [1884].)

Wallach und Wichelhaus haben β -Naphtol in alkoholischer Lösung nitriert und ein Binitroderivat erhalten. Die Darstellungsweise ist aber eine umständliche und wenig ergiebige. Diesem Umstand ist es wohl auch zuzuschreiben, daß dieser Körper noch wenig studiert ist. Wir haben nun gefunden, daß ein Dinitro- β -naphtol von demselben Schmelzpunkt leicht aus β -Naphtylamin erhalten werden kann.

50 g β -Naphtylamin wurden unter Zusatz von 30—35 ccm Salzsäure (1,19) in 1 Liter heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 30—40° mit einem Gemisch von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 1 Liter Wasser versetzt und

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5. 679 [1873].

dann die Flüssigkeit, in der das schwefelsaure Salz suspendiert ist, bis auf 3 Liter mit Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° wurden 25 g Natriumnitrit in Wasser gelöst zugegeben. Es tritt in kürzester Zeit vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wird dann mit 400 ccm Salpetersäure (1,35) gekocht. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich aus der heißen Lösung sofort das Dinitronaphtol aus.

Dasselbe wurde zur Reinigung in verdünnter Kalilauge gelöst. Aus dem krystallisierten Salz erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure das Dinitronaphtol sofort rein. Es besitzt die von Wallach und Wichelhaus angegebenen Eigenschaften. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 194°.

	Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$	Gefunden
C	51,24	51,52
H	2,55	2,84

Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OK + 2H_2O$, krystallisiert in gelben Nadeln. Es verliert das Krystallwasser schon nach und nach im Exsiccator, rasch bei 100° und nimmt dann eine zinnberrote Farbe an.

	Berechnet	Gefunden	
K	14,32	14,44	14,52

Das *Natriumsalz* gleicht dem Kalisalz und ist etwas löslicher.

Beide Salze färben Wolle und liefern denselben gelben Farbenton wie Naphtalingelb.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OAg$, wurde aus dem Kaliumsalz erhalten; es ist noch schwerer löslich wie letzteres. Es ist intensiv gelblich rot gefärbt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	31,67	31,59

Oxydation des Dinitro- β -naphtols.

Während Naphtalingelb durch Oxydation in Phtalsäure verwandelt wird, liefert das Binitroderivat des β -Naphtols die β -Nitrophtalsäure (1, 2, 4), und zwar erhält man dieselbe sowohl bei Oxydation mit Kaliumpermanganat als bei Anwendung von Salpetersäure. Die erhaltene Nitrophtalsäure schmilzt gegen 160°, ihr Anhydrid bei 114° und der Äthyläther bei 33°.

Die Eigenschaften stimmen mit denen, die O. Miller für β -Nitrophtalsäure angibt. Der Äther wurde analysiert.

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(CO_2C_2H_5)_2$	Gefunden	
C	53,93	53,76	53,13
H	4,86	5,20	4,86

Beim Nitrieren des β -Naphtols tritt daher in jeden der beiden Ringe des Naphtalins eine Nitrogruppe und, nimmt diejenige, welche in den Ring eintritt, der kein Hydroxyl enthält, die β -Stellung ein. Ob die andere Nitrogruppe der α - oder β -Reihe angehört, bleibt noch zu ermitteln.

Dinitro- β -naphtylamin.

Da obige Säure die eine Nitrogruppe in der β -Stellung enthält, so erschien es möglich, durch Elimination des Hydroxyls und des zweiten Radikals, NO_2 , zu dem bisher noch unbekanntem β -Nitronaphtalin zu gelangen. Wir haben bisher die Versuche bis zur Darstellung des Dinitro- β -naphtylamins und eines neuen Dinitronaphtalins durchgeführt und hoffen aus letzterem das β -Nitronaphtalin zu erhalten.

Aus dem Dinitronaphtol stellten wir zuerst durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl den *Äthyläther*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5$, dar, welcher bei 138° schmilzt, sich in Alkohol leicht löst und in hellgelben Nadeln krystallisiert. In zugeschmolzenen Röhren bei 100° war die Ausbeute besser als beim Erhitzen am Rückflußkühler. Durch Erhitzen mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak auf 140° entsteht ein Dinitro- β -naphtylamin, welches in Wasser, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich ist und bei 238° schmilzt.

	Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$	Gefunden
N	18,03	17,94

Dieses Dinitro- β -naphtylamin wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und der auf Wasserzusatz entstehende Brei mit einer Lösung von Natriumnitrit behandelt und dann mit Alkohol erwärmt. Die Reaktion verlief glatt und gab eine ziemlich gute Ausbeute, während Liebermann und Hammerschlag angeben, daß Dinitro- α -naphtylamin schwierig in Dinitronaphtalin überzuführen ist.

Das neue Dinitronaphtalin ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert in hellgelben Nadeln. Es schmilzt bei $161,5^\circ$.

Da es die beiden Nitrogruppen in beiden Kernen enthält und die eine die β -Stellung einnimmt, so entspricht es, wie zu erwarten, keinem der bekannten Dinitronaphtaline.

	Berechnet für $C_{10}H_6O_4N_2$	Gefunden	
C	55,03	55,09	55,47
H	2,75	2,92	2,91
N	12,84	12,67	—

Genf, Universitätslaboratorium.

21.

Über Umlagerung von 1,8- und von 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosnaphtole.

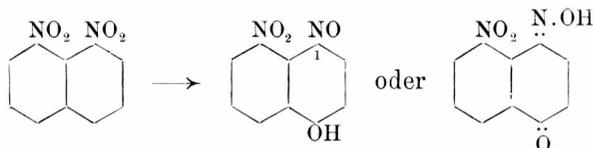
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32. 2876—2880 [1899].)

Vor 4 Jahren wurden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik Patente auf in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Körper genommen, welche aus 1,8- und aus 1,5-Dinitronaphtalin durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 40—50° entstehen.¹⁾ Dieselben sind in der genannten Fabrik von Hrn. Max H. Isler entdeckt worden. Auf Wunsch der Badischen Anilin- und Sodafabrik habe ich es unternommen, die Konstitution dieser Körper aufzuklären; auch verdanke ich derselben das zur Untersuchung benutzte Material.

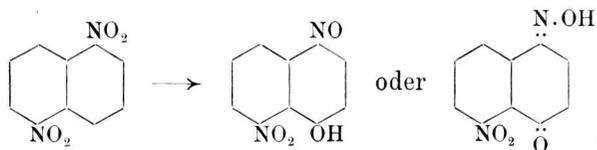
Über die Formeln dieser Verbindungen liegen bisher keine Angaben vor, und nur von dem aus 1,8-Dinitronaphtalin entstehenden Körper enthalten die Patente Analysenresultate. Diese stimmen am besten mit der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_4N_2$, des ursprünglichen Dinitroderivates, überein. Auch in meinem Laboratorium ausgeführte Analysen beweisen, daß bei dem Übergang der beiden Dinitronaphtaline in alkalilösliche Körper die prozentische Zusammensetzung sich nicht ändert.

¹⁾ D. R. P. Nr. 90414 und Nr. 91391 vom 12. November 1895. Auszug Zentralbl. 1897. I. 728 und 1079.

Nach dem ganzen Charakter dieser neuen Verbindungen erschien es am wahrscheinlichsten, daß sich Nitrosonaphtole aus den Dinitronaphtalinen bilden. Die nähere Untersuchung hat diese Vermutung bestätigt und gezeigt, daß nur eine der Nitrogruppen diese Umlagerung erleidet, also die in den Patenten beschriebenen Verbindungen als Nitronitrosonaphtole anzusehen sind, und zwar als 1,4-Derivate. Aus 1,8-Dinitronaphtalin entsteht das *Nitronitrosonaphtol-8,1,4*.



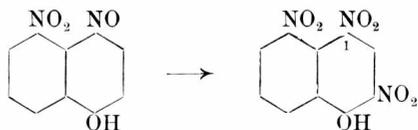
und aus dem 1,5-Dinitronaphtalin das *Nitronitrosonaphtol-5,1,4*.



Bei der in Gemeinschaft mit Hrn. H. Krafft begonnenen Untersuchung versuchten wir zuerst die erstere dieser Verbindungen durch Salpetersäure in ein Dinitronaphtol zu verwandeln. In der Kälte wurde dieselbe kaum angegriffen, und beim Erwärmen entstand auch bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure sofort ein Trinitronaphtol, welches ein sehr schwer lösliches Kaliumsalz bildet und unter Aufschäumen und Braunfärbung bei 190° (korr.) schmilzt. Da Hr. Krafft in die Industrie überging, so setzte ich später die Arbeit mit Hrn. A. Oser fort. Wir stellten fest, daß durch Oxydation mittels Permanganats aus dem Nitronitrosonaphtol-(8,1,4) nur die 3-Nitrophthalsäure entsteht. Die dritte Nitrogruppe tritt also in den Kern, welcher das Hydroxyl enthält. Des Schmelzpunktes wegen hatten wir anfangs angenommen, daß dieses Trinitronaphtol von dem von Ekstrand aus Dinitronaphtol erhaltenen und als Naphtopikrinsäure bezeichneten verschieden sei. Von Kehrman und Haberhant¹⁾ war aber inzwischen nachgewiesen worden, daß die reine Naphtopikrinsäure höher

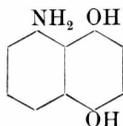
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31. 2420 [1898].

schmilzt, als dies früher angegeben war, und zwar bei 190° . Ein genauer Vergleich des aus Nitronitrosonaphtol erhaltenen Trinitronaphtols mit einem von Hrn. Dr. Kehrmann mir übergebenen Präparat von reiner Naphtopikrinsäure ergab die vollständige Identität beider Substanzen. Von der Naphtopikrinsäure war bisher festgestellt, daß sie die Nitrogruppen entweder in der Stellung 1,3,5 oder 1,3,8 (OH = 4) enthalte. Aus der Tatsache, daß sie aus dem Umlagerungsprodukt des 1,8-Dinitronaphtalins entsteht, geht nun hervor, daß sie als Trinitronaphtol-1,3,8,4 anzusehen ist:



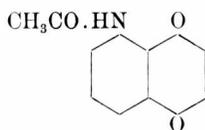
Daß bei der Oxydation und dem gleichzeitigen Nitrieren des Nitronitrosonaphtols die dritte Nitrogruppe in die Stellung 3 eintritt, entspricht den Erfahrungen über Einwirkung von Salpetersäure auf 1,4-Nitrosonaphtol.

Einen ferneren Beweis, daß Nitrosogruppe und Hydroxyl bzw. die Gruppe :N.OH und das Chinonsauerstoffatom in 1,4-Stellung zueinander treten, ergibt sich aus dem Studium der Reduktionsprodukte. Bei der Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Nitronitrosonaphtol bildet sich ein Diaminonaphtol, welches wir später beschreiben werden; beim Kochen mit Zinn und Salzsäure bildet sich dagegen ein Aminodioxy-naphtalin. Daß letzteres die beiden Hydroxyle in Parastellung



enthält, geht aus der Tatsache hervor, daß es in ein Aminonaphtochinon übergeführt werden kann, welches sich vom 1,4-Naphtochinon herleitet. Nach dem Reduzieren des Nitronitrosonaphtols und dem Ausfällen des Zinns wurde das *Chlorhydrat des Aminodioxy-naphtalins* in Form glänzender, farbloser Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_9O_2N$, HCl entspricht. Die Lösungen dieses Salzes werden an der Luft rasch tiefrot, und durch Eisenchlorid entsteht ein rot-

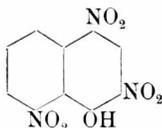
schwarzer Niederschlag. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, liefert das Chlorhydrat ein *Triacetylderivat*, $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 165° bildet. Durch Verseifen mit Kalihydrat wurde es in $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$ verwandelt und dieses dann mit einer Lösung von Bichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydiert. Das sich in gelben Flocken ausscheidende *Acetylaminonaphtochinon*,



bildet nach dem Krystallisieren aus Alkohol dunkelgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 162° . Seine prozentische Zusammensetzung entspricht obiger Formel. Da es mit *o*-Phenyldiamin kein Kondensationsprodukt liefert, muß es sich vom 1,4-Naphtochinon herleiten.

Verschiedene Versuche, das Aminodioxynaphtalin in Hydrojuglon zu verwandeln, haben uns noch nicht das gewünschte Resultat ergeben, doch werden wir sie fortsetzen.

Für das Umlagerungsprodukt des 1,5-Dinitronaphtalins haben, wie oben erwähnt, die Analysen gleichfalls ergeben, daß es der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ entsprechend zusammengesetzt ist. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure liefert es ein bei $174\text{--}175^\circ$ schmelzendes Trinitroderivat, welches wir noch nicht näher untersucht haben, aber der Bildung nach als das *Trinitronaphtol-1,3,5,4*,



anzusehen ist.

Durch Reduktion des 5,1,4-Nitronitronaphtols mit Zinn und Salzsäure haben wir als Hauptprodukt ein *Diaminonaphtol (1,5,4)* erhalten. Es wird also das Nitrosostickstoffatom weniger leicht eliminiert, als bei der isomeren Verbindung.

Aus diesen Tatsachen scheint mir mit Bestimmtheit die Richtigkeit der obigen Annahme über die Konstitution der

Umwandlungsprodukte der beiden Dinitronaphtaline hervorzugehen. Bei diesen Betrachtungen bin ich von der Ansicht ausgegangen, daß nach der Umlagerung die Nitrosogruppe an derselben Stelle steht, welche vorher von der Nitrogruppe eingenommen wurde, daß also der Sauerstoff und nicht der Stickstoff wandert. Es dürfte dies wohl die allein zulässige Annahme sein, solange nicht das Gegenteil erwiesen ist. Immerhin werden wir versuchen, auch diese Frage noch experimentell endgültig zu entscheiden. Sollte gegen alles Erwarten das Stickstoffatom seine Stellung wechseln, so wären die obigen aufgelösten Formeln für die Umlagerungsprodukte des 1,8- und des 1,5-Dinitronaphtalins zu vertauschen.

Eine ausführliche Zusammenstellung aller Beobachtungen, sowie die analytischen Belege werden Hr. Oser und ich in nächster Zeit mitteilen.

Nach dem Niederschreiben obiger Resultate ersehe ich, daß schon früher bei einem anderen Naphtalinderivat dieselbe Umlagerung beobachtet wurde. P. Friedländer¹⁾ hatte gefunden, daß die Nitronaphtalindisulfosäure-1,3,8 beim Kochen mit Natronlauge in Nitronaphtoldisulfosäure übergeht.

22.

Über die Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitrosoderivate des Naphtols.

(Ann. Chem. **335**. S. 139—144 [1904].)

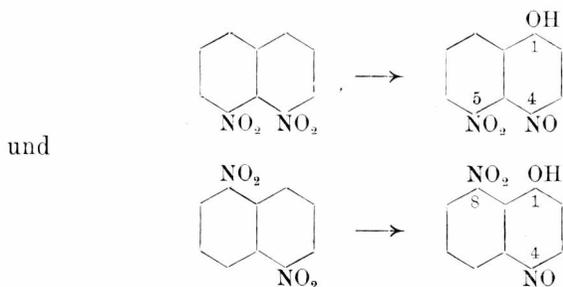
Ich hatte vor einigen Jahren²⁾ nachgewiesen, daß die von Hrn. Max Isler aus 1,8- und aus 1,5-Dinitronaphtalin durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Verbindungen als Nitrosonitroderivate des α -Naphtols anzusehen sind. Auch P. Friedländer³⁾ war zu demselben Resultate gelangt.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**. 1535 [1895].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 2877 [1899].

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 3529 [1899].

Als wahrscheinlich wurde damals angenommen, daß bei dieser Umlagerung das Nitrosyl dieselbe Stellung beibehält, welche das Azotyl einnahm, aus dem es entsteht, so daß folgende Formeln der Umwandlung der beiden Dinitronaphtaline in Nitrosonitronaphtole entsprechen.



Es erschien jedoch wichtig, den Nachweis zu führen, daß die Reaktion wirklich in diesem Sinne verläuft, ein Platzwechsel des Stickstoffs also nicht erfolgt. Es wurde daher versucht, die Nitrosonitronaphtole wieder in Dinitronaphtaline zurückzuverwandeln und zwar durch Überführen der ersteren in Dinitronaphtole, Austausch des Hydroxyls durch Amid und Ersatz desselben durch Wasserstoff. Doch ergaben sich hierbei infolge sehr schlechter Ausbeuten experimentelle Schwierigkeiten. Von der beabsichtigten Wiederaufnahme dieser Versuche habe ich dann Abstand genommen, da die Richtigkeit obiger Formeln sich aus Versuchen von F. Ullmann und Consonno¹⁾, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, ergeben hat. Dieselben haben aus dem 1,5-Dinitro-4-chlornaphtalin durch Ersatz des Chlors durch Hydroxyl dasselbe Dinitronaphtol erhalten, welches aus dem Umlagerungsprodukte des 1,5-Dinitronaphtalins entsteht, es müssen daher in diesem das Nitrosyl und das Azotyl sich noch in derselben relativen Stellung befinden wie im angewandten Dinitronaphtalin. Auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 1,8-Dinitronaphtalin ist dies sicherlich der Fall, da dieses sonst dasselbe Produkt liefern müßte, wie das 1,5-Dinitronaphtalin.

Durch die oben entwickelten Formeln, welche auch der folgenden Abhandlung zugrunde gelegt werden, soll durchaus

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2810 [1902].

kein Urteil darüber gefällt werden, ob es richtiger ist, in diesen Umlagerungsprodukten die Gruppe NO anzunehmen oder sie als Chinonoxime aufzufassen.

In meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand habe ich bei der Stellungsbezeichnung der Substituenten genau die Bestimmungen des Genfer Nomenklaturkongresses in Anwendung gebracht, daher die Nitroso- und die Nitrogruppe in betreff der Ziffern dem Hydroxyl vorangestellt. Ich hatte mir hierbei einen gewissen Zwang antun müssen, da ich unwillkürlich immer dem Hydroxyl die Stellung 1 einzuräumen geneigt war. Da nun in dem Referate im Zentralblatt, sowie in Beilstein dem Hydroxyl die Ziffer 1 beigelegt wurde, was sicherlich bequemer ist, so hatte ich vor einigen Jahren auf dem Kongreß für reine Chemie (Paris 1900) den Vorschlag gemacht, ganz allgemein bei der Stellungsangabe durch Ziffern den Sauerstoff trotz des höheren Atomgewichts vor den Stickstoff zu setzen. Derselbe hat auch, obwohl kein Beschluß gefaßt wurde, Billigung gefunden. Ich werde daher in dieser Mitteilung bei der Benennung des Nitrosonitronaphtole von dem Hydroxyl als 1 ausgehen, wodurch dann Übereinstimmung mit den in Beilstein und in Richters Tabellen angenommenen Ziffern erreicht ist.

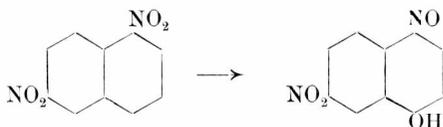
Vor der Veröffentlichung meiner ersten Mitteilung war schon ein Fall von Umlagerung eines Nitroderivats des Naphtalins in das entsprechende Nitrosonaphtol bekannt, wenn auch unter anderen Bedingungen. P. Friedländer¹⁾ hatte beobachtet, daß die Nitronaphtalindisulfosäure-1,3,8 beim Kochen mit Natronlauge sich in Nitrosonaphtoldisulfosäure verwandelt.

Ich habe noch einige Versuche angestellt, um weitere Beispiele aufzufinden. Bei dem α -Nitronaphtalin ist es mir nicht geglückt, durch Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure das Auftreten von Nitrosonaphtol nachweisen zu können. Es entstanden schwarze, in Alkali lösliche Produkte, aus denen sich kein krystallisierbares Produkt erhalten ließ. Auch mit 1,5-Nitrobromnaphtalin wurde kein besseres Resultat gewonnen.

Dagegen konnte das 1,6-Dinitronaphtalin durch rauchende

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28. 1535 [1895].

Schwefelsäure in eine Verbindung umgelagert werden, welche in betreff der Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den analogen Derivaten aus 1,8- und 1,5-Dinitronaphtalin hat, so daß auch hier wohl angenommen werden darf, daß das in 1-Stellung befindliche Azotyl der Reaktion unterliegt.



Eine Bestätigung findet diese Auffassung durch die Beobachtung, daß das aus 1,6-Dinitronaphtalin erhaltene 4,7-Nitrosnitro-1-naphtol bei der Oxydation 4-Nitrophtalsäure liefert.

Darstellung des 1,6-Dinitronaphtalins.

Das zur Gewinnung dieser Verbindung notwendige Dinitro- β -naphtol wurde nach Graebe und Drews¹⁾ dargestellt. Die Ausbeuten wurden etwas besser, wenn man das Natriumnitrit zu der nur auf 25—35° statt auf 15° abgekühlten Lösung von schwefelsaurem Naphtylamin zugibt. Aus 25 g β -Naphtylamin wurden 14—15 g mit Hilfe des Kaliumsalzes gereinigtes 1,6-Dinitro- β -naphtol erhalten. Zur Umwandlung desselben in Dinitro- β -naphtylamin war früher der Äthyläther des Dinitronaphtols mit Ammoniak erhitzt worden, Kehrman n und Matis²⁾ zeigten dann, daß das Dinitronaphtol beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak direkt in das Dinitronaphtylamin übergeführt werden kann. Bei der von Graebe und Drews beschriebenen Methode war die Gewinnung des Äthyläthers mit Hilfe des Silbersalzes die unangenehmste Operation, da, wenn man nicht sehr vorsichtig verfährt, beim Zuschmelzen der das Silbersalz mit Jodäthyl enthaltenden Röhren leicht Explosionen entstehen. Ich habe deshalb aus dem Dinitronaphtol mit Hilfe von Dimethylsulfat den Methyläther, wie weiter unten angegeben ist, dargestellt und diesen durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Dinitronaphtylamin ver-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 1170 [1884].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31. 2419 [1898].

wandelt, um durch Vergleich festzustellen, ob es vorteilhafter ist, das Dinitronaphtol direkt in das entsprechende β -Naphtylamin zu verwandeln oder den Methyläther anzuwenden. Im ersteren Falle wurde nach den Angaben von Kehrmann und Matis während 6—8 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 150 — 160° erhitzt. Im zweiten Falle wurde in derselben Weise verfahren, d. h. der Dinitronaphtolmethyläther wurde mit alkoholischem Ammoniak während 8 Stunden auf 155 — 160° erwärmt. Die Ausbeute an in Ammoniak unlöslichem Rohprodukt war in beiden Fällen ziemlich gleich groß; aus 10 g angewandter Substanz 6,5—7 g. An ganz reinem, durch Krystallisation aus Eisessig erhaltenen und bei 248° schmelzenden 1,6-Dinitro-2-naphtylamin wurden aber aus 10 g Dinitronaphtol nur 2 g, aus 10 g Methyläther dagegen 3 g erhalten. Da nun bei Anwendung des letzteren eine Operation mehr nötig ist und bei der Darstellung desselben eine Ausbeute von nur 80—85% erhalten wurde, so dürfte die Methode von Kehrmann und Matis doch vorzuziehen sein.

Die Darstellung des *Methyläthers* des 1,6-Dinitro-2-naphtols gelingt nicht beim Behandeln desselben in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Man muß ein Alkalisalz in festem Zustande anwenden, und zwar am besten das durch Krystallisation gereinigte Kaliumsalz, welches man bei 120 — 130° getrocknet und fein gepulvert hat. Man vermischt es mit dem doppelten Gewicht an Dimethylsulfat in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler und erwärmt auf einem Asbestdrahtnetze einige Augenblicke zum schwachen Sieden. Sowie die rote Farbe des Kaliumsalzes verschwunden ist, unterbricht man das Erwärmen, und nach dem Erkalten fügt man verdünntes Ammoniak in genügender Menge hinzu, um das überschüssige Dimethylsulfat zu zersetzen. Man erhält nach dem Auswaschen mit Wasser den Methyläther vom Schmelzpunkt 202° , also fast rein und mit 80—85% Ausbeute. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 204° .

0,1892 g gaben 0,3716 CO_2 und 0,0576 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$	Gefunden
C	53,30	53,57
H	3,25	3,40

Der Methyläther krystallisiert in hellgelben, zuweilen etwas bräunlich gefärbten Nadeln.

Die Umwandlung des Aminodinitronaphtalins in Dinitronaphtalin wurde nach Graebe und Drews ausgeführt; man kann auch das erstere in konzentrierter Schwefelsäure, der man ein wenig Wasser (2 %) zugibt, lösen und dann das Natriumnitrit fest eintragen. Man fügt Alkohol hinzu, erwärmt und fällt mit Wasser. Das Rohprodukt schmolz bei 140°. Durch Umkrystallisieren aus nicht zu konzentrierter Essigsäure erhält man das reine, bei 161° schmelzende 1,6-Dinitronaphtalin. Die Umlagerung desselben in Nitrosonitronaphtol erfolgt bei Anwendung einer rauchenden Schwefelsäure von 15—17% Anhydrid am besten bei einer Temperatur von 40—50°. Es wurde für 1 g Dinitronaphtalin 5—6 g rauchende Schwefelsäure angewandt. Nach 1—2 Stunden war das durch Wasser ausgefällte Produkt zum größten Teil in verdünnter Natronlauge löslich. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem heiß ein wenig Wasser zugesetzt wurde, und Entfärben mit Tierkohle wurden hellbräunlichgelbe Nadeln erhalten. Dieselben lösen sich mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und mit etwas rötlichbrauner Farbe in Alkalien. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden; beim Erhitzen über 200° tritt Zersetzung ein.

0,1219 g gaben 0,2464 CO₂ und 0,0334 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₄ N ₂	Gefunden
C	55,04	55,13
H	2,75	3,06

Durch Permanganat wird es leicht oxydiert, und es bildet sich, wie schon oben erwähnt, 4-Nitrophtalsäure.

Auch beim Behandeln des 1,3-Dinitronaphtalins mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein in Wasser unlösliches und in Alkalien leicht lösliches Produkt, doch wurde es nicht in analysierbarem Zustande erhalten.

23.

Über 4,5- und 4,8-Nitrosnitro-1-naphthol

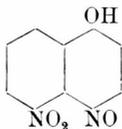
von C. Graebe und A. Oser.

(Ann. Chem. 335. 145—156 [1905].)

Im folgenden stellen wir die Resultate einer schon vor einigen Jahren ausgeführten Untersuchung¹⁾ über die beiden Umlagerungsprodukte von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin zusammen. Dieselben ergänzen die von dem einen von uns früher über denselben Gegenstand gemachte kurze Mitteilung und basieren auf der in der vorhergehenden Abhandlung entwickelten Konstitution dieser Umlagerungsprodukte. Unsere Untersuchung betrifft folgende Verbindungen, welche alle Derivate von 1-Naphthol sind:

4,5-Nitrosnitronaphthol,	4,8-Nitrosnitronaphthol,
2,4,5-Trinitronaphthol,	4,8-Dinitronaphthol,
5-Aminonaphthohydrochinon,	4,8-Diaminonaphthol,
5-Acetaminonaphthochinon,	4,5-Diaminonaphthol,
2,4,8-Trinitronaphthol.	

4,5-Nitrosnitro-1-naphthol, $C_{10}H_6O_4N_2$,



Zu unseren Versuchen haben wir hauptsächlich ein Material verwandt, welches wir der Güte der Badischen Anilin- und Sodafabrik verdanken. Zum Teil haben wir es auch selbst dargestellt, indem wir genau nach den Angaben des Patentes dieser Fabrik verfahren.²⁾ 10 g 1,8-Dinitronaphthalin wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 50 g rauchende Schwefelsäure von 18—20% Anhydrid (im Patent ist ein Gehalt von 13—22% angegeben) unter Umrühren mittels eines Rührers eingetragen. Man beobachtet sofort einen Umschlag der Färbung. Bei

¹⁾ Adam Oser, Dissertation Genève 1900.

²⁾ D. R. P. Nr. 90414 (1895).

größeren Mengen ist darauf zu achten, daß während der Reaktion die Temperatur nicht über 50° steigt. Nach ungefähr einer Stunde ist die Umwandlung vollendet, was man daran erkennen kann, daß eine in verdünnte Natronlauge gegossene Probe sich vollständig löst. Darauf wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und der abfiltrierte Niederschlag in Natronlauge gelöst, wenn nötig filtriert und das Nitrosonitronaphtol mit Salzsäure gefällt. Zur weiteren Verarbeitung ist dasselbe genügend rein. Zum Umkrystallisieren kann Alkohol oder Eisessig benutzt werden.

Das Nitrosonitronaphtol krystallisiert in Nadeln, vollkommen rein ist es gelb, doch gewöhnlich erhält man es bräunlich gefärbt. Ein Schmelzpunkt läßt sich nicht beobachten. Bei $250-260^{\circ}$ beginnt es sich unter Braunfärbung zu zersetzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. In Wasser ist es unlöslich, dagegen wird es leicht von Alkohol, Eisessig sowie von Alkalien gelöst. In kohlen-sauren Alkalien löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig, etwas besser beim Kochen. Aus der heißen Lösung scheidet es sich aber beim Erkalten zum Teil wieder in freiem Zustande aus. Diese Lösungen besitzen eine gelbe Farbe.

Unsere Analysen, wie diejenigen, welche in dem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie in der Arbeit von Friedländer enthalten sind, entsprechen der Formel $C_{10}H_6O_4N_2$; doch wurde meist etwas zu wenig Stickstoff, $12,0\%$ und $12,3\%$ statt $12,84$ erhalten.

Es gelang uns nicht, gut charakterisierte Salze darzustellen. Auf Zusatz von Bleiacetat zu einer Auflösung des Nitrosonitronaphtols in Ammoniak bildet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der, der Analyse nach, sehr reich an Blei ist.

Das 4,5-Nitrosonitronaphtol läßt sich viel weniger leicht wie das weiter unten beschriebene 4,8-Nitrosonitronaphtol zu einem Dinitronaphtol oxydieren. Verdünnte Salpetersäure liefert schon in der Kälte Naphtopikrinsäure. Mit Ferricyankalium und anderen Oxydationsmitteln gelang es uns nicht, das entsprechende Dinitronaphtol zu erhalten. Nach Friedländer soll es aber durch Ferricyankalium in Dinitronaphtol übergehen. Da der von demselben angegebene Schmelzpunkt aber

nicht mit dem von Ullmann und Consonno beschriebenen 4,5-Dinitronaphtol, mit welchem es identisch sein müßte, übereinstimmt, so bedarf dieser Punkt noch weiterer Aufklärung.

Erwärmt man das 4,5-Nitrosnitronaphtol in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, so wird es glatt in 3-Nitro-phtalsäure verwandelt. Aus 1 g wurden 0,7 g der letzteren erhalten. Die Säure zeigte im offenen Röhrchen den Schmelzpunkt 210° ; im geschlossenen schmolz sie bei 218° und ihr Anhydrid bei 163° .

2,4,5-Trinitro-1-naphtol, $C_{10}H_5N_3O_7$.

In fein verteiltem Zustande wird das 4,5-Nitrosnitronaphtol schon durch Salpetersäure von 20% bei gewöhnlicher Temperatur in Trinitronaphtol verwandelt. Man kann zur Unterstützung der Reaktion auch auf dem Wasserbade erwärmen. Am zweckmäßigsten trägt man das Nitrosnitronaphtol als Paste, wie man es durch Ausfällen aus konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser oder aus alkalischer Lösung durch Säuren erhält, unter Abkühlen in 50—60prozentige Salpetersäure ein und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis keine Blasen von Stickoxyden mehr entweichen, was je nach der Lufttemperatur 12—24 Stunden erfordert. Man fügt das gleiche Volumen Wasser hinzu und filtriert mittels der Pumpe. Der Niederschlag wird in heißem Wasser suspendiert und die berechnete Menge Ätzkali in Lösung zugefügt. Das gebildete Kaliumsalz liefert nach dem Absaugen auf Salzsäurezusatz sofort reines Trinitronaphtol vom Schmelzpunkt 190° . Ein Vergleich mit Naphtopikrinsäure aus 2,4-Dinitro-1-naphtol ergab vollkommene Übereinstimmung. Zur Kontrolle wurde die freie Säure sowie das schwer lösliche Kaliumsalz analysiert.

0,2099 g gaben 0,3320 CO_2 und 0,0358 H_2O . 0,0949 g gaben 13,3 ccm Stickgas¹⁾ bei 17° und 723 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_5N_3O_7$	Gefunden
C	43,00	43,13
H	1,80	1,89
N	15,10	15,46

¹⁾ Der Stickstoff immer über Kalilauge von 30% gemessen.

0,4139 g lufttrockenes Kaliumsalz gaben bei 100° 0,0227 H₂O.
0,2602 g gaben 0,0681 SO₄K₂.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₄ N ₃ O ₇ K + H ₂ O	
H ₂ O	5,41	5,49
K	11,68	11,74

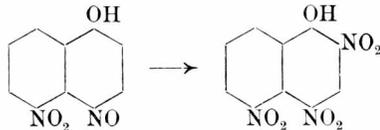
Es wurde noch festgestellt, daß das so erhaltene Trinitronaphtol beim Erwärmen mit einer fünfprozentigen Lösung von Kaliumpermanganat zu 3-Nitroptalsäure oxydiert wird, wie dies aus den Schmelzpunkten der Säure und ihres Anhydrids hervorgeht. Diese Nitroptalsäure gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1296 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 20° und 728 mm Druck.

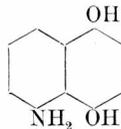
	Berechnet für C ₈ H ₅ NO ₅	Gefunden
N	6,63	6,43

Wie schon von dem einen von uns früher mitgeteilt wurde, erlaubt die Bildung der Naphtopikrinsäure aus 4,5-Nitrosnitronaphtol die Konstitution derselben vollständig zu bestimmen. Früher war es unentschieden geblieben, ob beim Nitrieren des 2,4-Dinitronaphtols zu Naphtopikrinsäure das dritte Azotyl in die Stellung 5 oder 8 eintritt.

Entsprechend folgenden Formeln ist Naphtopikrinsäure als 2,4,5-Trinitro-1-naphtol aufzufassen.



5-Aminonaphtöhydrochinon
(1,4-Dioxy-5-aminonaphtalin), C₁₀H₉NO₂,



Erwärmt man Nitrosnitronaphtol mit Zinn und Salzsäure, so entsteht ein Dioxynaphtylamin. Daß hierbei das Azotyl in Amid übergeführt und das Nitrosyl durch Hydroxyl ersetzt

wird, folgt aus der Beobachtung, daß aus diesem Dioxynaphtylamin durch Oxydation ein Aminonaphtochinon erhalten wird.

3 g feingepulvertes Nitrosnitronaphtol werden mit 40 ccm Salzsäure von 20% auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach 5,5 g granuliertes Zinn eingetragen. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis sich alles Zinn gelöst hat, wobei man zweckmäßig zuletzt die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ist nach ungefähr einer halben Stunde vollendet. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, doch ist es unnötig sie abzufiltrieren. Man leitet sofort in die noch warme Lösung Schwefelwasserstoff ein. Das Filtrat wird rasch über freiem Feuer und zweckmäßig unter Einleiten von Kohlenstoffdioxyd konzentriert. Aus der Lösung krystallisieren beim Abkühlen weiße Nadeln, welche rasch abfiltriert und im Exsiccator getrocknet werden. In trockenem Zustande ist das Salz beständig, in feuchtem Zustande oder in Lösung tritt bei Gegenwart von Luft Oxydation unter Rotfärbung ein. Eisenchlorid erzeugt eine rotbraune, krystallinische Fällung. In Wasser ist das Chlorhydrat sehr löslich; aus dieser Lösung wird es auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure in Form farbloser Nadeln gefällt. Man kann dieses Verhalten zum Krystallisieren benutzen. Die Analyse beweist, daß das im Exsiccator getrocknete Salz dem Chlorhydrat von Dioxyaminonaphtalin entspricht.

0,1350 g gaben 0,2786 CO₂ und 0,0652 H₂O. 0,1509 g gaben 8,6 ccm Stickgas bei 17° und 735 mm Druck. 0,2323 g gaben 0,1541 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ NO ₂ , ClH	Gefunden
C	56,73	56,28
H	4,76	5,29
N	6,63	6,30
Cl	16,78	16,41

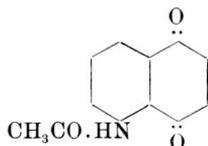
Der durch Eisenchlorid entstandene rote Niederschlag wurde nicht vollkommen aschenfrei erhalten, und die Analyse ergab zu wenig Kohlenstoff für ein Aminonaphtochinon. Wir haben es daher vorgezogen, das entsprechende Acetylderivat darzustellen und dann dieses zu oxydieren. Das Chlorhydrat des Dioxynaphtylamins wurde mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsäuren Natron auf dem Wasserbade während einiger Stunden erwärmt und dann die Masse in Wasser gegossen, wodurch das Acetylderivat gefällt wird. Aus Alkohol krystallisiert, wurden farblose, bei 165° schmelzende Nadeln

erhalten. Die Analyse zeigt, daß sich ein *Triacetylderivat*, $C_{10}H_5.NH.COCH_3(O.COCH_3)_2$ gebildet hat.

0,1393 g gaben 0,3254 CO_2 und 0,0627 H_2O . 0,1877 g gaben 7,9 cem Stickgas bei 20° und 728 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_5$	Gefunden
C	63,78	63,70
H	4,98	5,00
N	4,65	4,59

Acetaminonaphtochinon, $C_{12}H_9NO_3$,

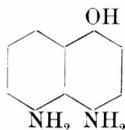


Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das obige Triacetylderivat durch partielle Verseifung in Acetaminonaphtohydrochinon übergeführt und dann dieses sofort oxydiert. Feinpulvertes Triacetyldioxy-naphtylamin wurde in einem kleinen Ballon mit Wasser zum Sieden erhitzt und tropfenweise Kalilauge zugefügt, wobei die Flüssigkeit sich braun färbt. Sowie die sämtliche Substanz in Lösung gegangen war, wurde das überschüssige Alkali durch Essigsäure abgestumpft und von etwas Harz abfiltriert. Die Lösung wird gut abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und dann eine zehnpromzentige Natriumbichromatlösung so lange zugegeben, als sich gelbe Flocken ausscheiden. Dieselben wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form gelber, bei 162° schmelzender Blättchen erhalten.

0,1209 g gaben 0,2961 CO_2 und 0,0474 H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_3$	Gefunden
C	66,97	66,79
H	4,19	4,35

Um noch festzustellen, daß, entsprechend den obigen Formeln, ein Derivat des 1,4-Naphtochinons vorlag, wurde versucht, dieses Acetylaminoderivat mit o-Phenylendiamin zu verbinden; es konnte aber kein Kondensationsprodukt erhalten werden. Es ist dies Resultat eine weitere Bestätigung dafür, daß bei der Umlagerung des Dinitronaphtalins das Hydroxyl zum Nitrosyl in die p-Stellung und nicht in die o-Stellung tritt.

4,5-Diaminonaphthol, $C_{10}H_{10}N_2O$,

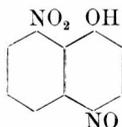
Während beim Erwärmen von Nitrosnitronaphthol mit Zinn und Salzsäure ein Stickstoffatom eliminiert wird, kann durch Reduktion mittels Zinnchlorür in der Kälte Diaminonaphthol erhalten werden. 1 g feinverteiltetes Nitrosnitronaphthol wird mit 50 ccm verdünnter Salzsäure übergossen, 10 g Zinnsalz zugefügt, wiederholt gut umgerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich das Chlorhydrat des Diaminonaphthols aus, welches man durch Auflösen in Wasser und Fällen mit konzentrierter Salzsäure reinigen kann. Um es vollkommen zinnfrei zu erhalten, ist es am besten, die wässrige Lösung vor dem Ausfällen mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

0,2209 g im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,2609 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O \cdot 2 ClH$	Gefunden
Cl	28,74	29,22

Um vielleicht einen direkten Beweis aufzufinden, daß in dem Nitrosnitronaphthol und also auch in dem Diaminonaphthol die beiden Stickstoffatome sich in p-Stellung befinden, haben wir das Chlorhydrat des letzteren mit Zinkstaub destilliert. Aus dem Destillationsprodukte konnten wir aber nur α -Naphthylamin und kein Naphtylendiamin isolieren.

Wir hatten noch eine Reihe von Versuchen angestellt, das Diaminonaphthol, sowie auch das Aminonaphthochinon in Juglon oder Hydrojuglon zu verwandeln, doch ohne ein günstiges Resultat zu erhalten.

4,8-Nitrosnitronaphthol, $C_{10}H_6N_2O_4$,

Aus dem 1,5-Dinitronaphthalin bildet sich entsprechend dem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik beim Be-

handeln mit rauchender Schwefelsäure ein in Alkalien löslicher Körper. Die Analysen zeigen gleichfalls, daß derselbe noch dieselbe prozentische Zusammensetzung wie das Dinitronaphtalin hat. Es wurde auch hier etwas zu wenig Stickstoff gefunden.

0,1946 g gaben 0,3894 CO₂ und 0,0509 H₂O. 0,1810 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 19,5° und 727 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₄	Gefunden
C	55,04	54,57
H	2,75	2,90
N	12,84	12,10

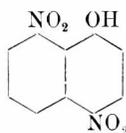
Dieses Nitrosnitronaphtol ist in Wasser unlöslich, in Eisessig löst es sich schwieriger wie das 4,5-Nitrosnitronaphtol. Man erhält es aus diesem Lösungsmittel in schön gelben Krystallen. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und ebenso in konzentrierter Schwefelsäure. Es zeigt keinen Schmelzpunkt; bei 235—240° beginnt es sich zu zersetzen.

Durch Auflösen von Barythydrat wurde ein *Bariumsalz* (C₁₀H₅N₂O₄)₂Ba + 3H₂O erhalten, welches aus heißem Wasser in gelbbraunen Krystallen sich ausscheidet. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 130—140°.

0,2137 g, lufttrocken, gaben 0,0130 Krystallwasser und 0,0825 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5,36	5,29
Ba	23,00	22,72

4,8-Dinitronaphtol, C₁₀H₆N₂O₅,



Während es uns nicht gelungen war, aus dem isomeren Nitrosnitronaphtol das entsprechende Dinitroderivat zu erhalten oder zu isolieren, läßt sich das 4,8-Nitrosnitronaphtol leicht in Dinitronaphtol umwandeln. Immerhin sind die Ausbeuten keine guten. Am besten gelingt die Oxydation mit Ferricyankalium in konzentrierten Lösungen. 30 g Nitrosnitronaphtol, 90 g Ferricyankalium wurden mit einer Lösung von 35 g Ätzkali in 380 ccm Wasser während 2 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann heiß filtriert. Aus der

Flüssigkeit hatten sich beim Abkühlen 11 g Dinitronaphtol-kalium ausgeschieden. Die Mutterlaugen liefern beim Fällen mit Salzsäure einen dunkelbraunen Niederschlag, der neben wenig Dinitronaphtol unverändertes Nitrosnitronaphtol enthält.

Aus dem Kaliumsalz scheidet Salzsäure das 4,8-Dinitronaphtol in Form eines hellgelben Pulvers aus, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und sich aus Alkohol und Äther umkrystallisieren läßt. Beim Erhitzen über 200° färbt es sich dunkel und schmilzt bei 235° unter stürmischer Zersetzung. Denselben Schmelzpunkt fand P. Friedländer, wie er so freundlich war, uns brieflich mitzuteilen. In seiner Publikation ist derselbe infolge eines Druckfehlers zu 135° angegeben.

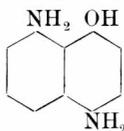
Von dem Nitrosnitronaphtol unterscheidet sich das Dinitronaphtol dadurch, daß es in kalten, kohlen-sauren Alkalien löslich ist.

0,1348 g gaben 0,2330 CO_2 und 0,0315 H_2O . 0,1780 g gaben 18,6 cem Stickgas bei 20° und 732 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden
C	51,28	51,11
H	2,56	2,67
N	11,97	11,63

Das Kalium- und das Ammoniumsalz sind leicht in kochendem Wasser und wenig in kaltem Wasser löslich. Mit Silbernitrat gefällt bildet sich das gelblichrote Silbersalz. Aus diesem wurde durch Jodäthyl der Äthyläther, welcher, aus Alkohol krystallisiert, gelbbraune Nadeln bildet, erhalten. Er schmilzt bei 115° .

4,8-Diaminonaphtol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$,



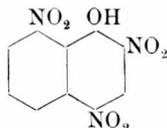
Das 4,8-Nitrosnitronaphtol wird sowohl beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, wie beim Reduzieren mit Zinnchlorür in Diaminonaphtol verwandelt. Zur Darstellung verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: Das Nitronitrosnaphtol wird entweder direkt in feuchtem Zustande verwandt, wie es bei der Umlagerung des Dinitronaphtalins erhalten wird, oder man löst es in konzentrierter Schwefelsäure und fällt es mit

Wasser. Dieses fein verteilte feuchte Nitrosonitronaphtol wird mit einer sauren Zinnchlorürlösung übergossen, gut umgerührt und bei Lufttemperatur 12—24 Stunden stehen gelassen. Für 1 g der Nitroverbindung nimmt man 10 g Zinnsalz und 50 ccm 20prozentige Salzsäure. Man verdünnt mit Wasser und fällt das Zinn mittels Schwefelwasserstoff. Man dampft die Lösung bei Abschluß der Luft ein. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus. Man kann es durch Lösen in Wasser und Fällen mit konzentrierter Salzsäure reinigen.

0,1410 g gaben 0,1690 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{10}ON_2 + 2ClH$	
Cl	28,74	28,86

2,4,8-Trinitronaphtol, $C_{10}H_5O_7N_3$,



Aus dem 4,8-Nitrosonitronaphtol gewinnt man das 2,4,8-Trinitronaphtol durch Oxydation mittels verdünnter Salpetersäure. Unter folgenden Bedingungen wurden 90 % der theoretischen Ausbeute erhalten: Fein verteiltes Nitrosonitronaphtol wird unter gutem Abkühlen in die 3—4fache Menge Salpetersäure von 50 % eingetragen und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis keine Gasblasen mehr auftreten, was, je nach der Temperatur, nach 12—24 Stunden der Fall ist. Man fügt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und filtriert an der Pumpe. Der Niederschlag wird in heißem Wasser suspendiert und dann ein wenig mehr wie die berechnete Menge Kalihydrat zugefügt. Das ausgeschiedene Kaliumsalz liefert nach dem Zersetzen meist reines Trinitronaphtol. Ist dies nicht der Fall, was man zweckmäßig mittels einer Probe ermittelt, so krystallisiert man das Salz aus heißem Wasser. Analysen dieses Trinitronaphtols sind von Friedländer mitgeteilt; die unsrigen stimmen mit denselben vollkommen überein. Das Trinitronaphtol schmilzt bei 175°, ist wenig in kaltem, etwas besser in heißem Wasser löslich. Es krystallisiert in gelben Prismen.

III.

Derivate des Anthracens.

24.

Über Alizarin und Anthracen

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 49—50 [1868].)

Nachdem der eine von uns nachgewiesen hat, daß die Chloroxynaphtalinsäure als ein Chinon anzusehen ist, hielten wir es für sehr wahrscheinlich, daß auch das Alizarin in die Klasse der Chinone gehöre. Um diese Ansicht experimentell prüfen zu können, war es zuerst notwendig, die Konstitution des Kohlenwasserstoffs aufzuklären, der dem Alizarin zugrunde liegt. Mit Hilfe der Baeyerschen Methode, aromatische Verbindungen durch Zinkstaub zu reduzieren, ist es uns gelungen, die Muttersubstanz des Alizarins darzustellen. Durch Erhitzen des letzteren mit Zinkstaub bildet sich ein Kohlenwasserstoff, der die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$ hat und der in seinen Eigenschaften genau mit dem Anthracen übereinstimmt. Mit Pikrinsäure erhielten wir die charakteristische rote Verbindung. Das Anthracen ist das einzige Produkt bei dieser Reaktion und wird sofort rein erhalten.

Für das Alizarin, welches demnach ein Derivat des Anthracens ist, muß infolge unseres Versuchs die Formel $C_{14}H_8O_4$ angenommen werden, mit der auch die älteren Analysen von Schunck und Robiquet sowie die neuen von Bolley und Rosa besser übereinstimmen, als mit der bisher fast allgemein adoptierten Formel $C_{10}H_6O_3$.

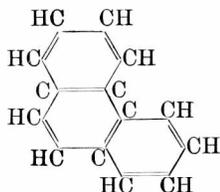
Gestützt auf die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Alizarins mit denen der Chloroxynaphtalinsäure und des Oxynaphtochinons von Martius und Griess glauben

wir schon jetzt für das Alizarin folgende rationelle Formel geben zu dürfen:



Das Alizarin ist mithin nicht isomer mit dem Oxynaphthochinon $C_{10}H_5 \begin{matrix} OH \\ (O_2)'' \end{matrix}$, welches sich vom Naphtalin ableitet und aus dem, wie wir fanden, durch Zinkstaub Naphtalin entsteht. Einer späteren Mitteilung behalten wir den Bericht über die zur Bestätigung unserer Ansicht über die Konstitution des Alizarins unternommenen Versuche vor.

Der Nachweis, daß das Alizarin ein Derivat des Anthracens ist, erlaubt andererseits einen Schluß auf die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs selbst. Aus der von Limpricht entdeckten Synthese des Anthracens aus Benzylchlorid $C_6H_5(CH_2Cl)$, konnte man schließen, daß dasselbe ein Acetylen sei, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt sind, $C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5$. Da sich aber aus einem Derivat des Anthracens, dem Alizarin, Phtalsäure bildet, so kann man diese Formel nicht mehr annehmen. Weil nun ferner das Benzol C_6H_6 , das Naphtalin $C_{10}H_8$ und das Anthracen $C_{14}H_{10}$ eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bilden, die sich durch die Differenz C_4H_2 unterscheiden, so ist es sehr wahrscheinlich, daß das Anthracen in derselben Weise aus drei Benzolringen besteht, wie das Naphtalin²⁾ aus zweien gebildet ist.

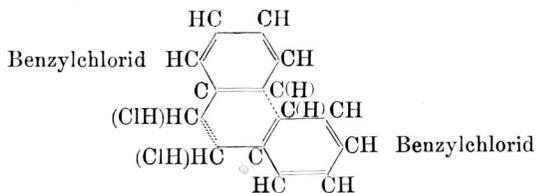


Die Entstehung des Anthracens aus 2 Mol. Benzylchlorid erklärt sich ganz einfach bei Annahme dieser aufgelösten Formel. Aus jedem Benzolkern tritt ein Wasserstoffatom aus, und es lagern sich die beiden Kerne aneinander, wie bei der

¹⁾ Anthrachinon nennen wir das Chinon des Anthracens $C_{14}H_8(O_2)''$.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 37 [1868].

Bildung von Diphenyl aus Benzol. Gleichzeitig spaltet sich von jeder Seitenkette ein Molekül Salzsäure ab, und indem die beiden Kohlenstoffatome sich mit zwei Valenzen aneinander lagern, entsteht der mittlere Benzolkern.



Denkt man sich in den vorhergehenden Formeln der beiden Moleküle Benzylchlorid die eingeklammerten Chlor- und Wasserstoffatome fortgenommen und die Kohlenstoffatome, wie durch die punktierten Linien angedeutet, verbunden, so erhält man unsere obige Formel für Anthracen.

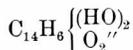
25.

Über Farbstoffe aus der Anthracengruppe

von C. Graebe und C. Liebermann.

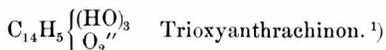
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 104—105 [1868].)

In der Sitzung vom 7. März haben wir mitgeteilt, daß es uns gelungen ist, durch Einwirkung von Zinkstaub auf Alizarin Anthracen zu erhalten, und daß wir infolge hiervon dem Alizarin die Formel



beilegen. Mit Hilfe desselben Reagens haben wir aus dem dem Alizarin nahestehenden Purpurin gleichfalls Anthracen dargestellt, welches durchaus mit dem Derivat des ersteren Farbstoffes identisch ist. Das Purpurin leitet sich daher von demselben Kohlenwasserstoff ab wie das Alizarin und ist nach der Formel $C_{14}H_8O_5$ zusammengesetzt, welche genau mit

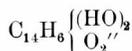
Schützenbergers zahlreichen „mit sehr reinem Material ausgeführten“ Analysen übereinstimmt. Auch Strecker, der infolge unserer ersten Mitteilung kürzlich Analysen des Alizarins veröffentlichte, welche unsere Formel dieses Körpers vollkommen bestätigen, hat, gestützt auf die Ähnlichkeit des Purpurins mit dem Alizarin, für das erstere dieselbe Formel aufgestellt. Da das Purpurin sich gegen reduzierende Substanzen wie das Alizarin verhält, d. h. als *erstes* Reduktionsprodukt eine farblose Verbindung liefert, welche schon durch den Sauerstoff der Luft zu Purpurin reoxydiert wird, so betrachten wir es gleichfalls als ein Derivat des Anthrachinons, nämlich als



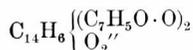
Mit der Untersuchung der Krappfarbstoffe haben wir die einer Reihe anderer Farbstoffe verbunden, von denen wir eine gleiche Abstammung vermuteten, und bisher gefunden, daß wenigstens noch zwei derselben mit den obigen in eine Klasse gehören. Die aus dem Rhabarber gewonnene *Chrysophansäure* liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen, und es ist damit auch für diese Säure die Frage nach der Anzahl der Kohlenstoffatome ihres Moleküls entschieden zugunsten der von Gerhardt aufgestellten Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ und gegen die später von Rochleder und Pilz adoptierte $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$. Jedoch ist die aus der Gerhardtschen Formel entspringende Auffassung der Chrysophansäure als Tetraoxyanthracen sehr unwahrscheinlich, da diese Säure sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, als auch in ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel sich ganz den Chinonen anschließt und ferner beim Behandeln mit Benzoylchlorid, wie Warren de la Rue und Hugo Müller fanden, und bei Einwirkung von Chloracetyl (nach Rochleder) nur 2 Atome Wasserstoff durch Benzoyl oder Acetyl ersetzt. Endlich geben einige von uns ausgeführte Analysen für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ etwas zuwenig Wasserstoff, wogegen sie für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ etwas zuviel geben.

¹⁾ Als Anthrachinon ist offenbar seiner Bildung und Zusammensetzung nach der von Anderson durch Oxydation des Anthracens dargestellte und von ihm Oxanthracen genannte Körper $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_8[\text{O}_2'']$ anzusehen.

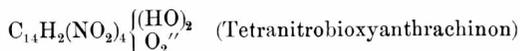
Bedenkt man, daß viele der älteren Analysen des Alizarins mit demselben Fehler behaftet waren, und berücksichtigt man die schwierige Reindarstellung der kostbaren Chrysophansäure, so darf man den oben angeführten Gründen ein um so größeres Gewicht beilegen und bis zur weiteren analytischen Entscheidung die wahrscheinlichere Formel $C_{14}H_8O_4$ annehmen, welche sie als ein Isomeres des Alizarins, als Bioxyanthrachinon:



hinstellt; eine Isomerie, welche offenbar auf einer relativ verschiedenen Stellung der Chinongruppe (O_2'') und der beiden Hydroxyle beruht. Das von Hugo Müller durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chrysophansäure erhaltene Produkt gab ihm bei der Analyse Zahlen, genau zu der Formel



passend. Für diese Formel spricht ferner die Bildung der Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ aus Chrysophansäure (H. Müller), und diese Beobachtung beweist andererseits, daß auch die *Chrysamminsäure* ein Derivat des Anthracens ist, und ihr die rationelle Formel



zukommt.

Hiermit stimmt die von uns beobachtete Tatsache überein, daß auch das *Aloin*, welches beim Behandeln mit Salpetersäure Chrysamminsäure liefert, bei Einwirkung des erhitzten Zinkstaubs Anthracen gibt.

Von anderen ähnlichen Farbstoffen haben wir noch die Gentiansäure ($C_{14}H_{10}O_5$) und das Euxanthon ($C_{20}H_{12}O_6$) der Behandlung mit Zinkstaub unterworfen. Beide lieferten aber kein Anthracen, sondern andere aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Natur wir bisher nicht genauer festgestellt haben.

In unserem letzten Vortrage haben wir darauf hingewiesen, daß dem Anthracen als Derivat des Alizarins, welches Phtalsäure liefert, nicht die Formel $C_6H_5-C=C-C_6H_5$ zukommen könne. Inzwischen haben Limpricht und Schwanert in ihrer schönen Untersuchung: „Über einige Verbindungen der

Toluolgruppe“, einen direkten Beweis für diese Ansicht beigebracht, indem sie nachwiesen, daß der Körper, welchem unzweifelhaft diese Konstitution zukommt, ein vom Anthracen wesentlich verschiedener Kohlenwasserstoff ist, welchem sie den Namen Tolan beigelegt haben.

26.**Über Anthracenderivate**

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 186—189 [1868].)

Unsere in einer früheren Sitzung der chemischen Gesellschaft mitgeteilte Anschauungsweise über die Konstitution des Anthracens, welche sich einerseits auf die durch Limpricht bewirkte Synthese dieses Kohlenwasserstoffs, andererseits darauf stützte, daß das Alizarin, welches bei der Oxydation Phtalsäure gibt, ein Derivat des Anthracens ist, veranlaßte uns, die Untersuchung des Anthracens selbst aufzunehmen. Wir stellten dasselbe aus einem englischen schweren Steinkohlenteeröle dar, dessen über dem Siedepunkt des Quecksilbers destillierende Anteile in der Vorlage zu einer weichen gelben Masse erstarrten, die auf Gipsplatten abgetropft nach häufigem Abpressen im Schraubstock und wiederholten Krystallisationen aus Alkohol Anthracen vom Schmelzpunkt 210° lieferten.

Um das Monobromanthracen zu erhalten, behandelten wir Anthracen unter Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol. Brom, wie es Glaser für das Monobromnaphthalin angibt. Die Entfärbung des Broms trat schnell unter HBr-Entwicklung ein. Wir waren erstaunt, nach vollendeter Operation einen Teil des Anthracens unverändert zu finden, während der in Alkohol schwerer lösliche Teil aus gelben Krystallnadeln bestand, für welche die Analyse die Zusammensetzung *des zweifach ge-*

bromten Anthracens ($C_{14}H_8Br_2$) ergab. Wegen dieser Neigung des Anthracens direkt ein Dibromid zu liefern, wurde es mit 2 Mol. Br unter Schwefelkohlenstoff behandelt. Nach vollendetem Bromzusatz erstarrte fast die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei. Die aus Benzol umkrystallisierte Verbindung $C_{14}H_8Br_2$ besteht aus schönen langen gelben Nadeln, die sich leicht in Benzol, schwierig in kaltem Alkohol und in Äther lösen. Sie schmilzt bei 221° . Sie bildet mit Pikrinsäure eine rote, schön krystallisierende Verbindung, mit Schwefelsäure eine Sulfosäure. Das Brom verhält sich gegen alkoholisches und schmelzendes Kali, von welchen die Verbindung nur sehr schwer angegriffen wird, wie das den Wasserstoff im Benzol ersetzende. Auffallend ist das Verhalten gegen Salpetersäure, von welcher sie beim Kochen im offenen Gefäß leichter als Anthracen in Anthrachinon ($C_{14}H_8O_2$) verwandelt wird, indem das Brom aus derselben vollständig eliminiert wird und an die Stelle der beiden Haloidatome 2 Atome Sauerstoff eintreten. Analyse sowohl als Schmelzpunkt, Krystallform und andere Eigenschaften stimmten mit dem direkt aus Anthracen und Salpetersäure erhaltenen Andersonschen „Oxyanthracen“, dessen Schmelzpunkt wir bei $275\text{--}276^\circ$ beobachteten, überein.

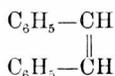
Bei der Behandlung von Anthracen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade wird die Masse grün, und man erhält nach bekannten Methoden das Bleisalz *der Anthracenmonosulfosäure* in deutlich ausgebildeten, gelblich weißen Säulen von der Zusammensetzung $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb$. Wir sind damit beschäftigt, größere Mengen dieser Säure darzustellen um sie nach der Methode von Kekulé, Wurtz und Dusart in den Anthracenalkohol und nach der Methode von Merz in die Anthracencarbonsäure überzuführen.

Da die größere oder geringere Neigung des Anthracens, Wasserstoff aufzunehmen, für die Beurteilung der Konstitution von Wichtigkeit war, so wurde es mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Schon nach zehnstündiger Einwirkung bei $150\text{--}160^\circ$ war die ganze Masse verwandelt. Nach Entfernung der Jodwasserstoff-, phosphorigen und Phosphorsäure durch Waschen mit Wasser wurde der Kohlenwasserstoff mittels Alkohol vom Phosphor getrennt und aus diesem Lösungsmittel in schönen

farblosen Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt konstant bei 106° , also mehr als 100° unter dem des Anthracens. Sein Siedepunkt wurde bei $302\text{--}303^{\circ}$ beobachtet. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig, während Anthracen nur sehr schwierig mit denselben übergeht. Verunreinigungen mit Anthracen erkennt man leicht an der roten Pikrinsäureverbindung dieses letzteren, welche das Reduktionsprodukt nicht zeigt. Mit Wasserdämpfen destilliert, bildet es eine weiße Masse von intensiv violetter Fluorescenz. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}$, durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff zu Anthracen entstanden.

Erhitzt man das *Anthracenbihydrür* einige Stunden mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° C. in zugeschmolzenen Röhren, so wird noch mehr Wasserstoff aufgenommen; man erhält einen in Alkohol leichter als das Bihydrür löslichen und niedriger schmelzenden krystallisierten Körper. Er ist das *Tetrahydrür* $C_{14}H_{14}$.

Das Anthracenbihydrür ist mit dem Stilben Laurents (Maerkers Toluylen) isomer. Von diesem weicht es im Schmelzpunkt (Anthracenbihydrür 106° , Toluylen 118° [Laurent], 120° [Maerker], $119,5^{\circ}$ [Fittig]) und im Siedepunkt (Anthracenbihydrür $302\text{--}303^{\circ}$, Stilben 292° [Laurent]) ab. Maerker sowohl wie Limpricht und Schwanert, welche das Toluylen zuletzt untersuchten, erhielten bei der Oxydation desselben mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure Bittermandelöl und Benzoesäure. Unser Kohlenwasserstoff liefert dagegen bei gleicher Behandlung *Anthrachinon*. Er besitzt ferner die Eigentümlichkeit, beim Erhitzen auf Rotglut Wasserstoff zu entwickeln und Anthracen ohne Abscheidung von Kohle zu regenerieren. Diese Reaktion ist ein sehr charakteristisches Merkmal für die dem Naphtalin ähnliche Konstitution des Anthracens, da auch das Naphtalinbihydrür, wie Berthelot beobachtete, bei Rotglut in Naphtalin und Wasserstoff zerfällt. Der Grund der Isomerie des Anthracenbihydrürs und des Toluydens ergibt sich übrigens leicht aus der von uns für das Anthracen aufgestellten Konstitutionsformel und aus der Betrachtung, welche der eine von uns über die Additionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe gegeben hat. Während das Toluylen die Konstitution:



besitzt, bleiben im Anthracenbhydrür die drei Benzolringe bestehen, indem nur eine doppelte Bindung in eine einfache übergeht. — Auch das Anthracentetrahydrür ist mit den beiden gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, dem Ditolyl und Dibenzyl nur isomer. Das Tetrahydrür zersetzt sich in der Rotglut zu Anthracen und Wasserstoff.

Berthelot ist in seiner Arbeit über die Reduktion durch Jodwasserstoff, in welcher er auch Anthracen der Einwirkung dieses Reagens aussetzte, zu von den unseren gänzlich abweichenden Resultaten gelangt. Indem er 100 Tle. HJ anwandte und die Temperatur auf 280° steigerte, will er die gesättigten Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ und C_7H_{16} , sowie kleine Mengen von Ditolyl $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ erhalten haben. Er schließt ferner theoretisch, daß sich bei gemäßigter Einwirkung ein Anthracendihydür bilde, welches mit dem Stilben identisch sei. Daß bei jener Arbeit Berthelots theoretische Spekulationen die Untersuchung der Tatsachen vernachlässigen machten, beweist außer unseren oben mitgeteilten Resultaten auch der Umstand, daß Berthelot angibt durch Einwirkung desselben Reagens auf Alizarin, welchem man damals die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$ beilegte, die Reduktionsprodukte des Naphtalins erhalten zu haben.

Die Leichtigkeit der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure bei gemäßigten Temperaturen auf Anthracen zeigt, zusammengehalten mit der von Baeyer studierten Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzol und Naphtalin,¹⁾ deutlich eine in der Leichtigkeit der Hydrierung ansteigende Reihe, welche Benzol, Naphtalin und Anthracen bilden.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 128 [1868].

27.

Über künstliche Bildung von Alizarin

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2. 14. [1869].)

Vor fast einem Jahre teilten wir der Chemischen Gesellschaft die ersten Resultate einer Untersuchung mit, die wir unternommen hatten, um die Konstitution des Alizarins aufzuklären. Wir fanden damals, daß das Alizarin ein Derivat des Anthracens ist. Die Frage nach der Zusammensetzung dieses Farbstoffes war dadurch entschieden und wir in den Stand gesetzt, auf Grund theoretischer Betrachtungen eine rationelle Formel für denselben aufzustellen. Gleichzeitig war damit der erste Schritt getan, um zur künstlichen Darstellung des Alizarins zu gelangen.

Jetzt ist es uns geglückt, dieses zweite Problem zu lösen; wir haben aus dem Anthracen künstlich Alizarin dargestellt. Die Eigenschaften des von uns gewonnenen Produkts, sowie die Farben, die wir mit demselben auf gebeizter Baumwolle erhielten, beweisen vollkommen die Identität des künstlichen Alizarins mit dem aus der Krappwurzel. Wir legen Proben des sublimierten künstlichen Farbstoffs, sowie Muster damit gefärbten Kattuns der Gesellschaft vor. — Die Methoden, die zu obigem Resultate geführt haben, und die wir später beschreiben werden, bestätigen die Richtigkeit der von uns früher für Alizarin aufgestellten rationellen Formel.

Von welcher Wichtigkeit unsere Entdeckung für die Krappindustrie sein wird, wenn es gelingt dieselbe technisch verwendbar zu machen, brauchen wir nicht ausführlich hervorzuheben. Der enorme Verbrauch von Krapp in der Kattundruckerei, die großen Strecken fruchtbaren Bodens, die zu dessen Anbau nötig sind, sprechen hinreichend klar für die Bedeutung, welche ein neuer Industriezweig erlangen würde, der auf der künstlichen Darstellung des Alizarins aus einem Bestandteil des Steinkohlenteeröls beruht.

28.

Über künstliches Alizarin

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2. 332—334. [1869].)

Nachdem der Inhalt unseres französischen Patents in die Öffentlichkeit gedrungen ist, glauben wir nicht mehr zögern zu dürfen, der Chemischen Gesellschaft unser Verfahren, Alizarin aus Anthracen zu gewinnen, mitzuteilen und dadurch unsere kurze Notiz vom 11. Januar d. J. zu ergänzen. Wir werden dasselbe im folgenden nur in allgemeinen Zügen darlegen, indem wir die experimentellen Details und die Analysen für eine in Kürze erscheinende ausführliche Abhandlung über Anthracen und Alizarin reservieren.

Durch die Reduktion des Alizarins zu Anthracen und die theoretische Ansicht, daß das erstere eine Chinonsäure, wie Chloranilsäure und Chlornaphtalinsäure sei, hatte die Aufgabe, Alizarin künstlich darzustellen, eine ganz bestimmte Form erhalten und konnte mit größerer Aussicht auf Erfolg als früher in Angriff genommen werden. Wie ein Blick auf folgende Formeln



zeigt, handelte es sich darum, in das Anthracen an Stelle zweier Wasserstoffatome die für die Chinone charakteristische Gruppe $(O_2)''$ einzuführen und noch zwei andere Atome Wasserstoff durch zwei Hydroxyle zu ersetzen. Anderson hat durch Oxydation mit Salpetersäure aus Anthracen eine von ihm Oxanthracen genannte Verbindung erhalten, die unserer Ansicht nach, wie schon früher mitgeteilt, als das Chinon des Anthracens (Anthrachinon) $C_{14}H_8(O_2)''$ anzusehen ist. Dasselbe entsteht auch durch andere Oxydationsmittel, wie chromsaures Kali und Schwefelsäure oder Essigsäure. Wir suchten nun in dieses Anthrachinon 2 Atome Chlor oder Brom einzuführen, um so zu den beiden noch fehlenden Hydroxylgruppen zu ge-

langen. Chlor wirkt nur sehr schwierig auf dasselbe ein; durch Brom aber gelingt die Substitution beim Erwärmen auf 100°. Erhitzt man Anthrachinon mit 4 Atomen Brom in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbade, so verwandelt es sich in Bibromanthrachinon, während gleichzeitig Bromwasserstoff frei wird, der beim Öffnen der Röhre entweicht.

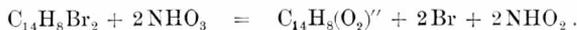


Das Bibromanthrachinon, welches durch Umkrystallisieren aus Benzol oder durch Sublimation in hellgelben Nadeln erhalten wird, zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus. Beim Erhitzen mit ganz konzentrierter Kalilauge tritt erst bei ungefähr 170° Einwirkung ein, wobei die Masse eine dunkelblaue Farbe annimmt. Dieselbe löst sich alsdann in Wasser mit der bekannten schönen violetten Färbung des alizarinsäuren Kalis. Auf Zusatz einer Säure wird aus dieser Lösung das Alizarin in rotbraunen Flocken gefällt. Folgende Gleichung veranschaulicht die Entstehung des Kalisalzes von Alizarin aus Bibromanthrachinon.



Nachdem es uns gelungen war nach der oben beschriebenen Methode Bibromanthrachinon zu erhalten und in Alizarin überzuführen, fanden wir noch einen zweiten Weg, das erstere darzustellen.

Wie wir schon früher mitgeteilt haben, wird Bibromanthracen durch Erhitzen mit Salpetersäure nach folgender Gleichung in Anthrachinon verwandelt



Wir vermuteten daher, daß man aus dem Tetrabromanthracen auf dieselbe Weise Bibromanthrachinon erhalten würde. Als Tetrabromanthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_4$, muß die von Anderson als $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_4$ beschriebene Verbindung angesehen werden, wie auf das bestimmteste aus unseren Analysen hervorgeht. Man erhält dasselbe auf einem indirekten Weg aus Anthracen, indem man zuerst nach Andersons Angaben Brom in Dampfform und in der Kälte auf Anthracen ein-

wirken läßt, bis kein Brom mehr aufgenommen wird. Es wird hierbei Bibromanthracentetrabromid $C_{14}H_8Br_2$, Br_4 und nicht Anthracenhexabromid $C_{14}H_{10}Br_6$, wie Anderson annahm, erhalten



Diese Verbindung, die durch gleichzeitige Substitution und Addition entsteht, wird durch alkoholische Kalilauge auf den Anthracentypus zurückgeführt, indem Tetrabromanthracen gebildet wird



Durch Oxydation mit Salpetersäure wird, wie wir vermuteten, dieses Tetrabromanthracen in Bibromanthrachinon verwandelt, welches, wie das aus dem Anthrachinon dargestellte, durch Erhitzen mit Kali in Alizarin übergeht



Wir haben dieselbe Reaktion auch mit Chlor verwirklicht, indem wir letzteres bei 150^0 auf Anthracen einwirken ließen und die gebildete Verbindung mit alkoholischer Kalilauge behandelten. Wir bekamen so Tetrachloranthracen, aus dem mit Salpetersäure zuerst Bichloranthrachinon und dann aus diesem durch Erhitzen mit Kali Alizarin erhalten wurde. Im allgemeinen verliefen aber die Reaktionen mit Chlor weniger gut als mit Brom.

Schon in unserer ersten Notiz haben wir darauf hingewiesen, daß wir keine Verschiedenheiten zwischen natürlichem und künstlichem Alizarin aufgefunden haben, daß die so sehr charakteristischen Färbungen, die durch beide auf mit Tonerde und Eisen gebeizter Baumwolle entstehen, vollkommen identisch sind. Wir glauben es daher mit ein und demselben chemischen Individuum und nicht mit isomeren Verbindungen zu tun zu haben, von denen eine außerordentlich große Zahl denkbar ist, und wovon in der Chrysophansäure, wie wir nachgewiesen, schon ein Beispiel vorliegt.

Zum Schluß wollen wir noch darauf hinweisen, daß unsere Darstellung des Alizarins das erste Beispiel der künstlichen Bildung eines im Pflanzenreich vorkommenden Farbstoffs ist.

29.

Über Anthracen und Alizarin

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ann. Chem. Suppl. VII. 257—322. [1870].)

Im Anfange des Jahres 1868 theilten wir als erstes Ergebnis einer Untersuchung über die Farbstoffe des Krapps die Tatsache mit, daß aus Alizarin durch Reduktion mit Zinkstaub nach der Baeyerschen Methode Anthracen entsteht. Durch dieses Resultat erhielt die Frage nach der richtigen Formel des Alizarins ihre definitive Beantwortung. Ferner war hierdurch der Weg gebahnt, um, gestützt auf die Untersuchungen des einen von uns über die Chinongruppe und über Naphtalin, die Konstitution des Alizarins und des Anthracens mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Wir haben deshalb diese beiden Verbindungen und einige verwandte Farbstoffe gleichzeitig experimentell weiter verfolgt und theilen in dieser Abhandlung die zum Abschluß gekommenen Resultate mit, wobei wir folgende Einteilung zugrunde legen.

- I. Anthracen.
- II. Anthracenhydrüre.
- III. Bromderivate des Anthracens.
- IV. Chlorderivate des Anthracens.
- V. Anthrachinon und substituierte Anthrachinone.
- VI. Alizarin.
- VII. Purpurin.
- VIII. Pseudopurpurin.
- IX. Chrysophansäure und Chrysaminsäure.
- X. Konstitution des Anthracens und seiner Derivate.

I. Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Von Dumas und Laurent¹⁾ wurde zuerst im Jahre 1832 ein Kohlenwasserstoff beschrieben, den sie aus den hochsiedenden Theilen des Steinkohlenteeröls isoliert hatten. Sie

¹⁾ Ann. chim. phys. (2) 50. 187 [1832].

gelangten für denselben zur Formel $C_{15}H_{12}$, und da diese $1\frac{1}{2}$ mal so groß ist als diejenige des Naphtalins, so nannten sie ihren Kohlenwasserstoff *Paranaphtalin*. Laurent¹⁾, der in drei später erschienenen Abhandlungen weitere Untersuchungen über diesen Körper mitteilte und einige Derivate beschrieb, führte den Namen Anthracen statt Paranaphtalin ein. Hierzu wurde er durch die Ansicht veranlaßt, daß im Steinkohlenteeröl eine größere Anzahl dem Naphtalin polymerer Kohlenwasserstoffe enthalten sei, denen daher allen die gemeinschaftliche Bezeichnung Paranaphtalin zukommen würde. Auch erschien ihm der Name Anthracen geeigneter, um gemäß seiner Nomenklatur die Namen der Derivate, wie z. B. Anthracenuse, zu bilden. Erst im Jahre 1857 wurde hierauf unsere Kenntnis über diesen Körper durch Fritzsche²⁾ erweitert. Derselbe beschrieb einen aus dem Teer stammenden hochsiedenden festen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$. Er machte darauf aufmerksam, daß dieser Körper in vielen Beziehungen Ähnlichkeit mit dem Anthracen Laurents habe, doch in anderen wesentlich abweiche. Dumas und Laurent hatten den Schmelzpunkt bei 180° beobachtet. Fritzsche fand ihn dagegen bei 210° . Letzterer erhielt bei der Analyse Zahlen, die genau der Formel $C_{14}H_{10}$ entsprechen, welche auch durch die Zusammensetzung der von ihm entdeckten Pikrinsäureverbindung, $C_{14}H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3OH$, bestätigt wurde. Dumas und Laurent hatten bedeutend weniger Kohlenstoff bei der Verbrennung gefunden. Fritzsche ließ es daher noch unentschieden, ob die von ihm untersuchte Verbindung mit Laurents Anthracen identisch sei oder nicht, und gab dem von ihm beschriebenen Kohlenwasserstoff keinen Namen. Kurz darauf machte Anderson³⁾ die festen Bestandteile der hochsiedenden Teile des Teers zum Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung, die er 1862 veröffentlichte. Er beschrieb unter dem Namen Anthracen einen Kohlenwasserstoff von derselben Formel wie der von Fritzsche und stellte eine Reihe interessanter Derivate desselben dar. Obwohl viele von seinen

1) Ann. chim. phys. (2) **60**. 220 [1835]; **66**. 148 [1837]; **72**. 415 [1839].

2) Petersb. Akad. Ber. **1857**; Journ. f. prakt. Chem. **73**. 282 [1857].

3) Trans. of the Royal Society of Edinburgh **1862**. 681; Ann. Chem. **122**. 294 [1862].

Beobachtungen wesentlich von Laurents Angaben abweichen, so behielt er doch den von diesem Chemiker gegebenen Namen bei. Auch sprach er sich gleichzeitig für Identität seines Anthracens mit dem von Fritzsche beschriebenen Kohlenwasserstoffe aus. Limpricht¹⁾ entdeckte dann (1866) die synthetische Bildung desselben Körpers beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180°. In demselben Jahre teilte Berthelot²⁾ mit, daß das Anthracen durch Einwirkung von Hitze aus verschiedenen einfacheren Kohlenwasserstoffen entsteht. Er fand, daß Toluol für sich allein oder ein Gemenge von Styrol und Benzol oder von Benzol und Äthylen beim Durchleiten durch glühende Röhren Anthracen liefern. Er machte gleichzeitig Mitteilung über Gewinnung von Anthracen aus Teer und fand Andersons Angaben bestätigt. Fritzsche³⁾ kam ein Jahr später (1867) auf den früher von ihm beschriebenen Kohlenwasserstoff zurück und teilte Beobachtungen über Reinigung und physikalische Eigenschaften desselben, sowie über ein als Reagens wichtiges Derivat mit. Er bestritt aber Anderson und Berthelot gegenüber die Identität desselben mit Anthracen. Im Februar 1868⁴⁾ fanden wir, daß aus dem Alizarin durch Reduktion ein Kohlenwasserstoff erhalten werden kann, der dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie Andersons Anthracen hat. Seit jener Zeit⁵⁾ haben wir in vorläufigen Notizen neue Beobachtungen über denselben, die wir im folgenden ausführlich mitteilen, veröffentlicht. Gleichzeitig sind neue Abhandlungen von Berthelot⁶⁾ und Fritzsche⁷⁾ erschienen, welche ihre früheren Publikationen vervollständigen.

Während Berthelot, Limpricht und wir den von Anderson unter dem Namen Anthracen beschriebenen Kohlenwasserstoff als ein chemisches Individuum ansehen, betrachtet ihn Fritzsche als ein Gemenge zweier Körper, die er Photen und Phosen

¹⁾ Ann. Chem. **139**. 308 [1866].

²⁾ Bull. soc. chim. (2) **6**. 272 [1866]; **7**. 275 [1867]; **8**. 231 [1867].

³⁾ Petersb. Akad. Ber. **1867**; Zeitschr. f. Chem. **1867**. 289.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1**. 49 [1868].

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1**. 104. 186 [1868]; **2**. 14. 332 [1869].

Dieses Buch, Abh. **25**. S. 235; Abh. **26**. S. 238 und Abh. **27**. S. 242.

⁶⁾ Bull. soc. chim. **9**. 295 [1869].

⁷⁾ Petersb. Akad. Ber. **1868**. **1869**; Zeitschr. f. Chem. **1869**. 115. 387.

nennt. Andersons Anthracen und Fritzsches Photen weichen aber in ihren Eigenschaften kaum voneinander ab. Der Schmelzpunkt ist derselbe (213° Anderson, 210° Fritzsche); die Angaben über Löslichkeit und Verhalten gegen Reagentien zeigen keine Verschiedenheiten. Die Abweichungen, welche in Bezug auf Größe der Krystalle und Fluorescenz vorhanden sind, sprechen nur dafür, daß es Fritzsche gelungen ist, das Anthracen vollkommen von den Spuren fremder Beimengungen zu reinigen, die dem Andersonschen Anthracen noch anhafteten. Daß dieses aber ein bestimmtes chemisches Individuum ist, geht mit Sicherheit aus den sowohl von Anderson wie von uns dargestellten Derivaten hervor, die alle als scharf bestimmte chemische Verbindungen auftreten. Doch soll hierdurch keineswegs bestritten werden, daß im Teer neben dem Anthracen noch andere hochsiedende feste Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Wir können vielmehr das Vorkommen von Verbindungen, wie sie Berthelot als Acenaphten und Fluoren beschrieben hat, bestätigen.

Ein mit diesen Substanzen gemengtes Anthracen haben Dumas und Laurent unter Händen gehabt. Daß der von diesen Chemikern beschriebene Körper in dieser Weise aufzufassen und nicht als Methylanthracen anzusehen ist, wie es Berthelot tut, dafür sprechen folgende Gründe. Dumas und Laurent haben ihr Paranaphtalin aus den hochsiedenden Teilen des Teers gewonnen, wie Anderson den von ihm untersuchten Kohlenwasserstoff. Ihre Beschreibung stimmt vollkommen auf ein unreines Anthracen. Die von denselben veröffentlichten Analysen haben meist zu wenig Wasserstoff für Methylanthracen ergeben. Der Kohlenstoffgehalt ist sowohl für Methylanthracen wie für Anthracen zu gering gefunden worden, und er verdient deshalb wenig Zutrauen, weil die Summe der Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente erheblich unter der Zahl 100 bleibt.

	Berechnet für		Dumas und Laurent
	$C_{15}H_{12}$	$C_{14}H_{10}$	Mittel ¹⁾
C	93,75	94,38	92,22
H	6,25	5,62	6,05

¹⁾ Mit Berücksichtigung des richtigen Atomgewichtes des Kohlenstoffs umgerechnet.

Die von Dumas beobachtete Dampfdichte¹⁾ 6,74 ($C_{14}H_{10}$, verlangt 6,17 und $C_{15}H_{12}$ 6,65) kann keinen Beweis liefern, da die angewandte Substanz der Beschreibung nach nicht den Charakter der Reinheit besaß. Am bestimmtesten beweist aber Laurents Anthracenuse, daß unsere Anschauung richtig ist. Diese Verbindung ist mit Andersons Oxanthracen oder Anthrachinon, wie wir es nennen, identisch, wie es schon Kraut in Gmelins Handbuch angenommen hat. Die älteren Analysen Laurents stimmen ganz scharf auf die Formel $C_{14}H_8O_2$ und sehr schlecht auf seine eigene $C_{15}H_8O_2$. Auch die Eigenschaften dieses für Anthracen sehr charakteristischen Oxydationsprodukts lassen keinen Zweifel, daß Laurent das Anthrachinon in reinem Zustand erhalten hat, und die Substanz, aus der er es erhielt, der Hauptmenge nach aus Anthracen bestand.

In dieser Abhandlung ist daher der Name Anthracen für den Kohlenwasserstoff beibehalten, den ihm Anderson zuerteilt hat. Mit demselben ist der von Fritzsche als Photen bezeichnete Kohlenwasserstoff identisch. Das Phosen haben wir bei unseren Untersuchungen nicht erhalten; wir können daher aus eigener Erfahrung kein Urteil über dasselbe abgeben. Da bisher keine Analysen desselben vorliegen, so läßt es sich auch nicht entscheiden, ob es zum Anthracen in irgend einer Beziehung steht oder nicht.

Darstellung und Eigenschaften des Anthracens.

Anderson und Berthelot²⁾ haben ausführlich mitgeteilt, wie man das Anthracen aus den hochsiedenden Teilen des Teers durch wiederholte Destillation, Auspressen, Umkrystallisieren aus Benzol und Sublimation rein erhält. Es genügt hier, auf diese Abhandlungen zu verweisen, da in Zukunft der Chemiker sich diese außerordentlich mühsame Arbeit wird ersparen können. Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß das Anthracen bald in ziemlicher Reinheit als Handelsware auftreten wird. Im Falle der so zu erhaltende feste, von öligen

¹⁾ Troost erhielt kürzlich die Zahl 6,3 für die Dichte des Anthracendampfes; Fritzsche, Petersb. Akad. Ber. 1868.

²⁾ Bull. soc. chim. S. 231 [1867].

Beimengungen befreite Kohlenwasserstoff noch nicht den richtigen Schmelzpunkt $210-213^{\circ}$ besitzt, muß man ihn aus Benzol oder Ligroin umkrystallisieren, bis er bei dieser Temperatur schmilzt. Man erhält so das Anthracen in Krystallen, denen gewöhnlich eine hellgelbe Färbung außerordentlich fest anhängt und welche durch Umkrystallisieren allein nicht vollkommen weiß zu bekommen sind. Nach zwei Methoden kann man aber die gelbe Farbe entfernen. Erstens durch Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur und nachheriges Waschen mit Äther, welcher die noch anhaftende gelbliche Substanz löst, oder nach Fritzsches Angabe durch Bleichen einer Lösung von Anthracen in heißem Benzol durch direktes Sonnenlicht. In letzterem Falle scheidet sich beim Erkalten das Anthracen in farblosen Krystallen aus, welche die prachtvolle, von Fritzsche beschriebene blaue Fluorescenz besitzen. Diese Methode hat aber den Übelstand, daß das Anthracen leicht etwas Paraaanthracen beigemengt enthält.

Die Angaben von Anderson und Fritzsche über die Eigenschaften des Anthracens haben wir vollkommen bestätigt gefunden. Man erhält das Anthracen je nach dem Grade der Reinheit in kleineren oder größeren Tafeln, die dem monoklinischen System angehören. Wenn sie vollkommen weiß sind, so besitzen sie eine schöne blaue Fluorescenz. Solange sie jedoch durch Chrysogen nur im geringsten gelb gefärbt sind, tritt diese Erscheinung nicht auf. In Alkohol und Äther ist Anthracen schwer löslich; Benzol löst es siedend ziemlich reichlich, kalt weniger. In Ligroin ist es weniger löslich wie in Benzol. Das Anthracen schmilzt bei 213° und destilliert etwas höher wie 360° . Schon unterhalb des Schmelzpunktes beginnt es in Blättchen zu sublimieren. Mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt liefert es die charakteristischen roten Nadeln, mit einer Lösung von Binitroanthrachinon in Benzol übergossen violette Tafeln.

Das Verhalten gegen Reduktionsmittel, Brom, Chlor und oxydierende Substanzen ist weiter unten ausführlich beschrieben. Auffallend ist, daß weder durch Salpetersäure allein noch durch Salpetersäure und Schwefelsäure einfache Nitroderivate des Anthracens entstehen. Es bilden sich immer neben Antrachinon nur Nitrosubstitutionsprodukte von diesem, wie z. B.

das Binitroanthrachinon (Reaktiv oder Oxybinitrophenon von Fritzsche).

Die merkwürdige Umwandlung, die das Anthracen nach Fritzsche erleidet, wenn eine kalt gesättigte Lösung desselben in Benzol dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, haben wir auch beobachtet. Es schieden sich sehr bald Tafeln von *Para-anthracen*¹⁾ aus, welches in Benzol, Äther und Alkohol sehr schwer löslich ist. Beim Schmelzen, welches erst bei 244° eintritt, verwandelt es sich wieder in Anthracen. Gewöhnliche rohe Salpetersäure wirkt beim Kochen nicht ein, ebensowenig in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom. Auch bei 100° wird es durch Brom noch nicht verändert. Es unterscheidet sich also das Paraanthracen vom Anthracen, wie schon Fritzsche hervorhob, durch seine große Beständigkeit.

II. Hydrüre des Anthracens.

1. *Anthracenbihydrür*, C₁₄H₁₂.

Aus Anthracen kann man mit Leichtigkeit durch Reduktion einen Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₂ darstellen, der sich in seinem Verhalten den aromatischen Additionsprodukten anschließt und dem wir daher den Namen Anthracenbihydrür geben. Derselbe bildet sich sowohl bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Anthracen, als bei der Reduktion desselben durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. Letzteres eignet sich am bequemsten zur Darstellung des Anthracenbihydrürs. Durch Behandeln von Anthracen, welches in Alkohol gelöst ist, mit Zinkstaub und Kalilauge oder mit Zinn und Salzsäure wird zu demselben kein Wasserstoff addiert.

Darstellung mittels Natriumamalgam. — Anthracen wird mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung so lange behandelt, bis eine herausgenommene Probe den richtigen Schmelzpunkt, 106°, zeigt, oder, mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt, keine rote Färbung mehr gibt. Bei größeren Mengen ist es nicht nötig, so viel Alkohol zuzusetzen, als zum Lösen des Anthracens erforderlich ist. Dieses wird nach und nach gelöst, indem es sich in Anthracenbihydrür verwandelt, welches

¹⁾ Fritzsche nennt es jetzt Paraphoten.

in Alkohol viel löslicher ist. Wir verfahren so, daß wir Anthracen mit ungefähr der zehnfachen Menge Alkohol (95 %) in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erwärmen und nach und nach Stücke von Natriumamalgam eintragen. Es ist zweckmäßig, von Zeit zu Zeit durch eine Säure die Flüssigkeit zu neutralisieren, da die Reduktion in stark alkalischer Lösung sehr langsam vorangeht. Bis zur vollständigen Reduktion des Anthracens war je nach der angewandten Menge ein 12—24stündiges Erwärmen nötig. Der größte Teil des Anthracenbihydrürs krystallisiert beim Erkalten der alkoholischen Lösung aus; das in Lösung Gebliebene wird durch Abdestillieren des Alkohols und Waschen mit Wasser gewonnen. In der Regel besaß das so erhaltene Produkt sofort den Schmelzpunkt 106°; eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol war nur selten nötig.

Darstellung mittels Jodwasserstoff. — Anthracen wird mit $\frac{1}{4}$ Gewichtsteil amorphen Phosphors und etwa fünf Gewichtsteilen Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) in einer zugeschmolzenen Röhre während 10—12 Stunden auf 160—170° erwärmt. Fast die ganze Menge des Phosphors ist verschwunden und das Anthracen hat sich in einen Kohlenwasserstoff verwandelt, der beim Erkalten erstarrt. Beim Öffnen der Röhre entweicht etwas Phosphorwasserstoffgas, welches nur in geringer Menge entsteht, wenn man nicht höher als angegeben erhitzt. Durch Waschen mit Wasser wird der entstandene Kohlenwasserstoff von der anhängenden Jodwasserstoffsäure befreit, dann in Alkohol gelöst und von dem überschüssigen Phosphor durch Filtration getrennt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Destillation erhält man ihn leicht rein.

0,2134 g gaben 0,7308 CO₂ und 0,1267 H₂O. 0,2044 g gaben 0,6987 CO₂ und 0,1233 H₂O. 0,2054 g gaben 0,7011 CO₂ und 0,1271 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂	Gefunden		
C	93,33	93,25	93,10	93,38
H	6,67	6,70	6,86	6,67

Eigenschaften. Das Anthracenbihydrür krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in farblosen Tafeln, die häufig dem Naphtalin ähnlich sehen. Hrn. Dr. Groth verdanken wir folgende Bestimmungen der Krystallform.

Die Krystalle sind kleine monoklinische Tafeln nach der Basis $c = OP$, begrenzt durch das Prisma $p = \infty P$ und ein hinteres Hemidoma $x = -P\infty$, nach welchem die Krystalle spalten. Da die Krystallfläche x stets völlig matt war, wurde seine Neigung an gespaltenen Flächen gemessen, die nur angenäherte Messungen ergaben.

$$\begin{array}{rcl} p:p \text{ (vorn)} & = & 82^\circ 20' \text{ ungef.} \\ p:c & = & 105^\circ 20' \text{ ,,} \\ x:c & = & 108^\circ 30' \text{ ,,} \end{array}$$

Die Form ist demnach nicht unerheblich verschieden von der des Anthracens.

Beim Erwärmen schmilzt das Anthracenbihydrür bei 106° und beginnt ungefähr bei derselben Temperatur in farblosen glänzenden Nadeln zu sublimieren. Bei 305° (unkorrigiert) destilliert es unzersetzt. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch, der besonders beim Erwärmen intensiv auftritt. In Wasser ist es unlöslich; von Alkohol, Äther und Benzol wird es sehr reichlich gelöst. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich sehr leicht und geht auch schon mit den Dämpfen von Alkohol über. Der feste Kohlenwasserstoff fluoresciert nicht, seine Lösungen aber besitzen eine blaue Fluorescenz. Mit Pikrinsäure in Benzol oder Alkohol erwärmt, gibt der Kohlenwasserstoff keine rote Färbung; auch konnten wir keine Verbindung, die der des Anthracens mit Pikrinsäure entspricht, erhalten.

Vergleicht man die Eigenschaften des Anthracens und die des Anthracenbihydrürs, so fällt besonders der große Unterschied in Bezug auf Schmelzpunkt, Siedepunkt und Löslichkeit auf.

Verhalten des Anthracenbihydrürs gegen Hitze. — Wie schon angeführt, läßt sich das Anthracenbihydrür ohne Zersetzung destillieren; leitet man es aber durch eine schwach rotglühende Röhre, so zerfällt es ganz glatt in Anthracen und Wasserstoff. Anthracenbihydrür wurde in das geschlossene Ende einer Verbrennungsröhre gebracht, deren mittlerer, etwa 1 Fuß langer Teil mit Glasstücken angefüllt wurde, während vorn ein Stück von $\frac{1}{2}$ — 1 Fuß Länge leer blieb. Der mit Glasstücken angefüllte Teil wurde zuerst bis zur schwachen Rotglut erwärmt und darauf das Anthracenbihydrür langsam überdestilliert. In dem vorderen, kalt gehaltenen Teile der Röhre setzten sich

sofort Blättchen eines hochschmelzenden Kohlenwasserstoffs ab, während ein brennbares Gas entwich, das alle Eigenschaften des Wasserstoffs besaß. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 207° , und es genügte ein einmaliges Umkrystallisieren, um den Schmelzpunkt bis 213° zu erhöhen. Sie zeigten in jeder Beziehung die Eigenschaften des Anthracens.

0,2112 g gaben 0,7322 CO_2 und 0,1132 H_2O .

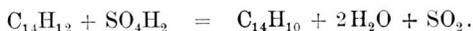
	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Gefunden
C	94,4	94,5
H	5,6	5,9

Das Anthracenbihydrür spaltet sich also bei schwacher Rotglühhitze genau so, wie nach Berthelots Beobachtung das Naphtalinbihydrür:



Verhalten des Anthracenbihydrürs gegen Schwefelsäure. — Erwärmt man Anthracenbihydrür mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° , so löst es sich, während reichliche Mengen von schwefliger Säure entweichen. Nach kurzem Erhitzen fällt auf Wasserzusatz ein Kohlenwasserstoff aus, der, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften vollkommen mit Anthracen übereinstimmt. Außer Anthracen bilden sich noch sekundär aus diesem Sulfo-säuren des Anthracens.

Auf das Anthracenbihydrür wirkt mithin die Schwefelsäure als Oxydationsmittel, welches dasselbe in Anthracen zurückverwandelt:



Einwirkung von Brom auf Anthracenbihydrür. — 1 Mol. Brom wurde langsam zu 1 Mol. Anthracenbihydrür, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst war, zugetropft. Sofort entwichen reichliche Mengen von Bromwasserstoff und nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine Krystallmasse, die durch Alkohol sich in eine in diesem Lösungsmittel leicht lösliche und eine fast unlösliche Substanz trennen ließ. Die erstere war unverändertes Anthracenbihydrür vom Schmelzpunkt 106° ; die letztere Bibromanthracen, welches bei 219 bis 220° schmolz. Anthracen war bei dieser Reaktion nicht entstanden. In derselben Weise verlief die Einwirkung von 2 Mol.

Brom auf 1 Mol. Anthracenbihydrür, nur wurde mehr Bibromanthracen erhalten. Am reichlichsten bildete sich aber dieses bei Anwendung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Bihydrür. Das so entstandene Bibromanthracen stimmte in jeder Beziehung mit dem unten beschriebenen, direkt aus Anthracen stammenden überein. Auch die Analyse beweist, daß sich bei der beschriebenen Reaktion kein Substitutionsprodukt des Anthracenbihydrürs, sondern eine Verbindung vom Anthracentypus gebildet hat.

0,2046 g gaben 0,3746 CO₂ und 0,0478 H₂O. 0,1787 g gaben 0,1938 AgBr und 0,0037 Ag.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ Br ₂	Gefunden
C	50,00	49,95
H	2,38	2,58
Br	47,62	47,43

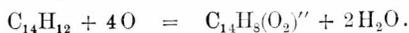
Aus den oben mitgeteilten Versuchen, welche zeigen, daß die Einwirkung von Brom auf Anthracenbihydrür am vollständigsten verläuft, wenn 3 Mol. Brom auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs einwirken, ist die Bildung von Bibromanthracen leicht verständlich.

2 Atome Wasserstoff werden durch 2 Atome Brom fortgenommen und gleichzeitig werden 2 andere Atome Wasserstoff durch Brom substituiert:



Oxydation des Anthracenbihydrürs. — Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird Anthracenbihydrür sehr leicht oxydiert und in das charakteristische Oxydationsprodukt des Anthracens, in Anthrachinon übergeführt. Dieses stimmt in jeder Beziehung mit dem später zu beschreibenden überein, sublimiert genau in denselben gelben Nadeln und schmilzt bei 275°. Erwärmt man Anthracenbihydrür mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man neben Anthrachinon noch nitrierte Produkte. Unter diesen ließ sich das Binitroanthrachinon (Reaktiv von Fritzsche) durch die charakteristische Verbindung, die es mit Anthracen bildet, nachweisen.

Zu der Oxydation des Anthracenbihydrürs sind 4 Atome Sauerstoff nötig, welche die oxydierende Substanz, die Chromsäure oder die Salpetersäure, liefert:



1 Atom Sauerstoff bewirkt die Wegnahme der beiden addierten Wasserstoffatome und die drei anderen die Überführung in Anthrachinon durch Substitution zweier Atome Wasserstoff durch die Gruppe $(O_2)'$.

Verhalten des Anthracenbiihydrürs gegen Reduktionsmittel. — Durch Natriumamalgam läßt sich Anthracenbiihydrür in alkoholischer Lösung nicht weiter reduzieren. Selbst nach tagelang fortgesetzter Einwirkung hatten sich höchstens Spuren einer wasserstoffreicheren Verbindung gebildet, wodurch der Schmelzpunkt um einige Grade sank. Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) wirkt bei 160° nicht weiter reduzierend auf Anthracenbiihydrür, bei 200 — 220° verwandelt sie aber dasselbe in Anthracenhexahydrür.

Jod in alkoholischer Lösung verändert beim Kochen das Anthracenbiihydrür nicht.

Konstitution des Anthracenbiihydrürs. — Überblickt man das Verhalten des beschriebenen Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{12}$, so ist die vollkommene Übereinstimmung mit dem Verhalten der sogenannten Additionsprodukte der aromatischen Reihe¹⁾ nicht zu verkennen. Bei allen Reaktionen des Anthracenbiihydrürs tritt die charakteristische Erscheinung auf, daß sich immer Verbindungen bilden, die dem wasserstoffärmeren Anthracentypus angehören, was sich den Beobachtungen über Hydrophthalsäure, Hydromellithsäure und Chinasäure anreihet, aus denen bisher nur Substitutionsprodukte des Benzols, aber keine einem wasserstoffreicheren Typus angehörenden Substanzen erhalten wurden. Wir haben daher für das erste Reduktionsprodukt des Anthracens den Namen Anthracenbiihydrür gewählt, welcher in Übereinstimmung mit der Bezeichnung Benzolhexachlorid für $C_6H_6Cl_6$ steht. Die Bildung des Anthracenbiihydrürs ist hiernach als Überführung der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome des Anthracens in die einfache und Sättigung der so frei werdenden Valenzen durch 2 Atome Wasserstoff aufzufassen. Bei der durch die Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien verursachten Entstehung von Anthracen und seiner Derivate aus dem Biihydrür

¹⁾ Graebe, Ann. Chem. **146**. 66 [1868]. Dieses Buch, Abhandl. 14. S. 148.

wird die innigere Bindung der beiden Kohlenstoffatome durch je zwei Verwandtschaftseinheiten wieder hergestellt.

Interessant für die Beurteilung des chemischen Charakters des Anthracenbihydrürs ist ein Vergleich desselben mit dem Stilben, welches dieselbe Anzahl von Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen enthält. Nach den Untersuchungen von Limpri-richt und Schwanert hat dieses die rationelle Formel $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, und es verhält sich in vielen Beziehungen wie das Äthylen. Es nimmt direkt 2 Atome Brom auf, und es entsteht das dem Äthylenbromid entsprechende Stilbenbromid, während dem Anthracenbihydrür durch Brom Wasserstoff entzogen wird. Bei der Oxydation liefert Stilben durch Spalten des Molekuls Bittermandelöl und Benzoesäure, Anthracenbihydrür dagegen wird in Anthrachinon verwandelt.

2. Anthracenhexahydrür, $C_{14}H_{16}$.

Das Anthracenhexahydrür ist das zweite Reduktionsprodukt, welches bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Anthracen gebildet wird. Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Tetrahydrürs scheint nicht zu entstehen; wenigstens konnten wir sie trotz vieler Versuche nicht erhalten. Das in einer früheren Notiz angeführte Tetrahydrür, dessen Analyse ganz gut auf die Formel $C_{14}H_{14}$ stimmte, war noch ein Gemenge, was wir erst bei genauerer Untersuchung erkannten. Es ist außerordentlich mühsam, größere Mengen Hexahydrür darzustellen, da die zugeschmolzenen Röhren infolge des entstehenden Phosphorwasserstoffs häufig explodieren. Wir haben dasselbe daher auch nicht so ausführlich untersuchen können, wie das Anthracenbihydrür.

Zur *Darstellung des Anthracenhexahydrürs* geht man am besten vom Anthracenbihydrür aus. Dieses wird mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Gewichtsteil amorphen Phosphors und etwa dem fünffachen Gewichte Jodwasserstoffsäure (127° Siedep.) in zugeschmolzenen Röhren 10—12 Stunden auf 200—220° erhitzt. Das Öffnen der Röhre muß mit Vorsicht geschehen, da sich immer viel Phosphorwasserstoff bildet. Den erhaltenen Kohlenwasserstoff wäscht man mit Wasser zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure, löst ihn in Alkohol und filtriert von dem ungelöst gebliebenen Phosphor ab. Die nach dem Abdampfen des Alkohols

erhaltene Masse preßt man zwischen Fließpapier aus, um das feste Anthracenhexahydriir von einem meist in geringer Menge entstehenden flüssigen Körper zu trennen. Man unterwirft sie dann der Destillation und fängt das bei 290° Siedende für sich auf. Man erhält so einen bei 63° schmelzenden Kohlenwasserstoff, dessen Analyse zur Formel $C_{14}H_{16}$ führt.

0,2206 g gaben 0,7368 CO_2 und 0,1765 H_2O . 0,2086 g gaben 0,6920 CO_2 und 0,1692 H_2O .

	Berechnet für $C_{14}H_{16}$	Gefunden	
C	91,29	91,09	90,47
H	8,71	8,88	8,96

In den physikalischen Eigenschaften zeigt das Anthracenhexahydriir die größte Ähnlichkeit mit dem Anthracenbihydriir. Es krystallisiert aus seinen Lösungsmitteln in Blättchen, und ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich.

Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre zerfällt es in Anthracen und freien Wasserstoff. Gegen Salpetersäure ist es viel beständiger als Anthracenbihydriir.

Das Anthracenhexahydriir bildet sich aus dem Anthracen durch die Überführung der doppelten Bindung dreier Paare von Kohlenstoffatomen in die einfache und durch die hierdurch ermöglichte Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff.

III. Bromderivate des Anthracens.

Anderson hat die Einwirkung von Brom auf Anthracen zuerst studiert und zwei Verbindungen, denen er die Formel $C_{14}H_{10}Br_6$ und $C_{14}H_8Br_4$ gibt, beschrieben. Die erstere, welche er durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Anthracen erhielt, betrachtet er als ein Additionsprodukt von 6 Atomen Brom zu 1 Mol. Anthracen. Aus derselben stellte er die zweite durch alkoholische Kalilauge dar und faßte sie als Bibromanthracenbibromid auf. Berthelot, der später beobachtete, daß bei der Einwirkung von Brom auf Anthracen Bromwasserstoff auftritt, sprach die Vermutung aus, daß die beiden Bromderivate 2 Atome Wasserstoff weniger enthielten, als Anderson in seinen Formeln annimmt. Für diese Ansicht spricht auch das Verhalten der ersten Bromverbindung gegen alkoholische Kalilauge. Ein Additionsprodukt von

6 Atomen Brom müßte, wie Benzolhexachlorid, in ein Trisubstitutionsderivat übergehen, während eine 4 Atome Brom enthaltende Verbindung entsteht. Wir haben deshalb die von Anderson beschriebenen Körper noch einmal untersucht und experimentell festgestellt, daß in der Tat Andersons Formeln 2 Atome Wasserstoff zuviel enthalten. Außer diesen beiden Verbindungen haben wir noch ein Bibromanthracen und ein Tribromanthracen dargestellt. Dagegen ist es uns bisher nicht gelungen, ein Monobromanthracen zu erhalten. Aus Anthracen, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst war, entstand bei Einwirkung von genau 2 Atomen Brom auf 1 Mol. Anthracen, und selbst bei einer geringeren Brommenge, sofort Bibromanthracen, während die entsprechende Quantität Anthracen unverändert blieb. Wir haben den Versuch einigemal wiederholt und immer dasselbe Resultat erhalten. Durch Ausziehen mit Alkohol ließ sich das Anthracen von der in diesem Lösungsmittel schwer löslichen Bromverbindung trennen. Letztere besaß die weiter unten angegebenen Eigenschaften des Bibromanthracens.

0,2066 g gaben 0,2011 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_8Br_2$	Gefunden
Br	47,6	47,3

Aus der alkoholischen Lösung konnten wir durch Umkrystallisieren vollkommen bromfreies Anthracen isolieren.

1. *Bibromanthracen*, $C_{14}H_8Br_2$.

Wie schon angeführt, entsteht das Bibromanthracen bei Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen, und zwar ist es das einzige Substitutionsprodukt, welches sich unter diesen Bedingungen bildet. Auch bei Anwendung von mehr als 4 Atomen Brom auf 1 Mol. Anthracen wird keine bromreichere Verbindung erhalten.

Zur Darstellung des Bibromanthracens löst man Anthracen in Schwefelkohlenstoff auf und läßt die berechnete Menge Brom langsam zutropfen.

Sofort entweichen große Mengen von Bromwasserstoff, und die Lösung erwärmt sich. Noch bevor die ganze Menge des Broms zugegeben ist, beginnt die Ausscheidung des in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Bibromanthracens. Man erhält so

den größten Teil desselben ausgeschieden und den noch gelöst gebliebenen gewinnt man durch Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs. Durch Umkrystallisieren aus den nächst höheren Homologen des Benzols erhält man das Bibromanthracen beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung in schönen goldgelben Nadeln. In Alkohol und Äther ist es sehr schwer löslich; Benzol löst es in der Kälte wenig, reichlicher beim Erwärmen. Als Lösungsmittel sind Toluol und Xylol dem Benzol vorzuziehen. Es schmilzt bei 221° und sublimiert unzersetzt in langen gelben Nadeln.

0,2146 g gaben 0,3877 CO_2 und 0,0493 H_2O . 0,2572 g gaben 0,2878 AgBr. 0,2786 g gaben 0,3144 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$	Gefunden
C	50,00	49,27 —
H	2,38	2,56 —
Br	47,62	47,93 47,99

Verhalten des Bibromanthracens.

Alkoholische Kalilauge wirkt beim Kochen ebensowenig wie wässrige Kalilauge auf Bibromanthracen ein, dagegen zersetzt die erstere dasselbe bei $160\text{--}170^{\circ}$ in einer zugeschmolzenen Röhre. Es scheidet sich Bromkalium aus und in der Röhre befindet sich zum Teil gelöst, zum Teil ungelöst ein Kohlenwasserstoff, der sich sofort durch seine Eigenschaften als Anthracen zu erkennen gibt. Eine Analyse lieferte mit der Formel dieses Kohlenwasserstoffs gut stimmende Zahlen und eine qualitative Probe ergab die Abwesenheit von Brom.

0,2027 g gaben 0,7026 CO_2 und 0,1035 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Gefunden
C	94,38	94,32
H	5,62	5,67

Außer Anthracen konnten wir Aldehyd und Essigsäure nachweisen, so daß vielleicht folgende Gleichung dieser Reaktion entspricht:

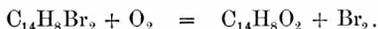


Ein ähnliches Verhalten hat Chydenius¹⁾ beobachtet; als er alkoholische Kalilauge auf Cetylenbromid $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}_2$

¹⁾ Ann. Chem. **143**. 267 [1867].

wirken ließ, erhielt er Ceten $C_{16}H_{32}$. In beiden Fällen liefert also der Alkohol die zur Ersetzung des Broms nötigen Wasserstoffatome und wird durch das freiwerdende Brom bis zu Essigsäure oxydiert.

Aus dem Bibromanthracen wird auch Anthracen gebildet, wenn man es mit gebranntem Kalk oder mit Natronkalk in einer Verbrennungsröhre glüht, und zwar entstehen hierbei ziemlich bedeutende Mengen. — Das Bibromanthracen wird durch *Oxydationsmittel*, und zwar sowohl durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure, als auch durch Eintragen von Chromsäure in eine Lösung des Bibromanthracens in Eisessig, in Antrachinon übergeführt. Man erwärmt in beiden Fällen so lange, als Brom entweicht, verdünnt mit Wasser, wäscht die ausgeschiedene Masse aus und unterwirft sie nach dem Trocknen der Sublimation. Man erhält so die charakteristischen Nadeln des Anthrachinons. Folgende Gleichung entspricht dieser Reaktion, bei welcher der Sauerstoff aus der Salpetersäure oder der Chromsäure stammt:



Durch Einwirkung von *Brom* auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Bibromanthracen entsteht keine bromreichere Verbindung. In trockenem Zustand nimmt es aber leicht bei gewöhnlicher Temperatur Brom auf und verwandelt sich in das unten beschriebene Bibromanthracentetrabromid.

Chlor wirkt unter denselben Bedingungen nicht ein.

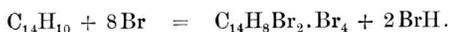
2. *Bibromanthracentetrabromid*, $C_{14}H_8Br_2, Br_4$.

Darstellung:

Diese Verbindung hat, wie schon angeführt, Anderson zuerst dargestellt und als Hexabromanthracen bezeichnet. Daß die von diesem Chemiker aufgestellte Formel, $C_{14}H_{10}Br_6$, 2 Atome Wasserstoff zuviel enthält, geht erstens aus den unten angeführten Analysen hervor, und wird ferner durch die direkte Bildung aus Bibromanthracen bewiesen. Nach der von Anderson angegebenen Methode, Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur und in Dampfform auf in dünnen Schichten ausgebreitetes Anthracen, gelingt die Darstellung meistens schlecht und die Ausbeute wird gering, indem braune

schmierige Massen entstehen. Am besten gelang uns die Reaktion bei Anwendung von sehr fein verteiltem Anthracen. Jedesmal trat Bromwasserstoff in großer Menge auf, was schon Berthelot zur Ansicht führte, daß das Brom sich nicht allein zum Anthracen hinzuaddiere, sondern auch substituierend wirke.

Auch die Menge des bei gut verlaufenen Operationen verbrauchten Broms spricht hierfür. Es waren immer 8 und nicht 6 Atome notwendig, bis die Bromdämpfe nicht mehr verschwanden, woran die vollkommene Umwandlung zu erkennen ist. Die Einwirkung von Brom auf trockenes Anthracen entspricht daher der Gleichung:



Weit sicherer und bequemer läßt sich das Bibromanthracentetrabromid aus Bibromanthracen darstellen. Dieses wird auf einer Glasplatte ausgebreitet und mit der entsprechenden Menge Brom (4 Atome auf 1 Mol. Bibromanthracen), welches sich in einem Schälchen befindet, unter eine Glasglocke gestellt. Das Brom wird rasch absorbiert und ist je nach der Größe der angewandten Menge in einigen Stunden oder nach Verlauf eines Tages verschwunden, ohne daß sich hierbei Bromwasserstoff entwickelt. Die ursprüngliche gelbe Verbindung wird, nachdem kein Brom mehr zugegen ist, fast farblos und ist nur mit ganz geringen Mengen fremder Beimengungen verunreinigt.

Durch Waschen mit kaltem Äther lassen diese sich leicht entfernen, und durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man das Bibromanthracentetrabromid vollkommen rein.

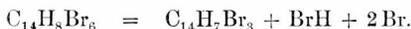
0,2625 g der direkt aus Anthracen erhaltenen Substanz gaben 0,2433 CO_2 und 0,0308 H_2O . 0,2300 g derselben Substanz gaben 0,3921 AgBr und 0,0042 Ag. 0,2433 g aus Bibromanthracen dargestellt gaben 0,2310 CO_2 und 0,0295 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_6$	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_6$	Graebe	Anderson	(Mittel)
C	25,60	25,53	25,28	25,89	25,69
H	1,22	1,52	1,30	1,38	1,63
Br	73,17	72,95	73,24	—	72,33

Eigenschaften und Verhalten:

Das Bibromanthracentetrabromid krystallisiert, wie schon Anderson angegeben hat, in harten dicken farblosen Tafeln.

In Wasser ist es unlöslich; es löst sich wenig in Äther, Alkohol und kaltem Benzol, reichlicher in siedendem Benzol. Beim Erwärmen schmilzt es unter Zersetzung zwischen 170 und 180° (nach Anderson bei 182°). Es entweichen hierbei Dämpfe von Brom und Bromwasserstoff, und die zurückbleibende Masse besteht aus reinem Tribromanthracen, welches sich nach folgender Gleichung bildet:



Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge werden dem Bibromanthracentetrabromid 2 Mol. Bromwasserstoff entzogen, und es entsteht das von Anderson zuerst dargestellte Tribromanthracen:



3. Tribromanthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_3$.

Das Tribromanthracen stellt man dar durch Erhitzen von Bibromanthracentetrabromid auf ungefähr 200°, bis keine Dämpfe von Brom und Bromwasserstoff mehr entweichen. Bei einem quantitativen Versuche wurde das Bibromanthracentetrabromid in einem Kölbchen, welches in einem Ölbad stand, auf 200° erwärmt und die Dämpfe von Brom und Bromwasserstoff durch Einblasen von Luft entfernt.

17,1815 g verloren 6,4615 g, entsprechend 37,6%, während die Rechnung 36,8% verlangt.

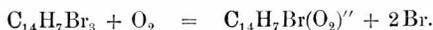
Die erhaltene Verbindung wird durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt.

0,2644 g gaben 0,3863 CO_2 und 0,0404 H_2O . 0,1937 g gaben 0,2648 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_3$	Gefunden
C	40,48	39,86
H	1,69	1,70
Br	57,83	58,01

Das Tribromanthracen krystallisiert wie das Bibromanthracen in gelben Nadeln, löst sich schwer in Alkohol, aber leicht in Benzol, wodurch es sich vom Bi- und Tetrabromanthracen unterscheidet. Es schmilzt bei 169° und sublimiert in Nadeln. — Im Tribromanthracen lassen sich wie im Bibrom-

anthracen durch Oxydationsmittel 2 Atome Brom gegen 2 Atome Sauerstoff austauschen. Durch Erwärmen mit starker Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) oder besser mit Eisessig und Chromsäure erhält man das weiter unten beschriebene Bromanthrachinon:



Das Tribromanthracen nimmt unter denselben Bedingungen, unter denen das Bibromanthracen in Bibromanthracentetrabromid übergeht, auch 4 Atome Brom auf. Wir haben aber bisher das entstehende Tribromanthracentetrabromid nicht hinreichend untersucht, um es schon jetzt in diese Abhandlung mit aufzunehmen.

4. Tetrabromanthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_4$.

Zur Darstellung des Tetrabromanthracens übergießt man das Bibromanthracentetrabromid mit Alkohol, erwärmt im Wasserbade und fügt eine konzentrierte wäßrige Lösung von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ Gewichtsteil Kalihydrat zu. Sofort verwandelt sich unter starker Volumzunahme das farblose Bibromanthracentetrabromid in das gelbe Tetrabromanthracen. Wir können in Bezug auf Eigenschaften alle Angaben Andersons bestätigen, bis auf den Schmelzpunkt, den wir bei 254° statt 238° , wie Anderson angibt, beobachteten. Das Tetrabromanthracen hat die größte Ähnlichkeit mit dem Bibromanthracen. In Wasser und Äther ist es sehr schwer löslich; Benzol löst es reichlicher, doch ist es kein sehr gutes Lösungsmittel. Am besten wendet man zum Umkrystallisieren die höher siedenden Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, an.

Folgende Analysen beweisen, daß Anderson 2 Atome Wasserstoff zuviel in seiner Formel angenommen hat, für welche er auch selbst zuwenig Wasserstoff fand.

0,2027 g gaben 0,2559 CO_2 und 0,0239 H_2O . 0,1810 g gaben 0,2244 CO_2 und 0,0214 H_2O . 0,1930 g gaben 0,2930 AgBr.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_4$	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_4$	Graebe		Anderson (Mittel)
C	34,01	33,87	33,94	33,82	34,02
H	1,21	1,61	1,30	1,32	1,57
Br	64,78	64,52	64,60	—	—

Verhalten gegen Oxydationsmittel. — Wie im Bi- und Tribromanthracen so lassen sich auch im Tetrabromanthracen leicht 2 Atome Brom durch Sauerstoff ersetzen. Tetrabromanthracen in Eisessig gelöst gibt mit Chromsäure erwärmt Bibromanthrachinon. Ebenso wirkt Salpetersäure von verschiedener Konzentration. Sehr gut gelingt die Oxydation mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und chromsaurem Kali.

Folgende Gleichung veranschaulicht die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Tetrabromanthracen:



Das so entstehende Bibromanthrachinon wird weiter unten beschrieben werden.

IV. Chlorderivate des Anthracens.

Wir haben diese nicht ausführlich studiert, sondern nur so weit verfolgt, als es nötig war, um die Bildung von Alizarin mit Hilfe derselben zu realisieren. Anderson hat ein Anthracenbichlorid $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ und ein Monochloranthracen $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}$ beschrieben. Diese Verbindungen haben wir nicht weiter untersucht und uns nur auf die Darstellung von Bichloranthracen und Tetrachloranthracen beschränkt.

1. Bichloranthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$.

Diese Verbindung entsteht sowohl bei Einwirkung von Chlor auf Anthracen bei 100° , als bei längerem Stehen von Anthracen in einer Chloratmosphäre bei der Temperatur der Luft. Auf die letzte Art hatte Laurent sein Bichloranthracen, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, dargestellt, welches mit dem von uns erhaltenen identisch ist. Seine Analyse stimmt gut mit der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$, wenn man die von ihm erhaltenen Zahlen mit Zugrundelegung des richtigen Atomgewichts des Kohlenstoffs umrechnet. Auch können wir seine Angaben in Bezug auf Eigenschaften bestätigen. Es krystallisiert in gelben Blättchen, ist leicht in Benzol, schwierig in Alkohol und wenig in Äther löslich. Die Lösungen, besonders die alkoholische, besitzen eine wundervolle blaue Fluorescenz. Es schmilzt bei 205° und sublimiert in kleinen gelben Nadeln.

0,2401 g gaben 0,5960 CO₂ und 0,0724 H₂O. 0,1651 g gaben 0,1717 AgCl und 0,0177 Ag.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₄ H ₈ Cl ₂	G. u. L.	Laurent
C	68,01	67,70	68,3
H	3,24	3,35	3,8
Cl	28,75	29,25	—

Durch alkoholische Kalilauge wird das Bichloranthracen beim Kochen nicht angegriffen und unterscheidet sich dadurch von dem Anthracenbichlorid, C₁₄H₁₀Cl₂, welches Anderson bei Einwirkung eines sehr langsamen und nur kurze Zeit dauernden Chlorstromes erhielt und welches durch Kali in Monochloranthracen verwandelt wird.

Oxydierende Mittel führen das Bichloranthracen wie die entsprechende Bromverbindung in Anthrachinon über.

2. Tetrachloranthracen, C₁₄H₆Cl₄.

Leitet man einen Chlorstrom bei 170—180° über Anthracen, so entweicht viel Salzsäure und die Masse schmilzt. Das erhaltene Produkt, welches beim Erkalten erstarrt und wahrscheinlich Bichloranthracentetrachlorid ist, ließ sich schwierig reinigen; es wurde daher direkt mit alkoholischer Kalilauge behandelt und die so gebildete gelbe Verbindung aus Benzol umkrystallisiert.

0,1983 g gaben 0,0370 H₂O und 0,3872 CO₂. 0,2094 g gaben 0,3735 AgCl und 0,0078 Ag.

Diese Zahlen führen zur Formel des Tetrachloranthracens C₁₄H₆Cl₄:

	Berechnet für C ₁₄ H ₆ Cl ₄	Gefunden
C	53,16	53,25
H	1,90	2,06
Cl	44,94	45,32

Aus Benzol krystallisiert das Tetrachloranthracen in sternförmig gruppierten goldgelben Nadeln; es löst sich wenig in Alkohol, etwas reichlicher in heißem Benzol, kaum in kaltem. Sein Schmelzpunkt liegt bei 220°.

Salpetersäure verwandelt das Tetrachloranthracen in Bichloranthrachinon.

V. Anthrachinon, $C_{14}H_8(O_2)''$.

Wie schon bei der Besprechung des Anthracens hervorgehoben wurde, ist das von Laurent dargestellte Oxydationsprodukt des Anthracens, welches er zuerst Parannaphtalöse und dann Anthracenuse nannte, mit Andersons Oxanthracen identisch. Wir behalten keinen dieser Namen¹⁾ bei, sondern bezeichnen es als Anthrachinon, da es von dem Anthracen herzuleiten ist, wie das Chinon vom Benzol. Durch diese Annahme wird die Bildung wie das Verhalten dieser Verbindung am einfachsten erklärt. Bei der Oxydation des Anthracens werden 2 Atome Wasserstoff durch 2 Sauerstoffatome ersetzt; letztere sind aber nur dann den ersteren äquivalent, wenn sie unter sich verbunden sind, wie bei den Sauerstoffatomen des Chinons. Umgekehrt lassen sich auch an Stelle der beiden Sauerstoffatome wieder 2 Wasserstoffatome einführen. Das durch den Eintritt von 2 Hydroxylen entstehende Alizarin hat in Bezug auf Eigenschaften und Verhalten die größte Ähnlichkeit sowohl mit der Chloroxynaphtalinsäure, wie mit der Chloranilsäure. Daß es uns nicht gelungen ist, das Anthrachinon in Bioxyanthracen überzuführen, spricht deshalb nicht gegen die Ansicht, daß es ein Chinon sei, weil aus dem Alizarin das entsprechende Hydrochinon, das Tetraoxyanthracen²⁾, erhalten werden kann. Auch in Bezug auf physikalische Eigenschaften ist das Anthrachinon den Chinonen des Benzols und Naphtalins unbedingt an die Seite zu stellen.

Darstellung. — Bei der von Laurent und Anderson befolgten Methode, Oxydation des Anthracens durch Salpetersäure, werden neben dem Anthrachinon immer Nitroprodukte gebildet, welche die Reindarstellung erschweren. Man wendet daher besser Chromsäure oder ein chromsaures Salz an. Für die Darstellung geringer Mengen eignet sich Eisessig und Chromsäure am besten, wie Fritzsche gleichzeitig mit uns fand. Man löst Anthracen in heißem Eisessig und fügt so lange Chromsäure, die gleichfalls in Eisessig gelöst ist, hinzu, als Reduktion eintritt. Es scheiden sich hierbei Nadeln von

¹⁾ Fritzsche bezeichnet das Anthrachinon als Oxyphoten.

²⁾ Strecker, Lehrbuch der organ. Chem. 1867. 722.

Anthrachinon aus; auf Wasserzusatz wird das in Lösung Befindliche gefällt. Man reinigt die erhaltene Masse am besten durch Destillation oder Sublimation und erhält dann das Anthrachinon sofort rein. Statt Chromsäure kann man auch chromsaures Kali allein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure anwenden. Man löst das Anthracen wie zuvor in warmem Eisessig und gibt zwei Gewichtsteile gepulvertes chromsaures Kali hinzu. Die Reduktion der Chromsäure beginnt sofort unter Erwärmung. Sowie die Reaktion nachläßt, unterstützt man sie durch Erhitzen auf dem Wasserbad, bis die Lösung tief grün geworden ist. Man verdünnt mit Wasser und unterwirft die ausgeschiedene, gut ausgewaschene und getrocknete Masse der Destillation. Das Anthrachinon destilliert über, während eine stark chromhaltige Kohle in ziemlicher Menge zurückbleibt. Trotzdem wir diesen Versuch oft wiederholt haben, gelang es uns nicht, die Bildung derjenigen Nebenprodukte, welche diese Kohle bilden, zu verhindern. Sie entstehen besonders bei Anwendung von chromsaurem Kali, weniger bei Chromsäure. Vielleicht entsprechen sie den chromhaltigen Verbindungen, die aus Phenol und Kresol durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Eisessig sich bilden. Wie diese hinterlassen sie beim Erhitzen ein pyrophorisches Gemenge von Kohle und Chromoxyd.

Eigenschaften. — Das Anthrachinon wird, wie Laurent und Anderson fanden, bei der Sublimation in schönen gelben Nadeln erhalten. Zuweilen entstehen hierbei dunkel goldgelbe dicke Säulen. Die Farbe schwankt außerordentlich und hängt wesentlich von der Größe der Krystalle ab. Unter gewissen Bedingungen, besonders in feinverteiltem Zustand, erhält man das Anthrachinon fast farblos, z. B. beim Ausfällen aus seiner Lösung in Schwefelsäure durch Wasser. Aber vollkommen farblos erscheint es auch dann nicht, und die gelbe Farbe gehört unbedingt zu den charakteristischen Eigenschaften desselben. In Äther und Alkohol ist es sehr wenig löslich; in siedendem Benzol löst es sich etwas reichlicher, in kaltem wenig. In Bezug auf den Schmelzpunkt existiert nur die Angabe Limpricht's, daß es bei 240° noch nicht schmelze. Wir haben den Schmelzpunkt bei 273° (unkorrigiert) gefunden.

0,2204 g gaben 0,6536 CO₂ und 0,0769 H₂O. 0,2113 g gaben 0,6240 CO₂ und 0,0737 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₂	Gefunden	
C	80,77	80,86	80,55
H	3,85	3,88	3,89

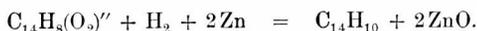
Verhalten des Anthrachinons. — Das Anthrachinon zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus. Es widersteht der Einwirkung von Oxydationsmitteln mit ungeheurer Energie. Alkoholische Kalilauge greift es selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis auf 200° nicht an. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es nicht verändert.

Brom wirkt in der Kälte weder auf trockenes noch auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthrachinon. Bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bildet sich Bibromanthrachinon.

Auch gegen *Reduktionsmittel* ist es beständiger als die Chinone des Benzols und Naphtalins. Beim Verhalten wie bei der Bildung stehen daher die Chinone des Naphtalins in der Mitte zwischen denen des Benzols und des Anthracens. Das Chinon sowie seine Chlorsubstitutionsprodukte werden durch schweflige Säure leicht reduziert; das Bichlornaphtochinon erleidet durch dieses Reagens keine Veränderung, wird aber durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Hydrochinon verwandelt. Das Anthrachinon läßt sich auch durch Jodwasserstoffsäure nicht in Bioxyanthracen verwandeln.

Erhitzt man Anthrachinon mit Jodwasserstoffsäure (von 127° Siedepunkt) und etwas gelbem Phosphor in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden auf 150°, so sind die gelben Nadeln verschwunden und farblose Blättchen an ihre Stelle getreten. Dieselben bestehen aber nicht aus Bioxyanthracen, sondern aus Anthracen, welches mit etwas aus demselben entstandenen Anthracenbihydrür vermengt ist. — Sehr leicht gelingt die Reduktion des Anthrachinons zu Anthracen mit Zinkstaub. Fritzsche hat diese Beobachtung gleichfalls gemacht und mitgeteilt, daß durch Einwirkung von Zinkstaub in der Hitze aus Oxyphoten neben unverändertem Oxyphoten erhebliche Mengen von Photen gebildet werden.

Diese Umwandlung geschieht aber vollständig, wenn man das Anthrachinon mit etwa dem zehnfachen Gewicht Zinkstaub gemischt in eine am einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt und eine Schicht Zinkstaub vorlegt. Man geht dann genau wie bei einer Elementaranalyse mit dem Erhitzen langsam von vorn nach rückwärts und erwärmt bis zur schwachen Rotglut. Das Anthracen setzt sich in dem vorderen, kalt gehaltenen Teile der Röhre ganz rein in Blättchen ab. Da der Zinkstaub für sich erhitzt infolge seines Gehalts an Zinkoxydhydrat große Mengen Wasserstoff liefert, so ist es erklärlich, daß das Anthrachinon zu Anthracen reduziert werden kann:



Binitroanthrachinon. — Die von Fritzsche als Oxybinitrophoten (Reaktiv) beschriebene Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$, welche neben Anthrachinon beim Behandeln von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure entsteht, muß, wie ihre Bildung und Formel zeigt, als Binitroanthrachinon angesehen werden. Wir können die Angaben Fritzsches in Bezug auf die Eigenschaften dieser Verbindung vollkommen bestätigen. Mit Anthracen erhielten wir die charakteristischen violetten Tafeln, welche genau die von diesem Chemiker angegebene Form und Farbe hatten.

Bibromanthrachinon, C₁₄H₆Br₂(O₂).

Im Vorhergehenden ist bereits angegeben, daß Bibromanthrachinon nach zwei Methoden erhalten werden kann. Erstens entsteht es durch direkte Einwirkung von Brom auf Anthrachinon bei 100°. Man bringt die berechneten Mengen Brom und Anthrachinon in eine Einschmelzröhre, mischt möglichst gut, da hiervon wesentlich das Gelingen der Reaktion abhängt, schmilzt zu und erwärmt so lange im Wasserbad, bis alle oder fast alle Bromdämpfe verschwunden sind. Es erfordert dies längere Zeit. Beim Öffnen der Röhre entweichen große Mengen Bromwasserstoff, und der Röhreninhalt hat sich in seinem äußeren Ansehen verändert. Die erhaltene Masse kristallisiert man aus Benzol um. Diese Darstellungsweise gelingt nicht leicht; fast immer bilden sich harte Massen, die

einen Teil des Anthrachinons der Einwirkung von Brom entziehen.

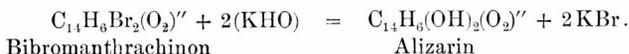
Bequemer als nach dieser Methode läßt sich das Bibromanthrachinon aus Tetrabromanthracen erhalten. Man erwärmt 1 Tl. des letzteren mit 2 Tln. chromsaurem Kali und 5 bis 6 Tln. farbloser Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig, es entweicht Brom in großer Menge, und die Flüssigkeit schäumt zuweilen sehr stark. Sowie die Entwicklung der Bromdämpfe aufgehört hat, ist die Einwirkung vollendet. Man verdünnt alsdann mit Wasser, sammelt die hellgelb gewordene Masse auf einem Filter, wäscht aus und krystallisiert aus Benzol um. Diese Oxydation gelingt auch gut mit Eisessig und Chromsäure.

0,2712 g gaben 0,4502 CO₂ und 0,0412 H₂O. 0,1815 g gaben 0,1796 AgBr und 0,0049 Ag.

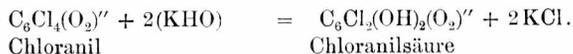
	Berechnet für C ₁₄ H ₆ O ₂ Br ₂	Gefunden
C	45,90	45,28
H	1,61	1,08
Br	43,72	43,74

Das Bibromanthrachinon krystallisiert in hellgelben Nadeln und läßt sich unzersetzt in Nadeln sublimieren.

In Alkohol ist es sehr wenig löslich, leichter in Benzol und Chloroform. Es zeigt viel schwieriger doppelten Austausch als die gechlorten und gebromten Chinone des Benzols und Naphtalins. Kalihydrat wirkt erst auf dasselbe ein, wenn bis über 200° erwärmt wird. Es bildet sich dann nach folgender Gleichung Alizarin, welches sich mit 2 Mol. Kali zu alizarinsaurem Kali verbindet:



Diese Reaktion entspricht genau der Darstellung von Chloranilsäure aus Chloranil:



Monobromanthrachinon, C₁₄H₇Br(O₂).

Man erhält das Monobromanthrachinon aus dem Tribromanthracen genau so, wie das vorher beschriebene Bibromanthrachinon aus Tetrabromanthracen.

VI. Alizarin, $C_{14}H_6 \begin{Bmatrix} (O_2)'' \\ (OH)_2 \end{Bmatrix}$.

Die ersten chemischen Untersuchungen der Krappwurzel von Watt, Buchholz, Hausmann, Kuhlmann usw. bezogen sich auf die in der Färberei in Anwendung kommenden Reaktionen des wässerigen Extraktes, auf dessen Verhalten gegen Beizen und auf die Bildung von Lacken, führten aber nicht zur Isolierung der reinen Farbstoffe. Dies gelang zuerst Colin und Robiquet¹⁾ (1826), welche das Alizarin und das Purpurin darstellten, und zwar das erstere in vollkommen reinem Zustand, wie aus der mitgeteilten Analyse hervorgeht. Den Namen Alizarin bildeten sie nach der Bezeichnung Alizari für die aus dem Orient kommenden Wurzeln der *Rubia tinctorum*. Seit jener Zeit ist dieser Farbstoff, den Gaultier de Claubry und Persoz²⁾ als *Matière colorante rouge*, Runge³⁾ als Krapprot und Debus⁴⁾ als Lizarinsäure beschrieben, Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Sieht man von den technischen Versuchen ab, so waren es vor allem zwei Aufgaben, welche die Chemiker zu lösen suchten. Erstens handelte es sich um die Feststellung der Zusammensetzung des Alizarins, und zweitens um die Frage, ob dasselbe fertig gebildet im Krapp vorkomme oder nicht.

Was nun zunächst die erste Frage betrifft, so ist sie die Veranlassung zu einer Reihe von Abhandlungen gewesen, doch hat sie erst in der neuesten Zeit ihre definitive Beantwortung gefunden. Für den ersten Augenblick mag es auffallen, daß die prozentische Zusammensetzung eines Körpers, der eine so wichtige Anwendung findet und in enormer Menge jährlich verbraucht wird, lange Zeit hindurch nicht mit Sicherheit bekannt war. Es erscheint dies aber vollkommen verständlich, wenn man berücksichtigt, in welcher Form das Alizarin in den Handel kam. Selbst die besten Präparate, die bis vor wenig Jahren technisch dargestellt wurden, enthielten nur wenige Prozente an Farbstoff. Dann bot vor allem die vollkommene

¹⁾ *Ann. chim. phys.* **34**. 225 [1827].

²⁾ *Daselbst* **48**. 69 [1831].

³⁾ *Journ. für prakt. Chem.* **5**. 374 [1835].

⁴⁾ *Ann. Chem.* **66**. 351 [1848].

Trennung des Alizarins von seinem Begleiter, dem Purpurin, große Schwierigkeit. So blieb trotz der großen Menge Krapp, die jährlich produziert wurde, das reine Alizarin eine chemische Seltenheit.

Robiquet hat zuerst das Alizarin analysiert und Zahlen¹⁾ gefunden, die gut mit der jetzt allein zulässigen Formel $C_{14}H_8O_4$ stimmen, wenn man sie nach dem richtigen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Er gelangte aber wegen des damals noch zu hoch angenommenen Äquivalents des Kohlenstoffs zur Formel $C_{37}H_{24}O_{10}$ ($C = 6,12$ und $O = 8$). Schiel²⁾ betrachtete dann (1846) das Alizarin als $C_{28}H_9O_4$ und Debus (1848) nahm die Zusammensetzung $C_{30}H_{10}O_9$ an. Schunck³⁾ kam gleichzeitig, auf Grund von Analysen des Alizarins selbst und einiger seiner Metallverbindungen, zur Formel $C_{14}H_5O_4$; doch stimmen die von ihm mit sublimiertem Alizarin ausgeführten Analysen besser auf $C_{14}H_4O_4$ ($C = 6$ und $O = 8$). Gleichzeitig fand er, daß durch Oxydation aus demselben eine Säure entsteht, der er den Namen Alizarinsäure beilegte und die Formel $C_{14}H_5O_7$ gab. Gerhardt⁴⁾ machte kurz darauf (1849) auf die Ähnlichkeit zwischen Alizarinsäure und Phtalsäure aufmerksam und sprach sich auf Grund einiger qualitativer Versuche für die Identität beider aus. Wolff und Strecker⁵⁾ bestätigten durch Analysen und Vergleichung dieser Säuren die Richtigkeit der Gerhardtschen Vermutung. Hierdurch gelangten sie zur Ansicht, daß das Alizarin und die Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_5ClO_3$, welche bei der Oxydation gleichfalls Phtalsäure liefert, in naher Beziehung zueinander stehen, und wiesen auf die große Ähnlichkeit beider Verbindungen in Bezug auf physikalische Eigenschaften hin. Für Alizarin stellten sie infolge dieser Ansicht die Formel $C_{10}H_6O_3$ auf, mit der ein Teil der Analysen von Debus und Schunck ziemlich

1) Journ. für prakt. Chem. 6. 130 [1835].

	Berechnet für $C_{14}H_8O_4$	Robiquet
C	70,00	70,09
H	3,33	3,73

2) Ann. Chem. 60. 79 [1846].

3) Dasselbst 66. 174 [1848].

4) Compt. rend. von Gerhardt und Laurent 1849. 222.

5) Ann. Chem. 75. 1 [1850].

stimmten, und sahen die Chloroxynaphtalinsäure als Monochloralizarin an. Die Wolff-Streckersche Formel fand auch fast allgemeine Anerkennung, obwohl Schunck¹⁾ kurz darauf noch einmal für die von ihm aufgestellte eintrat.

In der letzten Zeit schlugen Schützenberger und Schiffert²⁾ vor, jene Formel auf Grund der von ihnen untersuchten, aus Alizarin und Ammoniak entstehenden Verbindung zu verdoppeln und also das Alizarin als $C_{20}H_{12}O_6$ zu betrachten. Für diese Annahme führte Schützenberger später noch die Äthyl-, Acetyl- und Benzoylderivate an. Bolley und Rosa³⁾ stellten die Formel $C_{20}H_{18}O_6$ auf, die schon wegen der ungeraden Zahl der Wasserstoffatome zu verwerfen ist. Der Erste, der auf Grund von scharf stimmenden Analysen zur richtigen Formel des Alizarins gelangte, war Streckler. Er hat aber seine analytischen Resultate erst nach der Publikation unserer ersten Notiz über diesen Farbstoff veröffentlicht⁴⁾, in seinem kurz vorher erschienenen Lehrbuch der anorg. Chemie jedoch schon die Formel $C_{14}H_8O_4$ für Alizarin angenommen, was uns damals unbekannt war. Die uns gelungene Reduktion des Alizarins zu Anthracen führte uns zu derselben Annahme, und zwar sprachen wir uns für $C_{14}H_8O_4$ und nicht für die Verdoppelung der von Schunck aufgestellten Formel, also nicht für $C_{14}H_{10}O_4$ aus, weil wir von der Ansicht ausgingen, das Alizarin enthalte 2 Atome Sauerstoff in Form der für die Chinone charakteristischen Gruppe O_2 , also 2 Atome Wasserstoff weniger wie Anthracen. Ferner stimmten die mit sublimiertem Alizarin ausgeführten Analysen⁵⁾ hinreichend gut mit $C_{14}H_8O_4$ und enthalten alle zuwenig Wasserstoff für Schuncks Formel.

Gestützt auf die Ähnlichkeit zwischen Alizarin einerseits und Chloranilsäure $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix} (O_2)'' \\ (OH)_2 \end{matrix}\right.$ und Chloroxynaphtalinsäure

1) Ann. Chem. **81**. 350 [1852].

2) Bulletin de la société industrielle de Mulhouse **34**. 70 [1864].

3) Dinglers polyt. Journ. **171**. 446 [1864].

4) Zeitschr. f. Chem. **1868**. 263.

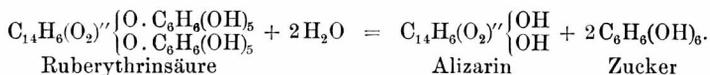
5) Berechnet für

	Berechnet für		Gefunden				
	$C_{14}H_8O_4$	$C_{14}H_{10}O_4$	Robiquet	Schunck		Rosa	
C	70,00	69,42	70,09	69,48	69,73	69,52	69,57
H	3,33	4,13	3,73	3,75	3,71	3,85	3,65

$C_{10}H_4Cl\left\{\begin{matrix} (O_2)'' \\ OH \end{matrix}\right\}$ andererseits und auf den von dem einen von uns geführten Nachweis, daß die beiden letzteren als Chinon-derivate anzusehen sind, gelangten wir schon in unserer ersten Publikation zur Ansicht, das Alizarin sei als Bioxyanthrachinon $C_{14}H_6\left\{\begin{matrix} (O_2)'' \\ (OH)_2 \end{matrix}\right\}$ aufzufassen. Die von uns aufgefundene künstliche Bildung durch Einführung zweier Hydroxyle in Anthrachinon hat die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigt.

In Bezug auf die zweite oben berührte Frage war es zuerst Zenneck (1828)¹⁾, der die Vermutung aussprach, das Alizarin sei im Krapp an Zucker oder eine andere ähnliche Substanz gebunden. Decaisne kam 1837²⁾ infolge einer mikroskopischen Untersuchung zur Ansicht, Alizarin komme nicht als solches in der frischen Krappwurzel vor, sondern entstehe erst nach und nach an der Luft aus einer leichtlöslicheren Substanz, und zwar, wie er annahm, durch Oxydation. Schunck isolierte dann 1847³⁾ aus der Krappwurzel eine Verbindung, die er Rubian nannte und welche durch Säuren in Zucker und Alizarin zerfällt. Gleichzeitig sprach Higgins⁴⁾ die Vermutung aus, daß die Bildung des Alizarins in den Krappauszügen durch ein Ferment bewirkt werde.

In reinem Zustand wurde aber zuerst von Rochleder⁵⁾ das Glykosid des Alizarins dargestellt und von ihm Ruberythrin-säure genannt. Mit dieser ist, wie aus der Beschreibung und den Analysen hervorgeht, die später von Schunck als Rubian-säure beschriebene Verbindung identisch. Rochleder stellte für seine Ruberythrin-säure zuerst die Formel $C_{72}H_{40}O_{20}$ (C=6 und O=8) und dann später $C_{56}H_{31}O_{31}$ auf, Schunck gelangte dagegen für die Rubiansäure zu der Zusammensetzung $C_{52}H_{24}O_{27}$. Auf Grund obiger Alizarinformel halten wir aber die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ für wahrscheinlicher, welche das Zerfallen in Alizarin und Zucker durch Aufnahme von Wasser einfach erklärt:



¹⁾ Pogg. Ann. **13**. 261 [1828].

²⁾ Journ. de Pharm. **24**. 424 [1837].

³⁾ Ann. Chem. **66**. 174 [1848].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. **46**. 1 [1849].

⁵⁾ Ann. Chem. **80**. 321 [1850].

Mit derselben stimmen auch die Analysen von Rochleder und Schunck so gut überein, wie man es von einer derartigen, schwierig zu isolierenden Verbindung erwarten kann:

	Berechnet für $C_{26}H_{28}O_{14}$	Rochleder	Schunck (Mittel)
C	55,32	54,54	54,83
H	4,98	5,16	5,55

Eine wichtige Entdeckung in Bezug auf dieses Glykosid machte E. Kopp, indem er fand, daß es sich gegen schweflige Säure beständiger zeigt als das Glykosid des Purpurins. Letzteres zerfällt, mit schwefliger Säure erwärmt, schon bei $50-60^{\circ}$ in Purpurin und Zucker, während die Ruberythrin-säure erst bei 100° in Alizarin und Zucker gespalten wird. Hierauf hat derselbe seine Methode, Purpurin und Alizarin in den frischen Krappauszügen zu trennen, gegründet.

Reduktion des Alizarins durch Zinkstaub. — Die Überführung des Alizarins in Anthracen wird genau so ausgeführt wie die Reduktion des Anthrachinons, nur ist eine größere Menge Zinkstaub erforderlich. Die Ausbeute hängt wesentlich von der Güte des Zinkstaubs ab. Man mischt das Alizarin mit sehr viel Zinkstaub (30- bis 50-fache Gewichtsmenge) und bringt das Gemenge in eine am einen Ende geschlossene Verbrennungsröhre; dann legt man noch eine Schicht Zinkstaub (einige Zoll lang) vor und läßt ein Stück von wenigstens einem halben Fuß frei. Man muß durch Klopfen eine nicht zu enge Rinne herstellen, da sonst der Inhalt der Röhre leicht herausgeschleudert wird. Der unvermischte Zinkstaub wird erst zur schwachen Rotglühhitze erwärmt und dann nach und nach das Gemisch erhitzt. In dem vorderen kalt gehaltenen Teile der Röhre setzten sich teils Krystallblättchen ab, teils kondensierte sich ein Kohlenwasserstoff im flüssigen Zustand, der dann beim Erkalten der Röhre erstarrte. Einzelne herausgenommene Krystallblättchen schmolzen bei $207-210^{\circ}$, der Schmelzpunkt der ganzen Masse, welche stets etwas bräunlich gefärbt war, lag etwas tiefer; doch war auch dieser durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht auf 210° zu bringen. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff stimmte in jeder Beziehung in seinen Eigenschaften mit der Beschreibung des Anthracens von Anderson überein. Mit Pikrinsäure in Benzol gelöst lieferte er die charakteristischen roten Krystalle.

0,1874 g gaben 0,6485 CO₂ und 0,1014 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀	Gefunden
C	94,38	94,38
H	5,62	6,00

Eine sehr gut verlaufene Operation ergab etwas über 30% Anthracen von der Menge des angewandten Alizarins; die Rechnung verlangt 74%.

Ferner wurde die Identität des aus Alizarin erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Anthracen aus Steinkohlenteer durch folgende Versuche bewiesen. Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reduziert entstand eine Verbindung, welche sich in nichts von dem oben beschriebenen Anthracenbihydrid unterschied, bei 106° schmolz, den charakteristischen Geruch besaß und bei schwacher Rotglühhitze wieder Anthracen vom richtigen Schmelzpunkt lieferte. Mit Salpetersäure gekocht erhielten wir das charakteristische Anthrachinon; mit Brom in Schwefelkohlenstoff behandelt, entstand Bibromanthrachinon vom Schmelzpunkt 221°.

Die Ansicht von Fritzsche, daß das Anthracen aus Alizarin aus zwei isomeren Kohlenwasserstoffen bestehe, halten wir nicht für richtig. Jede fremde Beimengung wird die Erscheinung verursachen, die Fritzsche als charakteristisch für ein Gemenge von Photen und Phosen beschreibt, d. h. sie wird verhindern, daß beim Verdunsten einer ätherischen Lösung auf einer Glasplatte ganz scharf ausgebildete Krystalle entstehen. Daß aber neben dem Alizarin noch in geringer Menge fremde, besonders gefärbte Beimengungen auftreten, ist oben angeführt worden.

Ob diese aus Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Körpern bestehen, wird aber nur die Untersuchung größerer Mengen lehren können. Sie treten jedoch gegen das Hauptprodukt so zurück, daß sie für die Reaktion selbst ohne Bedeutung sind.

Salze und Äther des Alizarins. — Daß im Alizarin 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzbar sind, geht aus den Analysen der von Schunck und von Wolff und Strecker untersuchten Salze hervor. Das Verhalten desselben gegen Benzoylchlorid, welches Schützenberger untersucht hat, beweist, daß nur zwei und nicht vier Hydroxylgruppen im Alizarin anzunehmen

sind. Da die von den genannten Chemikern gefundenen Zahlen hinreichend gut mit der Formel $C_{14}H_8O_4$ übereinstimmen, so war es für uns nicht nötig, Salze des Alizarins zu untersuchen; es genügt, die älteren Analysen mit den neuen Formeln zu vergleichen.

Bleisalz, $C_{14}H_6PbO_4$:

	Berechnet	Gefunden [Schunck]	
C	37,76	37,51	36,95
H	1,35	1,67	1,61
Pb	46,52	46,3	45,63

Barytsalz, $C_{14}H_6BaO_4 + H_2O$ bei 100°:

	Berechnet	Gefunden	
		Schunck	Wolff u. Strecker
Ba	34,86	34,06	34,3
Berechnet $C_{14}H_6BaO_4$ bei 120°			
Ba	36,5		Wolff u. Strecker 35,7

Kalksalz, $C_{14}H_6CaO_4 + H_2O$ bei 100°:

	Berechnet	Gefunden [Schunck]	
Ca	13,56	13,27	13,07

Bäthylalizarinäther, $C_{14}H_6(O_2)(OC_2H_5)_2$:

	Berechnet	Gefunden [Schützenberger] ¹⁾	
C	72,9	71,4	
H	5,4	5,5	

Bibenzoylalizarin, $C_{14}H_6(O_2)(OC_7H_5O)_2$:

	Berechnet	Gefunden [Schützenberger]	
C	75,00	74,88	
H	3,57	3,88	

Konstitution des Alizarins.

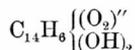
Die physikalischen Eigenschaften des Alizarins, das Verhalten desselben gegen Reduktionsmittel, die es in eine 2 Atome Wasserstoff mehr enthaltende Verbindung verwandeln, die Überführung in Anthracen durch Zinkstaub, die Möglichkeit, 2 Atome Wasserstoff durch Metalle und Radikale zu ersetzen, lassen sich nicht einfacher erklären als durch die Annahme, daß das Alizarin eine Chinonsäure ist, daß es als Bioxy-

¹⁾ Schützenberger, *Matières colorantes*. Band II.

anthrachinon aufgefaßt werden muß. Durch die künstliche Bildung desselben aus Bibromanthrachinon hat diese Schlußfolgerung eine schöne Bestätigung erhalten.

Künstliches Alizarin.

Durch die Reduktion des Alizarins zu Anthracen und die theoretische Ansicht, daß das erstere als eine Chinonsäure



zu betrachten sei, hatte die Aufgabe, Alizarin künstlich darzustellen, eine ganz bestimmte Form erhalten und konnte mit mehr Aussicht auf Erfolg wie früher in Angriff genommen werden. Im Verlaufe unserer Untersuchung waren wir zur Überzeugung gekommen, daß das Oxanthracen von Anderson als Chinon des Anthracens anzusehen sei; wir wählten daher dieses zum Ausgangspunkt und suchten in dasselbe zwei Hydroxyle einzuführen. Oben wurde schon mitgeteilt, daß es möglich ist, in demselben 2 Atome Brom für 2 Atome Wasserstoff zu substituieren. Das so erhaltene *Bibromanthrachinon* wurde mit Kalilauge gekocht, veränderte sich aber gegen unsere Erwartung nicht, zeigte nicht den leichten Austausch, wie die gebromten und gechlorten Chinone des Benzols und Naphtalins. Aber beim Eindicken mit konzentrierter Kalilauge trat Reaktion ein, die Masse nahm nach und nach eine violette Färbung an, welche zeigte, daß sich Alizarin gebildet hatte. Kurz darauf fanden wir die oben beschriebene bequemere Methode, Bibromanthrachinon zu erhalten, und konnten uns so das künstliche Alizarin in größerer Menge verschaffen.

Bibromanthrachinon wird mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Kalihydrat und so viel Wasser, daß sich das Kali bei gelindem Erwärmen löst, in einer Schale von Platin oder Silber erwärmt, bis die Masse eine tief violette Färbung annimmt. Bei einiger Vorsicht kann man ganz gut mit direkter Flamme erwärmen; sicherer aber ist es, die Schale in ein Ölbad zu setzen, welches man bis 250° oder 270° erwärmt. Wenn die Färbung nicht mehr an Intensität zunimmt und eine herausgenommene Probe sich mit violetter Farbe löst, übergießt man die Schmelze mit Wasser, filtriert die dunkelviolette

Lösung und fällt durch Zusatz einer Säure. Das Alizarin scheidet sich in Flocken aus, die häufig hell gelbbraun, zuweilen aber dunkelbraun erscheinen. Nach dem Auswaschen reinigt man dasselbe entweder durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder besser durch Sublimation. Das Alizarin läßt sich am besten nach der von Schützenberger vorgeschlagenen Methode sublimieren. Man bringt die trockene Substanz (höchstens 1 g) in einen breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel, welchen man mit einem runden Stück Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt. Der Tiegel wird auf ein Sandbad gestellt und dieses so stark erhitzt, daß die denselben berührende Sandschicht 250—280° warm ist. Man erhält so das künstliche Alizarin genau in denselben orangeroten Nadeln, die sich häufig federförmig vereinigen, wie das natürliche. Die Farbe der Krystalle wird um so intensiver rot, je höher die Sublimationstemperatur ist.

In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe, die um so blauer erscheint, je alkalischer die Lösung ist. Mit Metallsalzen entstehen dieselben Niederschläge, die sich aus dem natürlichen bilden, und eben so erhält man auf mit Tonerde und Eisen gebeizter Baumwolle genau dieselben Farben. Die von Schunck beschriebene, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Verbindung haben wir bisher nicht darstellen können; es scheinen, wie aus Schützenbergers Beobachtungen hervorgeht, ganz besondere Bedingungen erforderlich zu sein, damit dieselbe entsteht. Wir glauben daher nicht, daß man dies als einen Grund gegen die Identität beider Verbindungen anführen kann, da die übrigen sehr charakteristischen Eigenschaften die vollkommenste Übereinstimmung zeigen.

Mit Salpetersäure oxydiert liefert das künstliche wie das natürliche Alizarin Phtalsäure, welche bei 182° schmilzt und in das charakteristische Anhydrid vom Schmelzpunkt 129° übergeht.

0,2072 g künstliches Alizarin gaben 0,5289 CO₂ und 0,0656 H₂O.
0,1960 g künstliches Alizarin gaben 0,5049 CO₂ und 0,0606 H₂O.

	Berechnet C ₁₄ H ₈ O ₄	Gefunden	
C	70,00	69,64	70,25
H	3,33	3,52	3,43

Aus *Bichloranthrachinon* entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat eine Verbindung, welche nach allen Reaktionen

vollkommen mit dem Alizarin aus Bibromanthrachinon übereinstimmt. Wir haben es daher nicht für nötig gehalten, dieselbe zu analysieren.

Auch das Produkt, welches sich aus *Monobromanthrachinon* bildet, wenn dieses, wie oben beschrieben, mit Kalihydrat erwärmt wird, verhält sich wie Alizarin. Es sublimiert in denselben Nadeln, löst sich mit violetter Farbe in Alkalien, erzeugt auf gebeizter Baumwolle dieselben Farben und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1657 g gaben 0,4219 CO₂ und 0,0512 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₄ H ₈ O ₄	C ₁₄ H ₈ O ₃	
C	70,0	75,0	69,5
H	3,3	3,5	3,4

Aus Monobromanthrachinon entsteht daher Bioxyanthrachinon, entsprechend der Bildung von Chloranilsäure aus Trichlorchinon. Durch Erwärmen mit Kalihydrat wird also ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, wie schon oben durch Formeln verdeutlicht worden ist.

Eine ähnliche Oxydation scheint auch zuweilen in geringem Maße beim Schmelzen des Bibromanthrachinons mit Kalihydrat zur Purpurinbildung zu führen, doch konnten wir dies bisher nicht mit absoluter Sicherheit beweisen.

Statt Kalihydrat kann man bei der Alizarinbildung auch Natronhydrat anwenden, nur bleibt alsdann die Masse beim Schmelzen weniger flüssig.

In wissenschaftlicher Beziehung darf man wohl hervorheben, daß durch die uns gelungene künstliche Darstellung des Alizarins¹⁾ zum ersten Male ein aus dem Pflanzenreich stammender Farbstoff synthetisch nachgebildet worden ist. Aber in erster Linie ist dieselbe für die Technik von großer Wichtigkeit. Es ist die berechtigte Hoffnung vorhanden, daß unsere Entdeckung im Stande ist, eine neue großartige Industrie zu begründen, die ein bisher unbenutztes Rohmaterial verarbeiten und nach und nach den Krappbau einschränken, vielleicht vollkommen verdrängen wird.

¹⁾ Alizarin läßt sich auch durch Überführen des Anthrachinons in Anthrachinonbisulfosäure erhalten, indem diese mit Kalihydrat geschmolzen die beiden Schwefelsäurereste gegen Hydroxyl austauscht. Nähere Angaben hierüber behalten wir uns vor.

VII. Purpurin, $C_{14}H_5(O_2)''(OH)_3$.

Die Geschichte des Purpurins ist eng verbunden mit der des Alizarins; nur wurde das erstere weniger gründlich untersucht und ist mit weniger Aufmerksamkeit behandelt worden als dieses. In den oben beim Alizarin angegebenen Abhandlungen sind auch die über das Purpurin mitgeteilten Beobachtungen veröffentlicht. Seinen Namen erhielt es von seinen Entdeckern, Colin und Robiquet, die es gleichzeitig mit dem Alizarin fanden, aber noch nicht in reinem Zustand isolierten. Wie das Alizarin, so wurde es in der Folge unter verschiedenen Bezeichnungen beschrieben, von Gaultier de Claubry und Persoz als *Matière colorante rose*, von Runge als Krapppurpur und von Debus als Oxylizarinsäure. Der letztere stellte für dasselbe die Formel $C_{30}H_{10}O_{10}$ ($C = 6$ und $O = 8$) auf, während Rochleder es als $C_{60}H_{20}O_{20}$ und Schiel als $C_{28}H_{16}O_{16}$ zusammengesetzt ansah. Wolff und Strecker gelangten dann zur Formel $C_{18}H_6O_8$, die gut mit den von Debus gefundenen Zahlen stimmt. Diese Annahme fand auch in der Folge allgemein Anerkennung. Erst in der neuesten Zeit (1864), nachdem durch die technische Ausbeutung der Kopp'schen Trennungsmethode für Alizarin und Purpurin das letztere ziemlich rein in den Handel kam, wurde es von neuem untersucht. Schützenberger und Schiffert¹⁾ erhielten in einer Reihe von Analysen gut untereinander stimmende Zahlen, aus denen sie die Formel $C_{20}H_{12}O_7$ ($C = 12$) herleiteten. Die von denselben gefundenen Werte stimmen aber besser, und zwar ganz scharf auf die Formel $C_{14}H_8O_5$, wie dies Strecker schon hervorhob, als er seine Analysen des Alizarins mitteilte.

Daß diese Formel in der Tat die richtige ist, geht aus der von uns gemachten Beobachtung hervor, daß aus Purpurin wie aus Alizarin durch Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen entsteht.

Das Purpurin muß, wie das Alizarin, als ein Chinon angesehen werden; es ist Oxylizarin oder Trioxyanthrachinon $C_{14}H_5(O_2)''(OH)_3$. Es kommt ebenso wie Alizarin nicht frei,

¹⁾ Bull. soc. chim. (2) 4. 12 [1864].

sondern als Glykosid in der Krappwurzel vor. Dieses Glykosid ist aber bisher nicht isoliert worden, da es viel weniger beständig ist als die Ruberythrinsäure. Es geht dies aus der Trennungsmethode von Alizarin und Purpurin nach E. Kopp und aus den Versuchen über Darstellung der Ruberythrinsäure hervor.

Reduktion des Purpurins. — Zu unseren Versuchen gingen wir von käuflichem Purpurin aus, welches nach dem Verfahren von E. Kopp dargestellt und dann gereinigt war. Mit Zinkstaub in derselben Weise erhitzt, wie Alizarin, wurde Anthracen erhalten. Die Ausbeute ist aber viel schlechter als bei diesem, was seinen Grund in der leichteren Zersetzbarkeit des Purpurins beim Erhitzen hat.

0,1585 g gaben 0,5458 CO₂ und 0,0817 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀	Gefunden
C	94,38	94,00
H	5,62	5,74

Auch die Eigenschaften des erhaltenen Kohlenwasserstoffs sprechen für Identität desselben mit dem Anthracen aus Teer und Alizarin.

VIII. Pseudopurpurin, C₁₄H₄(O₂)''₄(OH)₄.

Aus dem käuflichen Purpurin haben Schützenberger und Schiffert eine Verbindung isoliert, die sie Pseudopurpurin nennen und der sie die Formel C₂₀H₁₂O₉ beilegen. Obwohl wir dasselbe nicht auf seine Abstammung von Anthracen untersucht haben, so glauben wir doch die Ansicht aussprechen zu können, daß es als Bioxyalizarin oder Tetraoxyanthrachinon, C₁₄H₄(O₂)''₄(OH)₄, anzusehen ist. Die von den genannten Chemikern ausgeführten Analysen gaben Zahlen, die genügend gut mit dieser Formel stimmen:

	Berechnet für		Gefunden				
	C ₁₄ H ₄ (O ₂)'' ₄ (OH) ₄	C ₂₀ H ₁₂ O ₉	Schützenberger u. Schiffert				
C	61,76	60,61	61,31	61,23	61,23	60,73	60,42
H	2,94	3,03	2,98	3,04	3,16	2,95	2,76

IX. Chrysophansäure und Chrysamminsäure.

1. *Chrysophansäure.*

In Bezug auf die Formel der Chrysophansäure sind die Ansichten ebenso auseinander gegangen, wie beim Alizarin. Während Rochleder die Formel $C_{10}H_8O_3$ aufstellte, nahm Gerhardt an, die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_4$ sei die richtige. Letzterer Auffassung schloß sich Thann an, während W. de la Rue und H. Müller es unentschieden ließen, welche von beiden Formeln zu wählen sei.

Durch die uns gelungene Reduktion der Chrysophansäure zu Anthracen war die Frage nach der Anzahl der Kohlenstoffatome entschieden; doch blieb noch die Wahl zwischen den Formeln $C_{14}H_{10}O_4$ und $C_{14}H_8O_4$. Letztere halten wir für die wahrscheinlichere, obwohl sich dies augenblicklich noch nicht mit absoluter Gewißheit entscheiden läßt.

Die Tatsache, daß Chrysophansäure ein Derivat des Anthracens ist, läßt sich am besten mit den vorhandenen Analysen in Einklang bringen, wenn man die von Gerhardt vorgeschlagene Formel $C_{14}H_{10}O_4$ adoptiert. Jedoch ist die hieraus hervorgehende Auffassung, die Chrysophansäure sei als Tetraoxyanthracen, $C_{14}H_6(OH)_4$, anzusehen, sehr unwahrscheinlich. Dieselbe reiht sich sowohl ihren physikalischen Eigenschaften, als ihrem Verhalten nach unbedingt den Chinonen an; sie muß also ähnlich konstituiert sein, wie das Alizarin. Durch reduzierende Mittel geht sie in eine farblose Substanz über, die sich an der Luft rasch wieder oxydiert. Behandelt man die rote Lösung derselben in Alkalien mit Natriumamalgam, so wird sie farblos; sowie aber atmosphärische Luft zutreten kann, erscheint sofort die ursprüngliche Farbe wieder. In der Chrysophansäure sind, wie aus dem Verhalten gegen Benzoylchlorid und Acetylchlorid hervorgeht, nur 2 Atome Wasserstoff als Hydroxylwasserstoffatome enthalten.

Die älteren und unsere eigenen Analysen nähern sich zwar mehr der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_4$ als $C_{14}H_8O_4$, aber dasselbe war bei dem Alizarin der Fall, und die Schwierigkeit, die Chrysophansäure in größerer Menge darzustellen und

zu reinigen, erschwert die Entscheidung auf rein analytischem Wege.¹⁾

Die mit sublimierter Chrysophansäure ausgeführte Analyse erteilt außerdem der von uns vorgeschlagenen Formel mehr Wahrscheinlichkeit, da für $C_{14}H_{10}O_4$ zuviel Kohlenstoff und zuwenig Wasserstoff gefunden wurde. Zu den Versuchen haben wir eine von Trommsdorff bezogene Chrysophansäure verwandt, die wir durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol reinigten.

0,2080 g von sublimierter Chrysophansäure gaben 0,5391 CO_2 und 0,0760 H_2O . 0,2424 g von aus Alkohol krystallisierter Chrysophansäure gaben 0,6155 CO_2 und 0,0876 H_2O . 0,2176 g gaben 0,5487 CO_2 und 0,0807 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{14}H_{10}O_4$	$C_{14}H_8O_4$			
C	69,33	70,00	69,81	69,25	68,84
H	4,11	3,33	4,01	4,15	4,12

Die von Warren de la Rue und H. Müller für die Bibenzoylchrysophansäure gefundenen Zahlen stimmen besser zur Annahme von 8 als von 10 Atomen Wasserstoff.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{14}H_6(O_2)(OC_7H_5O)_2$	$C_{14}H_6(OH)_2(OC_7H_5O)_2$	
C	74,86	74,66	74,9
H	3,56	4,00	3,9

Auch das von Pilz dargestellte Acetylderivat beweist, daß nur 2 Atome Wasserstoff durch Acetyl zu ersetzen sind, und stimmt ebensogut mit unserer, wie mit Gerhardts Formel:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{14}H_6(O_2)(OC_2H_3O)_2$	$C_{14}H_6(OH)_2(OC_2H_3O)_2$	
C	66,66	66,26	66,81
H	3,71	4,29	4,32

Durch Behandeln von Chrysophansäure mit Salpetersäure wird Chrysamminsäure erhalten, der unzweifelhaft die Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2(O_2)''$ zukommt und die sich also vom Anthrachinon herleitet. Auch dieses unterstützt die Ansicht, daß

¹⁾ C. Liebermann und O. Fischer haben später nachgewiesen, daß die Chrysophansäure sich nicht vom Anthracen, sondern vom Methylanthracen herleitet. Ann. Chem. 183. 170 [1876].

die Chrysophansäure, welche viel Ähnlichkeit mit der Chrysamminsäure hat, gleichfalls ein Derivat des Anthrachinons ist. — Vor kurzem teilte Rochleder¹⁾ mit, daß er bei der Analyse von bei 115° getrockneter Chrysophansäure Zahlen erhalten hat, die für die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ und gegen unsere sprechen. Da aber die Chrysophansäure bei 100° noch Wasser zurückhält, so ist es immerhin möglich, daß sie es auch noch bei 115° tut. Beweisend können daher nur mit sublimierter Chrysophansäure ausgeführte Analysen sein. Wir halten daher, solange keine anderen Gegenbeweise vorliegen, die Formel $C_{14}H_8O_4$ für wahrscheinlicher. Doch wollen wir schon hier darauf hinweisen, daß, wenn es sich aus neueren Untersuchungen ergeben sollte, daß die Chrysophansäure 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, man sie doch wegen der oben angeführten Gründe nicht als Tetraoxyanthracen anzusehen habe. Sie würde sich dann richtiger vom Anthracenbihydryr herleiten und Bioxyanthrachinonhydryr, $C_{14}H_6(O_2)(OH)_2, H_2$, sein. Diese Annahme würde das Verhalten gegen Benzoylchlorid und Acetylchlorid, gegen Zinkstaub und Salpetersäure gleichfalls genügend erklären. Bei der Temperatur, bei welcher der Zinkstaub reduzierend wirkt, zerfällt schon Anthracenbihydryr in Anthracen und Wasserstoff; es läßt sich daher diese Formel mit dem Verhalten der Chrysophansäure gegen Zinkstaub in Einklang bringen.

Reduktion der Chrysophansäure zu Anthracen. — Behandelt man Chrysophansäure mit Zinkstaub, wie beim Alizarin beschrieben, so erhält man einen meist ziemlich stark braun gefärbten Kohlenwasserstoff, der nach dem Reinigen bei 203—206° schmolz und alle Eigenschaften des Anthracens besaß.

0,1684 g gaben 0,5798 CO_2 und 0,0971 H_2O . 0,1961 g gaben 0,6758 CO_2 und 0,1100 H_2O .

	Berechnet für $C_{14}H_{10}$	Gefunden	
C	94,38	93,88	93,92
H	5,62	5,82	6,23

2. Chrysamminsäure.

Die Chrysamminsäure, $C_{14}H_4N_4O_{12}$, welche zuerst von Braconnot durch Behandeln von Aloe mit Salpetersäure er-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2. 373 [1869].

halten wurde, bildet sich nach den Beobachtungen von W. de la Rue und H. Müller¹⁾ auch aus Chrysophansäure durch Einwirkung desselben Reagens. Sie ist daher, wie diese, ein Derivat des Anthracens und ihre bisher allgemein angenommene Formel $C_7H_2N_2O_6$ ist zu verdoppeln, wofür sich auch schon W. de la Rue und H. Müller aussprachen, welche gleichfalls darauf aufmerksam machten, daß sie vielleicht Tetranitrochrysophansäure sei. Diese Ansicht wird durch unsere Versuche bestätigt. Man kann die Chrysamminsäure auch als Tetranitrobioxyanthrachinon, $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2(O_2)'$, bezeichnen. Die beiden Wasserstoffatome der Hydroxyle sind leicht durch Metalle zu ersetzen, und man erhält die von Schunck²⁾, Mulder³⁾, Stenhouse und Müller⁴⁾ ausführlich untersuchten Salze, denen die gemeinschaftliche Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4(OM)_2(O_2)''$ zukommt.

Durch diese verdoppelte Formel wird die Zusammensetzung der durch Einwirkung von Ammoniak auf Chrysamminsäure entstehenden Verbindung, die als *Chrysammid* bezeichnet wurde, verständlich. Die Analysen von Schunck und Mulder stimmen gut auf die von letzterem aufgestellte Formel $C_{14}N_3H_4O_{11}$ (C = 6 und O = 8) und waren daher mit dem richtigen Atomgewicht des Sauerstoffs bei Annahme von nur 7 Atomen Kohlenstoff in der Chrysamminsäure nicht in Einklang zu bringen. Gerhardt (Traité. IV, 253) nahm daher an, obige Verbindung sei ein Gemenge von $C_7N_3H_4O_5$ und $C_7N_3H_4O_6$. Dieser Ansicht schließt sich Limpricht in seinem Lehrbuch an, während Fehling in Kolbes Lehrbuch (III. Bd., S. 238) einfach die Formel $C_7N_3H_4O_5$ für Chrysammid gibt, welche jedoch erheblich von den gefundenen Zahlen abweicht.

Nimmt man aber im Chrysammid, wie es jetzt allein richtig ist, 14 Atome Kohlenstoff an, so hebt sich diese Schwierigkeit durch Verdoppelung der Mulderschen Formel. Die aus Chrysamminsäure und Ammoniak entstehende Verbindung darf dann aber nicht mehr als Chrysammid bezeichnet werden,

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1862. 292.

²⁾ Ann. Chem. 39. 1 [1839] und 65. 234 [1848].

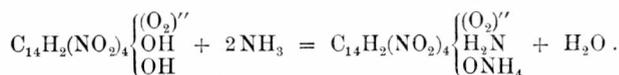
³⁾ Mulder, Journ. f. prakt. Chem. 42. 250 [1847]; 48. 1 [1849].

⁴⁾ Ann. Chem. 142. 89 [1867].

sondern sie ist das Ammoniaksalz einer einbasischen Säure,

$C_{14}H_2(NO_2)_4 \begin{Bmatrix} (O_2)'' \\ H_2N \\ (OH) \end{Bmatrix}$, die man mit dem Namen Chrysammidsäure

bezeichnen kann. Sie bildet sich nach folgender Gleichung:



Chrysamminsäure

Chrysammidsaures Ammoniak

In der Chrysamminsäure tritt an Stelle einer Hydroxylgruppe Amid, und die so gebildete einbasische Chrysammidsäure (Tetranitroamidooxyanthrachinon) verbindet sich mit Ammoniak zu dem entsprechenden Salz. Mit der gegebenen Gleichung steht auch die beim Überleiten von trockenem Ammoniak über Chrysamminsäure entweichende Menge Wasser in Einklang. Mulder fand 4,4 %, während die Rechnung 4,3 verlangt. Auch das Verhalten der besprochenen Verbindung wird durch diese Ansicht erklärt. Während durch Behandeln mit starken Säuren wieder Chrysamminsäure regeneriert wird, entsteht durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure ein Zwischenglied, welches mehr Stickstoff als Chrysamminsäure enthält und den Charakter einer Säure trägt. Es ist dieser Körper offenbar die freie Chrysammidsäure, welche Schunck in nicht ganz reinem Zustand als Amidochrysamminsäure beschrieben hat. Die Salze derselben entstehen auch, wie derselbe Chemiker fand, aus dem Ammoniaksalz durch Versetzen mit löslichen Salzen der verschiedenen Metalle.

Hydrochrysammid, $C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2)(OH)_2(O_2)''$. — Für das von Schunck¹⁾ aus der Chrysamminsäure erhaltene Reduktionsprodukt, für das Hydrochrysammid sind, von der Schunckschen Formel $C_7H_6N_2O_3$ 2 Atome Wasserstoff abzuziehen. Erstens sprechen Schuncks eigene Analysen dafür:²⁾

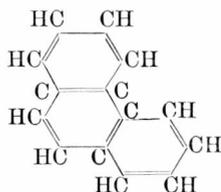
	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{14}H_{10}N_4O_6$	$C_{14}H_{12}N_4O_6$	[Schunck]	
C	50,93	50,64	50,77	50,51
H	3,03	3,61	3,48	3,57

¹⁾ Ann. Chem. 65. 241 [1848].

²⁾ Liebermann und Giesel haben später gefunden, daß die Schunckschen Analysen unrichtig sind und das Hydrochrysammid als Tetramidochrysaazin zu betrachten ist. Ann. Chem. 183. 176 [1876].

daß keine andere im Stande ist, das Verhalten wie die Entstehungsweisen des Anthracens gleich ungezwungen zu erklären.

Folgende Formel zeigt, wie nach derselben der chemische Bau des Anthracens aufzufassen ist:



Die Gründe, die wir für diese Ansicht anführen werden, stützen sich in erster Linie auf Kekulé's Theorie der aromatischen Verbindungen, und in zweiter Linie auf die Annahme, das Naphtalin sei aus zwei Benzolkernen gebildet, was durch die Untersuchungen des einen von uns wohl als sehr wahrscheinlich angesehen werden darf.

1. Unsere Formel wird erstens durch die verschiedenen Bildungsweisen des Anthracens unterstützt.

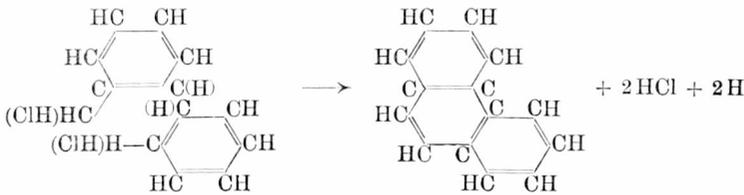
Nach der von Limpricht entdeckten Synthese entstehen beim Erwärmen von Benzylchlorid, $C_6H_5(CH_2Cl)$, mit Wasser auf 180° in zugeschmolzenen Röhren als Hauptprodukte Anthracen und Dibenzyl. Es lagern sich hierbei 2 Mol. Benzylchlorid unter Verlust von 2 Mol. Salzsäure und 2 Atomen Wasserstoff zusammen. Letztere wirken auf zwei andere Moleküle Benzylchlorid und verursachen die Bildung von Dibenzyl, welche hier weiter nicht in Betracht kommt. Die Entstehung des Anthracens entspricht folgender Gleichung:



Die einfachste Folgerung aus dieser Reaktion wäre wohl die Annahme, das Anthracen sei als Diphenylacetylen, $(C_6H_5)C \equiv C(C_6H_5)$, zu betrachten, und bei der Bildung desselben aus Benzylchlorid würden die Chlor- und Wasserstoffatome der Seitenketten eliminiert. Aber ehe noch die neueste Arbeit von Limpricht und Schwanert erschienen war, konnten wir, gestützt auf den Nachweis, daß das Alizarin sich vom Anthracen herleitet, diese Ansicht als unrichtig bezeichnen. Da dieser Farbstoff bei der Oxydation Phtalsäure liefert, so kann er nicht auf ein Diphenylacetylen zurückgeführt werden, dessen Derivate bei der Oxydation Benzoessäure oder eine

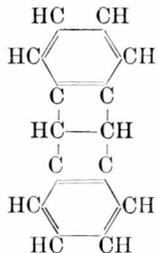
substituierte Benzoesäure liefern müssen. Inzwischen ist von Limpricht und Schwanert das Tolan dargestellt worden, welches nach Bildung und Eigenschaften unzweifelhaft als Diphenylacetylen anzusehen ist, was die Richtigkeit der Ansicht beweist, daß die Konstitution des Anthracens eine andere sein müsse. Durch die Ähnlichkeit von Anthracen und Naphthalin wurden wir zu der oben aufgestellten Anschauungsweise über die Lagerung der Atome im Anthracen geführt, mit der die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes aus Benzylchlorid sich ungezwungen in Übereinstimmung bringen läßt.

Nimmt man an, daß erstens aus jeder Seitenkette ein Molekül Salzsäure austrete und infolge davon sich die beiden Seitenketten durch zwei Valenzen aneinander lagern, und daß zweitens gleichzeitig die beiden Benzolkerne, entsprechend der Diphenylbildung, durch Verlust zweier Wasserstoffatome sich verbinden, so gelangt man zu obiger Anthracenstruktur:



Die durch Wegnahme der eingeklammerten Atome frei werdenden Valenzen lagern sich, wie leicht ersichtlich, so aneinander, daß drei Benzolringe entstehen.

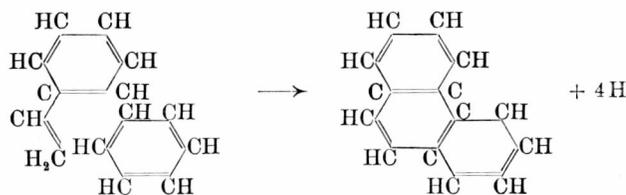
Dieselbe Synthese in Verbindung mit der Tatsache, daß Alizarin bei der Oxydation Phtalsäure bildet, führt eben so ungezwungen zu folgender Formel, wenn man annimmt, daß jede Methylgruppe sich mit dem Benzolring des anderen Benzylchlorids durch eine Valenz vereinige und gleichzeitig die beiden Seitenketten sich noch untereinander verbinden.



Diese Formel erklärt ebensogut wie die erstere die Phtal säurebildung aus einem Anthracenderivat. Sie ist uns aber weniger wahrscheinlich, weil die Beziehungen zwischen Benzol, Naphtalin und Anthracen nicht mehr denselben einfachen Ausdruck durch dieselbe finden. Vor allem aber ziehen wir die erstere vor, weil sie die von Berthelot aufgefundenene Synthese aus Styrol und Benzol einfacher erscheinen läßt. Bei dieser Reaktion verlieren Benzol und Styrol beim Durchleiten durch eine glühende Röhre 4 Atome Wasserstoff und liefern Anthracen:



Klammert man, wie oben, diejenigen Wasserstoffatome, welche austreten, ein und denkt man sich durch die freiwerdenden Valenzen die Kohlenstoffatome vereinigt, so ersieht man aus folgenden Formeln, wie aus Benzol und Styrol ein Körper entstehen kann, dem obige Anthracenkonstitution zukommt:



Es lagern sich also wieder die beiden aromatischen Kerne wie bei der Diphenylbildung zusammen, und gleichzeitig verbindet sich noch die Seitenkette des Styrols mit einem Kohlenstoffatom des Benzols.

Nach der zweiten für Anthracen aufgestellten Formel nimmt diese Reaktion eine viel kompliziertere Gestalt an.

Die übrigen von Berthelot beobachteten Synthesen sind alle auf die beiden besprochenen Fälle zurückzuführen. Die Bildung des Anthracens aus Toluol beim Durchleiten durch glühende Röhren entspricht der aus Benzylchlorid:



Der Synthese aus Styrol und Benzol ist die aus Äthylen und Benzol an die Seite zu stellen, da bei dieser Styrol als ein Hauptprodukt auftritt und aus diesem sich vermutlich erst das Anthracen bildet.

2. Die im Vorhergehenden aufgestellte Ansicht über die Konstitution des Anthracens findet eine Stütze durch den

Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Benzol, Naphthalin und Anthracen. Diese bilden, wie schon Fritzsche 1857 hervorgehoben hat, eine eigentümliche Reihe¹⁾, deren Glieder sich durch die Differenz C_4H_2 unterscheiden. Zwischen den Siedepunkten der drei Kohlenwasserstoffe ist annähernd ein gleich großer Abstand. Anthracen siedet ungefähr bei derselben Temperatur wie Quecksilber; man erhält daher, wenn man 360° als Siedepunkt desselben annimmt, folgende Siedepunktsdifferenzen:

	Siedepunkt	Differenz	Schmelzpunkt
C_6H_6	80°	—	6°
$C_{10}H_8$	216°	136°	79°
$C_{14}H_{10}$	360°	144°	213°

Die beiden höheren Glieder zeigen eine sehr große Ähnlichkeit in Bezug auf äußeren Habitus und Krystallform. Sie krystallisieren beide monoklinisch und die Krystalle sind außerordentlich ähnlich, wie aus Messungen von P. Groth²⁾, die derselbe in Kürze veröffentlichen wird, hervorgeht.

Auch in den Schmelzpunkten und in den Löslichkeitsverhältnissen zeigen Benzol, Naphtalin und Anthracen den Charakter einer aufsteigenden Reihe. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt steigt der erstere und die Verbindung wird schwerer löslich.

3. Das Verhalten der drei Kohlenwasserstoffe gegen chemische Agentien spricht ferner gleichfalls für eine ähnliche Konstitution. Aus keinem derselben entsteht durch Oxydation eine Säure mit demselben Kohlenstoffgehalt. Sie zeigen alle eine große Beständigkeit in Bezug auf den chemischen Bau der Kohlenstoffatome, welche sich nur schwierig auseinander reißen lassen. Wie beim Benzol und Naphtalin treten beim Anthracen die Verbindungen der Chinongruppe als charakteristische Oxydationsprodukte auf.

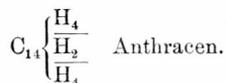
Alle Wasserstoffatome des Anthracens tragen, wie im Benzol und Naphtalin, den spezifisch aromatischen Charakter.

¹⁾ Als viertes Glied dieser Reihe ist wahrscheinlich, wie Galletly (Jahresber. 1864. 532) schon annahm, das Chrysen zu betrachten und daher als aus vier Benzolringen bestehend anzusehen. Diese Ansicht hat auch Strecker in seinem kürzlich erschienenen Lehrbuch ausgesprochen.

²⁾ Privatmitteilung.

Die Verbindungen, die durch Addition von Wasserstoff und Brom aus Anthracen entstehen, verhalten sich wie die entsprechenden Derivate des Benzols und Naphtalins. Es finden daher all die Gründe, die dafür sprechen, daß das Benzol aus einem geschlossenen Ring und das Naphtalin aus zweien besteht, auch für Anthracen Anwendung und sprechen gegen die Annahme von gesättigten oder ungesättigten Seitenketten.

Gestützt auf die im vorhergehenden begründete Annahme über die Konstitution des Anthracens, läßt sich noch ein Schritt weiter tun und die Lagerung der Atome in den Substitutionsprodukten mit in den Kreis der Betrachtung ziehen. Alizarin liefert bei der Oxydation Phtalsäure. Aus dieser Tatsache folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Chinonsauerstoffatome und die beiden Hydroxyle in dem mittleren und dem äußeren Benzolring enthalten sind. Um diese Ansicht durch Formeln ausdrücken zu können, ohne nötig zu haben, die des Anthracens ganz aufzulösen, kann man zweckmäßig diese folgendermaßen schreiben:



In dieser Formel sind die Wasserstoffatome, die einem und demselben Ring angehören, zusammengeschrieben und daher in so viel Gruppen geteilt, als Ringe im Anthracen anzunehmen sind.

Für das Alizarin erhält man dann nach obiger Betrachtung eine von folgenden beiden Formeln:



Nach der ersten befinden sich die Chinonsauerstoffatome in dem mittleren, nach der zweiten in dem äußeren Kern. Nach beiden Formeln ist die Phtalsäurebildung leicht verständlich. Die beiden Sauerstoff enthaltenden Kerne unterliegen der Oxydation und werden in die beiden Carboxyle, welche mit dem dritten Kern verbunden bleiben, und in Oxalsäure oder Kohlensäure verwandelt. Wollte man im Gegensatz zu diesen Formeln annehmen, im Alizarin seien alle Sauerstoffatome in

einem der äußeren Kerne enthalten, so dürfte keine Phtalsäure, sondern müßte eine Naphtalinbicarbonsäure entstehen. Ebenso wenig ist es wahrscheinlich, daß die Chinonsauerstoffe und die Hydroxyle unter die beiden äußeren Kerne verteilt sind, da man sonst bei der Oxydation eine substituierte Phtalsäure oder eine Benzoltetracarbonsäure erhalten würde.

Aus obigen Alizarinformeln folgt, daß auch die Verteilung der vier Bromatome im Tetrabromanthracen dieselbe ist, daß zwei Bromatome einem der äußeren und zwei dem inneren Ring angehören.

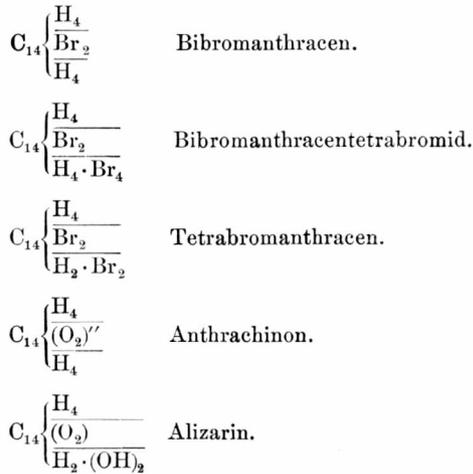
Es läßt sich nun ferner auch eine Ansicht darüber bilden, welche von obigen beiden Alizarinformeln die wahrscheinlichere sei. Obwohl die Betrachtungen, die wir hierzu anstellen müssen, hypothetischer als die vorhergehenden sind, so glauben wir doch, sie hier mitteilen zu dürfen.

Verschiedene Gründe führen zur Ansicht, daß im Anthrachinon die beiden Sauerstoffatome dem mittleren Benzolring angehören.

Aus Benzol entsteht durch direkte Oxydation kein Chinon, aus Naphtalin läßt sich Naphtachinon schwierig direkt¹⁾ erhalten, aus Anthracen dagegen entsteht das entsprechende Derivat mit größter Leichtigkeit. Es spricht dies dafür, daß eine größere Kohlenstoffanhäufung die Chinonbildung erleichtere. Im Anthracen sind nun die dem mittleren Ring angehörenden Wasserstoffatome am meisten von Kohlenstoff umringt und es läßt sich daher die leichte Entstehung von Anthrachinon für die obige Annahme anführen. Ferner unterstützt die große Beständigkeit des Anthrachinons diese Ansicht. Wären die Sauerstoffatome in einem der äußeren Kerne enthalten, so würde sich dieser wahrscheinlich leichter oxydieren lassen und man würde eine Naphtalinbicarbonsäure erhalten. Die Bildung von Anthrachinon aus Bibromanthracen durch oxydierende Mittel, welche Bibrombenzol und Bibromnaphtalin nicht in die entsprechenden Chinone verwandeln, macht es wahrscheinlich, daß die Bromatome diejenigen Wasserstoffatome ersetzen, die eine besondere Stellung einnehmen, die gewissermaßen noch aromatischer sind als die des Benzols und

¹⁾ Hermann, Ann. Chem. **151**. 63 [1869].

Naphtalins. Wenn man diese Betrachtungen gelten läßt, was um so eher geschehen kann, da vieles für dieselbe und nichts dagegen spricht, so ergeben sich für die Brom- und Chinon-derivate des Anthracens folgende Formeln:



In dem Vorhergehenden sind alle bisher vom Anthracen sich herleitenden Derivate, deren Formeln analytisch festgestellt sind, besprochen und die meisten experimentell untersucht worden; es ist daher wohl zweckmäßig, dieselben zum Schluß zusammenzustellen:

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Anthracen.
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}, \text{H}_2$	Anthracenbihydrür.
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}, \text{H}_6$	Anthracenhexahydrür.
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$	Bibromanthracen.
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2, \text{Br}_4$	Bibromanthracentetabromid.
$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_3$	Tribromanthracen.
$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_4$	Tetrabromanthracen.
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}, \text{Cl}_2$	Anthracenbichlorid.
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}$	Monochloranthracen.
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$	Bichloranthracen.
$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_4$	Tetrachloranthracen.
$\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{O}_2)''$	Anthrachinon.
$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}(\text{O}_2)''$	Bromanthrachinon.
$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2(\text{O}_2)''$	Bibromanthrachinon.
$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{O}_2)''$	Bichloranthrachinon.
$\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2(\text{O}_2)''$	Binitroanthrachinon.

$C_{14}H_6(OH)_2(O_2)''$	Alizarin und (Chrysophansäure?).
$C_{14}H_5(OH)_3(O_2)''$	Purpurin.
$C_{14}H_4(NO_2)(OH)_3(O_2)''$	Nitropurpurin (Strecker).
$C_{14}H_4(OH)_4(O_2)''$	Pseudopurpurin.
$C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2(O_2)''$	Chrysamminsäure.
$C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)(OH)(O_2)''$	Chrysamidsäure.
$C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2)(OH)_2(O_2)''$	Hydrochrysamid. ¹⁾

Zum Schluß erfüllen wir die angenehme Pflicht, Herrn Dr. Martius für die große Freundlichkeit, mit der er uns das im Anfang unserer Arbeit so schwierig zu verschaffende Anthracen zur Verfügung stellte, unseren besten Dank zu sagen.

Berlin, Laboratorium der Gewerbeakademie.

30.

Über Fabrikation von künstlichem Alizarin

von H. Caro, C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3. 359, 360 [1870].)

(Engl. Patent, datiert den 25. Juni 1869.)²⁾

Unsere Erfindung ist eine Verbesserung der von Carl Liebermann und Carl Graebe unter dem 18. November 1868 (Nr. 3850) patentierten Erfindung, welche die Darstellung künstlichen Alizarins auf die Wirkung kaustischer Alkalien auf Bibrom- und Bichloranthrachinon gründet. Wir haben gefunden, daß man zu dem gleichen Resultat gelangt, wenn man in obigem Prozeß Schwefelsäure an Stelle des Chlors oder Broms anwendet. Man erhält so Anthrachinonsulfosäuren, welche mit kaustischen Alkalien erhitzt, Alizarin liefern.

¹⁾ Jetzt als $C_{14}H_2(NH_2)_4(OH)_2O_2$ erkannt.

²⁾ Perkin hat einen Tag nach uns (den 26. Juni 1869) die unter a beschriebene Methode zur Darstellung von künstlichem Alizarin in England gleichfalls patentiert.

Zwei verschiedene Prozesse sind in dem obenerwähnten Patent zur Gewinnung gebromter und gechlorter Anthrachinonderivate angegeben:

1. Unterwirft man Anthracen der Einwirkung oxydierender Mittel und behandelt das so gewonnene Anthrachinon mit Brom oder Chlor.

2. Behandelt man zunächst Anthracen mit Brom und Chlor und unterwirft das Produkt einem Oxydationsverfahren, bei dem man Bibrom- oder Bichloranthrachinon erhält.

In ähnlicher Weise erhält man die Anthrachinonsulfonsäuren, deren spezielle Darstellung folgende ist:

a) Ein Gewichtsteil Anthrachinon wird mit drei Gewichtsteilen Schwefelsäure (von 1,848 spez. Gew.) in einer Retorte auf ungefähr 260° erhitzt, bis die Mischung kein Anthrachinon mehr erhält, was man daran erkennt, daß eine Probe sich klar in Wasser löst. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, vom Gips abfiltriert und die Lösung mit kohlensaurem Kali versetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird zur Trockne abgedampft.

b) Ein Gewichtsteil Anthracen wird mit 4 Tln. Schwefelsäure (von 1,848 spez. Gew.) während einiger Stunden auf ungefähr 100° erhitzt, dann steigert man die Temperatur auf 150° und erhält sie eine Stunde auf derselben. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit ungefähr dem dreifachen Gewicht Wasser und fügt auf einen Teil des angewandten Anthracens 2—3 Tle. Braunstein hinzu. Das Ganze wird einige Zeit gekocht. Um den Prozeß sicher zu vollenden, kann man die Mischung konzentrieren oder selbst bis zur Trockne abdampfen. Die Schwefelsäure wird mit Kalk neutralisiert, durch einen Überschuß das gelöste Mangan gefällt und zu dem Filtrat kohlensaures Kali oder Soda gesetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird eingedampft.¹⁾

Die so nach *a* oder *b* erhaltene Salzmasse wird mit ihrem doppelten bis dreifachen Gewicht festen Ätzkalis oder Natrons in

¹⁾ Die wissenschaftliche Ausarbeitung der aus Anthracen und aus Anthrachinon entstehenden Sulfosäuren behalten wir uns für eine spätere ausführliche Publikation vor.

wenig Wasser gelöst und auf 180—260° während einer Stunde oder so lange erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe, mit Säure übersättigt, einen reichlichen Niederschlag von Alizarin gibt. Man löst alsdann die Gesamtmasse in Wasser, versetzt mit Säure, sammelt das ausgeschiedene Alizarin auf einem Filter und süßt mit Wasser aus.¹⁾

An Stelle von Mangansuperoxyd können andere Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure, benutzt werden, wendet man Chromsäure an, so muß man den nicht reduzierten Teil derselben vor dem Kalkzusatz durch schweflige Säure zu Chromoxyd verwandeln. Bei Anwendung von Salpetersäure dampft man das Oxydationsgemisch so weit ab, bis die Salpetersäure zum größten Teil verjagt ist.

31.

Über Anthrachinon

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3. 634—636 [1870].)

In der Sitzung vom 11. April 1870 haben wir gelegentlich eines Vortrages über Fabrikation von künstlichem Alizarin, und zwar nur mündlich erwähnt, daß Anthrachinon, obwohl sehr indifferent gegen Kali, dennoch bei längerem Schmelzen damit

¹⁾ Bei dem Schmelzen der Anthrachinonbisulfosäuren mit Kali nimmt die Masse zunächst eine schöne blaue Farbe an, welche erst bei höherem Erhitzen in die violette Farbe des alizarinsäuren Kalis übergeht. Diese blaue Färbung rührt von dem Kalisalz einer in Wasser löslichen Sulfosäure her, die wir in Übereinstimmung mit Perkin als $C_{14}H_6 \begin{cases} O_2'' \\ SO_3H \\ OH \end{cases}$ zusammengesetzt ansehen. Wir behalten uns auch hierüber genauere Angaben vor.

auf 250° angegriffen würde. Wir haben damals keine näheren Angaben gemacht, weil wir die Absicht hatten, diese Reaktion genauer zu studieren. Da nun aber, wie u. a. die Abhandlung von Wartha¹⁾ zeigt, sich andere nicht nur technisch sondern auch wissenschaftlich mit der von uns begonnenen und noch nicht völlig abgeschlossenen Arbeit beschäftigen, so sehen wir uns zur kurzen Mitteilung der folgenden Beobachtungen gezwungen, deren weitere Ausarbeitung wir uns vorbehalten.

Erhitzt man Anthrachinon und Kali in einer Silberschale auf 250°, so wird die Masse bald blau, als ob sie Alizarin enthielte, fügt man aber Wasser zu dieser Schmelze hinzu, so entfärbt sich die Lösung, und man erhält fast nur Anthrachinon, welches sich in Flocken abscheidet. Bei lange fortgesetzter Einwirkung wird das Chinon stärker angegriffen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich alsdann das unzersetzte Anthrachinon ab, auf Zusatz von Säure zur filtrierten Lösung zeigt sich ein reichlicher farbloser Niederschlag, der mit Wasserdampf übergeht und nur eine Spur eines bräunlichen Farbstoffs (Alizarin?) hinterläßt. Die im Verhältnis zum zersetzten Anthrachinon in sehr bedeutender Menge abgeschiedene Säure ist Benzoesäure, deren Bildung als einziges Spaltungsprodukt des Anthrachinons darum interessant ist, weil sie es sehr wahrscheinlich macht, daß das Molekül des Anthrachinons in dieselben gleichen Hälften zerfällt, aus denen das Anthracen bei seiner Synthese aus Benzylchlorid entsteht.

Wenn man die Temperatur der Anthrachinon-Kalischmelze steigen läßt, so beobachtet man einen Moment, in welchem sich dieselbe mit einer grünschillernden Haut bedeckt. Gießt man um diese Zeit die Schmelze in Wasser, so färbt sich dasselbe prachtvoll kirschrot. Man filtriert schnell und bemerkt nun, daß das rote Filtrat sich sehr schnell unter Abscheidung weißer Flocken entfärbt. Läßt man die rote alkalische Lösung in Säure tropfen, so erhält man einen citronengelben amorphen Niederschlag, der sich bald an der Luft verändert und weiß wird. Der entstehende weiße Körper gibt mit wässrigem Kali keine rote Färbung mehr und ist in diesem Reagens unlöslich. Er ist Anthrachinon.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3. 545 [1870].

Man muß sich vor einem stärkeren Erhitzen der Kalischmelze hüten, da sonst heftige Wasserstoffentwicklung eintritt, mit der zugleich das Anthrachinon weiter zersetzt wird; dieses Endprodukt haben wir noch nicht genauer untersucht.

Man kann die gelbe, in Alkalien mit roter Farbe lösliche Verbindung noch auf eine andere Art erhalten, nach welcher die Darstellung der Substanz sich aufklärt. Übergießt man ein Gemisch von Anthrachinon und Zinkstaub mit wässerigem Kali, so wird die Lösung schon in der Kälte rot.

Böttger hat diese Reaktion schon früher beobachtet, ohne eine Erklärung dafür zu geben. Man vollendet die Einwirkung, indem man einige Minuten auf 100° erwärmt, wobei das Anthrachinon quantitativ umgewandelt wird. Da, wo die Luft Zutritt hat, wird entweder Anthrachinon oder ein grüner intermediärer Körper abgeschieden. Man filtriert und fällt bei Abschluß der Luft mit Säure. Der gelbe Niederschlag wird im Kohlensäurestrom auf ein Filter gebracht, das sich im Plantamourschen Trichter befindet, und in demselben Gase getrocknet. Er löst sich sehr schwer in Schwefelkohlenstoff; von Alkohol und Äther wird er zwar mit gelber Farbe von prachtvoll grüner Fluorescenz gelöst, der größte Teil aber dabei, wenn die Luft nicht abgehalten wurde, in Anthrachinon verwandelt. Aus heißer Carbonsäure erhält man ihn in kleinen gelben Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn violett, doch geht diese Färbung fast momentan in die gewöhnliche gelbe, von Anthrachinon in Schwefelsäure, über.

Wir haben auf die chinonartige Natur des Anthrachinons bisher nur aus seiner Zusammensetzung und direkten Bildung aus Anthracen bei der Oxydation, aus seinem Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid und aus der Tatsache geschlossen, daß dasselbe durch Einführung zweier Hydroxyle Alizarin liefert, welches unbedingt als ein Chinon anzusehen ist. Der Nachweis, daß ein Anthrahydrochinon existiere, zu welchem das Anthrachinon in demselben Verhältnis stehe, wie das gewöhnliche Chinon zum Hydrochinon, war uns bisher nicht gelungen; wir erklärten unsere vergeblichen Versuche in dieser Richtung mit einer leichten Rückbildung von Anthrachinon, wofür das Verhalten des reduzierten Alizarins (des Tetraoxyanthracens) sprach, da dieses an der Luft sehr bald wieder in Alizarin

übergeht.¹⁾ Die oben beschriebene Verbindung füllt diese Lücke aus, da sie nichts anderes als Anthrahydrochinon oder Anthrachinonhydron oder wahrscheinlich ein Gemenge beider ist.



Es ist möglich, daß die gelbe Farbe des Reduktionsprodukts und die rote seiner alkalischen Lösung von Anthrachinhydron herrührt, und daß das Anthrahydrochinon selbst farblos ist. Übergießt man das trockene Reduktionsprodukt mit starkem Kali, so wird die Oberfläche für eine kurze Zeit prachtvoll dunkelgrün, wahrscheinlich von Anthrachinonhydron. Das Anthrahydrochinon absorbiert in alkalischer Lösung Sauerstoff; es reduziert die Fehlingsche Flüssigkeit, wobei aber das gleichzeitig abgeschiedene Anthrachinon die Reduktion un deutlich macht.

Die Entstehung der Substanz beim Schmelzen mit Kali erklärt sich leicht daraus, daß der in der Schmelze entwickelte Wasserstoff zur Reduktion benutzt wird. Sie kann, obwohl schwierig, in geringer Menge auch erhalten werden, indem man Anthrachinon mit Alkohol, Natriumamalgam und etwas Kali kocht.

Die angegebene Reduktionsmethode scheint für die Darstellung von Hydrochinonen aus den Chinonen von hohem Atomgewicht allgemein anwendbar zu sein. Aus Bibromanthrachinon erhält man die Hydroverbindung nach dem Fällen mit Salzsäure in grünen Flocken. Das rote Chrysochinon wird zu einer durch Säure farblos gefällten Verbindung reduziert, welche nicht ganz so luftempfindlich ist wie die analoge des Anthracens, aber allmählich wieder in Chrysochinon übergeht. Sie löst sich mit schmutzig grüngelber Farbe in Schwefelsäure, die beim Schütteln mit Luft in einiger Zeit in die prachtvoll königsblaue übergeht, welche der Lösung von Chrysochinon in Schwefelsäure eigen ist.

¹⁾ Wendet man zur Reduktion von Alizarin Zinkstaub und Kali statt Natriumamalgam an, so erhält man eine gelbe Lösung, die mit Luft geschüttelt nur allmählich in die violette des alizarinsauren Kalis übergeht.

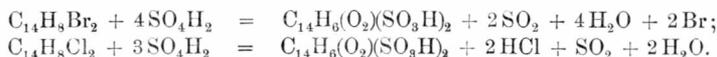
32.

Über Alizarin und Purpurin

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3. 636 [1870].)

Wir haben gefunden, daß man die Anthrachinonbisulfosäure aus Anthracen ohne Oxydation, durch direkte Einwirkung eines Gemisches von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure auf Bibrom- oder Bichloranthracen darstellen kann. Beide Verbindungen lösen sich in der kalten Säure mit prachtvoll grüner Färbung, welche in wenigen Sekunden in eine schön fuchsinrote übergeht. Wasser fällt aber die Verbindungen unverändert wieder aus. Beim Erhitzen verschwindet die Farbe; die Bromverbindung stößt rote Dämpfe von Brom, die Chlorverbindung solche von Salzsäure aus und es bildet sich Anthrachinonbisulfosäure nach den Gleichungen:



Die so erhaltenen Sulfosäuren liefern beim Schmelzen mit Kali Alizarin.

Wir haben auch einige Versuche angestellt, Alizarin in Purpurin überzuführen. Alizarin gibt, mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, eine Sulfosäure, deren Salze meist ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechenden der Schwefelsäure zeigen. Man fällt am besten mit kohlensaurem Blei und erhält dann beim Einleiten von Schwefelwasserstoff die freie Säure in Lösung. Baryt und Bleizucker geben einen rotvioletten, Tonerdesalze bei Zusatz von Ammoniak einen orangefarbenen Niederschlag. In Wasser ist die Alizarinsulfosäure in jedem Verhältnis mit gelber, in Kalilauge mit schön kirschroter Farbe löslich. Schmilzt man sie mit Kali, so ist der Punkt schwer zu treffen, wo sie zersetzt wird, da man leicht überschmilzt. Man erhält beim Übersättigen mit Säure einen Niederschlag, von dem ein Teil leicht löslich ist und beim Auswaschen verschwindet; der auf dem Filter bleibende Rest gab bei der Sublimation eine geringe Menge eines aus gelb-

roten Krystallen bestehenden Sublimats, welches mit Kali die Farbenreaktion des Alizarins zeigte. Wahrscheinlich findet diese Rückbildung nach folgender Gleichung statt:



Purpurin konnte nicht nachgewiesen werden.

33.

Über Anthracencarbonsäure

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2. 678, 679 [1869].)

Harnitzky hat vor einiger Zeit Versuche über die Einwirkung von gasförmigem Chlorkohlenoxyd auf Benzol veröffentlicht, welche ihn zur Synthese der Benzoesäure führten. Seitdem hat Berthelot¹⁾ die Richtigkeit dieser Angaben für das Benzol bestritten und für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen, daß Phosgen nicht auf sie einwirkt. Wir haben deshalb untersucht, wie das sehr reaktionsfähige Anthracen sich in dieser Hinsicht verhält; wir sind dadurch zur Synthese der Anthracencarbonsäure gelangt.

Zu unsern Versuchen bedienen wir uns des nach Emmerling und Lengyels Methode dargestellten flüssigen Phosgens. Schmilzt man Anthracen mit einem Überschuß desselben in Röhren ein, so bemerkt man selbst bei längerem Erwärmen auf 100° keine Einwirkung; nach dem Erhitzen auf 180° zeigt sich jedoch beim Aufschmelzen Druck von entweichender Salzsäure. Man vollendet die Reaktion durch 12stündiges Erhitzen auf 200°. Das Rohr wird vor dem Öffnen in eine Kältemischung gebracht; nach dem Aufschmelzen destilliert man das überschüssige Chlorkohlenoxyd im Wasserbade ab und fängt es in einem Kölbchen auf, welches sich in einer Kältemischung befindet. Der Rohrinhalt wird mit Sodalösung

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2. 288 [1869].

digert, welche ein Harz ungelöst läßt. Beim Ansäuern des Filtrats fällt eine Säure in hellgelben Flocken aus, die aus verfilzten Nadeln bestehen. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, man kann sie aus kochendem umkrystallisieren, obwohl sie auch in diesem nur wenig löslich ist. Aus Alkohol, in dem sie sich schon in der Kälte leicht löst, erhält man sie in langen, seideglänzenden hellgelben Nadeln. Die Analyse zeigt, daß ihr die Zusammensetzung $C_{14}H_9.COOH$ (Anthracenmonocarbonsäure) zukommt, ein Umstand, der bei dem Überschuß an Chlorkohlenoxyd und der sonstigen Neigung des Anthracens, 2 Atome Wasserstoff zu substituieren, beachtenswert erscheint.

Der Schmelzpunkt der Säure scheint bei 206° zu liegen, wenigstens schmilzt sie im Capillarröhrchen stets bei dieser Temperatur, indem gleichzeitig Kohlensäure entweicht. Erwärmt man aber eine etwas größere Menge langsam im Ölbade, so bemerkt man, daß schon bei 150° ein geringer Teil zerfällt und ein Sublimat von Anthracen liefert. Mit Natronkalk oder bei stärkerem Erhitzen für sich ist die Zersetzung in Anthracen und Kohlensäure vollständig. Ein ähnliches Zerfallen zeigen die Salze beim Erhitzen. Sie sind meist in Wasser und Alkohol löslich; das Barytsalz ist weiß, das Silbersalz zeigt unter dem Mikroskop gedrungene Säulen von hellgelblicher Farbe. Es ist wasserfrei und nach der Formel $C_{14}H_9.COOAg$ zusammengesetzt.

Eigentümlich ist das Verhalten der Anthracencarbonsäure bei der Oxydation. Sie wurde dazu in Eisessig gelöst und mit Chromsäure gelinde erwärmt. Es bildete sich Anthrachinon, welches an seinen physikalischen Eigenschaften und durch die Analyse nachgewiesen wurde.



Es ist möglich, daß bei gelinderer Oxydation eine Anthrachinoncarbonsäure erzeugt wird, vielleicht aber steht die Carboxylgruppe an der Stelle, welche ein Sauerstoffatom im Anthrachinon einnimmt, und muß dann bei der Oxydation eliminiert werden. Wir setzen die Untersuchung dieser Säure fort.

34.

Über Anthracenderivate

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ann. Chem. **160**. 121—145 [1871].)

Als Ergänzung zu unserer ausführlichen Abhandlung über Anthracen¹⁾ stellen wir im folgenden einige neue Beobachtungen zusammen, die wir bisher nur zum Teil in kürzerer Form in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (**2**. 698 [1869]; **3**. 379 und 634 [1870]; **4**. 108 [1871]) veröffentlicht hatten.

I. Anthracencarbonsäure, C₁₄H₉.CO₂H.

Während es, wie Berthelot mitteilt, weder ihm noch verschiedenen anderen Chemikern gelungen ist, die Harritzkysche Synthese des Benzoylchlorids aus Benzol und Chlorkohlenoxyd zu wiederholen und sich auch das Naphthalin²⁾ ebenso indifferent gegen diese Verbindung verhält, läßt sich aus Anthracen mit Hilfe derselben die Anthracencarbonsäure darstellen.

Beim Erhitzen von Anthracen mit flüssigem Chlorkohlenoxyd in zugeschmolzenen Röhren auf 100° blieben beide Körper vollständig unverändert. Erst nachdem die Temperatur bis auf ungefähr 180° gesteigert worden war, hatte der Röhreninhalt ein verändertes Aussehen angenommen und traten beim Öffnen der Röhre reichliche Mengen von Salzsäure auf. Zur Gewinnung des entstandenen Produkts wurden deshalb die Röhren während 10—12 Stunden auf 180—200° erwärmt. Die Temperatur höher zu steigern ist ungünstig, indem sich dann weniger Säurechlorid bildet und mehr Nebenprodukte

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. VII. 257 [1870]. Dieses Buch, Abhandl. **29**. S. 246.

²⁾ Es ist uns in Übereinstimmung mit Berthelots Angaben weder mit Benzol noch mit Naphthalin gelungen, durch Erhitzen mit flüssigem Chlorkohlenoxyd in zugeschmolzenen Röhren Benzoesäure oder Naphtoesäure zu erhalten.

entstehen. Diese Beobachtung erklärt auch, warum Berthelot bei einer Wiederholung unserer Versuche keine Säure erhielt. Ob, wie aus den Angaben dieses Chemikers hervorzugehen scheint, bei 230° gar kein Säurechlorid mehr erhalten wird, haben wir nicht durch besondere Versuche kontrolliert.

Nachdem die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Anthracen beendet war, wurden die Röhren in eine Kältemischung gestellt und dann aufgeblasen. Es entwichen hierauf Ströme von Salzsäuregas, während das nicht verbrauchte Chlorkohlenoxyd zurückblieb. Um dieses wieder zu gewinnen, wurde die Röhre mit einem U-förmigen Glasrohr, welches in einer Kältemischung stand, verbunden und dann in warmes Wasser eingetaucht, so daß das Chlorkohlenoxyd überdestillierte und sich in dem abgekühlten Gefäß kondensierte. Der Röhreninhalt, welcher aus gelben Krystallen und einer braunen harzigen Masse bestand, wurde mit verdünnter Sodalösung digeriert. Es blieben die braun gefärbten Substanzen ungelöst, während aus dem Filtrat sich auf Säurezusatz gelbe Flocken ausschieden. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser, was wegen der geringen Löslichkeit nur bei kleinen Mengen zweckmäßig ist, oder bequemer aus Alkohol erhält man die Anthracencarbonsäure in Form hübscher Nadeln. Die Ausbeute war im Verhältnis zum angewandten Anthracen eine geringe.

0,1944 g gaben 0,5735 CO₂ und 0,0819 H₂O.

Die Zahlen führen zur Formel der Anthracenmonocarbonsäure, C₁₄H₉.CO₂H.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	81,08	80,45
H	4,50	4,67

Eigenschaften und Verhalten. — Wir erhielten die Anthracencarbonsäure in gelblich gefärbten Nadeln; vermutlich rührt aber die Färbung nur von einer Beimengung her, welche der Säure sehr energisch anhaftet. Sie löst sich leicht in Äther, Alkohol und Eisessig, dagegen sehr wenig in Wasser; in heißem reichlicher wie in kaltem. Beim Erwärmen schmilzt sie bei 206°, zersetzt sich aber dabei langsam in Anthracen und Kohlensäure. Man beobachtet daher bei der Schmelz-

punktsbestimmung ein fortwährendes Entwickeln von Gasbläschen aus der geschmolzenen Masse. Dieses Zerfallen beginnt schon bei niedriger Temperatur; beim Erwärmen der Anthracencarbonsäure in einem Reagensrohr, welches in einem Ölbad stand, zeigten sich schon bei 150° Blättchen von Anthracen.

In derselben Weise zerlegt sich die Anthracencarbonsäure beim Erhitzen mit *Natronkalk*. Führt man den Versuch in einer Verbrennungsröhre aus, so setzen sich im vorderen kalt gehaltenen Teil derselben Blättchen ab, welche bei 210° schmelzen, die charakteristische Pikrinsäureverbindung liefern und auch in allen anderen Eigenschaften sich als Anthracen zu erkennen geben. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß die von uns erhaltene Säure ein Carboxyderivat des Anthracens ist.

Höchst eigentümlich ist das Verhalten derselben gegen *Oxydationsmittel*. Löst man sie in Eisessig, fügt Chromsäure hinzu und erwärmt, so entweicht Kohlensäure und beim Erkalten scheiden sich lange gelbe Nadeln aus, die sich sofort als Anthrachinon zu erkennen geben. Um vollkommen sicher zu gehen, wurden dieselben der Analyse unterworfen, welche keinen Zweifel darüber läßt, daß die Anthracencarbonsäure durch Oxydation in Anthrachinon übergeht.

0,1036 g gaben 0,3054 CO₂ und 0,0381 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₂	Gefunden
C	80,77	80,40
H	3,85	5,05

Verdünnte Salpetersäure verwandelt gleichfalls die Anthracencarbonsäure beim Erwärmen in Anthrachinon, welches aber in diesem Fall mit Nitrokörpern verunreinigt ist.

Die Oxydation der Anthracencarbonsäure entspricht folgender Gleichung:



Salze der Anthracencarbonsäure. — Basen und Carbonaten gegenüber verhält sich die Anthracencarbonsäure wie eine starke organische Säure. Wir haben nur das Silber- und Bariumsalz analysiert, da die Darstellung größerer Mengen dieser Säure sehr mühselig ist. Die angeführten Analysen beweisen aber zur Genüge, daß trotz des Überschusses von

Chlorkohlenoxyd nur eine Carboxylgruppe in das Anthracen eingetreten ist.

Das *Silbersalz*, $C_{14}H_9 \cdot CO_2Ag$, wurde durch Erwärmen von in Alkohol gelöster Säure mit frisch gefälltem Silbercarbonat, Verjagen des Alkohols und Lösen in Wasser gewonnen. Beim Eindampfen des Filtrats schied sich das in Wasser leicht lösliche Salz als gelbliches krystallinisches Pulver aus. Unter dem Mikroskop lassen sich Säulen erkennen.

0,0478 g gaben 0,0154 Ag.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_2Ag$	Gefunden
Ag	32,8	32,2

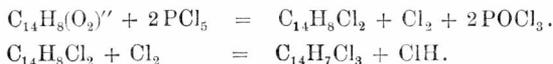
Das *Bariumsalz*, $(C_{14}H_9CO_2)_2Ba$, aus Bariumcarbonat und der freien Säure gewonnen, löst sich leicht in Wasser, und zwar in kochendem kaum mehr wie in kaltem. Durch Eindampfen der Lösung schieden sich undeutlich ausgebildete, gelblich gefärbte Krystalle aus, die bei 160—170° nichts an Gewicht verloren.

0,2004 g lieferten 0,0692 $BaCO_3$.

	Berechnet für $C_{30}H_{18}O_4Ba$	Gefunden
Ba	23,7	24,0

II. Verhalten des Anthrachinons gegen verschiedene Reagentien.

1. *Einwirkung von Phosphorchlorid auf Anthrachinon.* — Das Verhalten der aus Anthracen durch Oxydation entstehenden Verbindung gegen Phosphorchlorid bestätigt von neuem, daß dieselbe zu der Gruppe der Chinone gehört. Die Reaktion ist der bei dem Trichlorchinon und dem Bichlornaphtochinon beobachteten vollkommen analog. Es bildet sich, entsprechend folgenden beiden Gleichungen, Trichloranthracen, indem die beiden Sauerstoffatome des Anthrachinons gegen zwei Chloratome ausgetauscht werden und gleichzeitig das bei dieser Reaktion frei werdende Chlor weiter substituierend einwirkt.



Diese Reaktion tritt hier aber nicht so glatt auf wie bei den Chinonen des Benzols und Naphtalins, indem ein Teil des

Phosphorchlorids Chlor abgibt, welches substituierend wirkt. Dem Trichloranthracen sind deshalb, wie die Analysen zeigen, höher gechlornte Produkte beigemischt. Wir verfahren bei diesen Versuchen genau so, wie der eine von uns früher beim Chloranil. Anthrachinon wurde mit 2 Mol. Phosphorchlorid und einer Beimischung von Phosphoroxchlorid mehrere Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 190—200° erwärmt. Die Röhre zeigte beim Öffnen starken Druck und es entwickelte sich Salzsäure in reichlicher Menge. Der Inhalt derselben wurde mit Wasser behandelt und das Unlösliche aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden gelbe Nadeln erhalten, die sich unzersetzt sublimieren ließen und durch wässerige oder alkoholische Kalilauge sich nicht veränderten. Dieselben lösen sich schwer in Alkohol und Äther, aber leicht in Benzol. Die Analyse zeigt, daß dem Trichloranthracen noch eine chlorreichere Verbindung beigemischt ist.

0,2650 g gaben 0,1022 AgCl. 0,1431 g gaben 0,3047 CO₂ und 0,0332 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₇ Cl ₃	Gefunden
C	59,59	58,07
H	2,48	2,50
Cl	37,93	38,75

Bei zwei anderen Versuchen ergaben die Analysen Zahlen, die sich den für Tetrachloranthracen berechneten sehr nähern.

0,2365 g gaben 0,4699 CO₂ und 0,0451 H₂O. 0,4475 g gaben 0,2623 AgCl. 0,1750 g gaben 0,3012 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₁₄ H ₇ Cl ₃	C ₁₄ H ₆ Cl ₄		
C	59,6	53,2	54,3	—
H	2,5	1,9	2,1	—
Cl	37,9	44,8	44,1	42,6

Es zeigt sich beim Anthrachinon demnach eine ähnliche Erscheinung wie beim Chrysochinon, aus dem der eine von uns durch Phosphorchlorid Dekachlorchrysen erhielt.

2. Überführung des Anthrachinons in Anthrahydrochinon. —

In unserer ersten Abhandlung teilten wir mit, daß das Anthrachinon wie die gechlornten Naphtochinone durch schweflige Säure nicht reduziert wird, daß es aber auch mit Jodwasserstoffsäure nicht gelingt aus demselben Bioxyanthracen zu

erhalten, indem bei niederer Temperatur keine Reduktion eintritt, bei höherer Temperatur das Anthrachinon oder vermutlich das als Zwischenprodukt auftretende Anthrahydrochinon sich in Anthracen verwandelt. Wir haben nun in einem Gemenge von Zinkstaub und Kalilauge oder Natronlauge ein geeignetes Mittel gefunden, um Anthrachinon in die entsprechende Hydroverbindung überzuführen. Übergießt man ein Gemenge von Zinkstaub und Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit schon in der Kälte rot und das Anthrachinon geht in Lösung.¹⁾ Schneller zeigt sich diese Erscheinung bei gelindem Erwärmen. Gießt man die alkalische Flüssigkeit, nachdem sich das Anthrachinon gelöst hat, in eine Säure, so werden gelbe Flocken gefällt, die frisch niedergeschlagen sich in Natronlauge zum größten Teil wieder auflösen, sich aber, wenn sie einige Zeit mit der Luft in Berührung bleiben, in Anthrachinon zurückverwandeln. Auch die alkalische, von dem Zinkstaub getrennte Flüssigkeit entfärbt sich beim Stehen an der Luft bald, und es scheidet sich Anthrachinon aus, welches zum Teil in Nadeln anschießt.

Um bei dieser leichten Veränderlichkeit des aus Anthrachinon entstehenden Reduktionsprodukts dasselbe rein zu erhalten, verfahren wir in folgender Weise. In einem Glas Kolben wurde gut gepulvertes Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge erwärmt und dann Zinkstaub zugefügt. Nach wenigen Minuten ist das Anthrachinon gelöst. Man gießt dann die Flüssigkeit durch ein großes Faltenfilter in eine dreihalsige Flasche, welche so viel Salzsäure enthält, daß diese auch nach Zusatz der ganzen Flüssigkeit noch im Überschuß vorhanden ist. Durch die Woulffsche Flasche streicht während der Filtration ein starker Kohlensäurestrom. Den in der Flasche ausgeschiedenen Niederschlag läßt man sich zu Boden setzen, fügt an Stelle des Trichters ein heberartiges Rohr ein und drückt mittels der Kohlensäure die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit aus dem Gefäß. Zum Auswaschen, welches durch Dekantation in der Flasche selbst ausgeführt wird,

¹⁾ Böttcher hat diese Beobachtung gleichzeitig mit uns gemacht (Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt 1869, 1870), ohne aber eine Erklärung für dieselbe zu geben.

benutzt man Wasser, durch welches zum Entfernen der absorbierten Luft Kohlensäure geleitet war. Den vollkommen ausgewaschenen Niederschlag rührt man auf und drückt ihn mittels des Kohlensäurestroms durch den Heber auf einen Warmwassertrichter, der mit einer durchbohrten Glasplatte möglichst gut verschlossen und mit Kohlensäure angefüllt ist. Die Verbindung wird über Schwefelsäure im luftleeren Raum oder in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator vollständig getrocknet. Sie ist alsdann weniger veränderlich wie im feuchten Zustand, doch verwandelt sich auch die trockene Substanz beim Liegen an der Luft nach und nach in Anthrachinon.

0,2068 g gaben 0,6069 CO₂ und 0,0939 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	80,00	80,03
H	4,76	5,02

Aus der Analyse geht hervor, daß das Anthrachinon bei der Reduktion Wasserstoff aufgenommen und sich in Bioxyanthracen verwandelt hat. Es läßt sich aber aus derselben nicht mit Sicherheit entscheiden, ob dem Anthrahydrochinon (Bioxyanthracen) C₁₄H₈(OH)₂ nicht noch eine den Chinhydrone entsprechende Verbindung beigemischt ist, da die Zahlen, welche sich für Anthrachinhydrone, C₁₄H₈(OH).O—O.C₁₄H₈(OH), (C = 80,38 und H = 4,30) berechnen, nicht viel von den obigen abweichen.

Die rote Farbe, mit der sich das Reduktionsprodukt in Alkalien löst, spricht für die Gegenwart eines Chinhydrone. Versuche, diese Frage durch Behandeln des Reduktionsprodukts mit Chloracetyl zu entscheiden, haben bisher zu keinem definitiven Resultat geführt.

3. *Verhalten des Anthrachinons gegen Kalihydrat.* — Abweichend von der Angabe in unserer ersten Abhandlung haben wir inzwischen gefunden, daß Anthrachinon bei hinreichend hohem Erhitzen mit Kalihydrat verändert wird, wie dies auch Wartha¹⁾ beobachtet hat. Doch weichen unsere Ergebnisse nicht unerheblich von denen dieses Chemikers ab. Obwohl wir den Versuch öfters wiederholten, gelang es uns nicht, die Bildung von Alizarin beim Schmelzen von Anthrachinon mit

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3. 545 [1870].

Kalihydrat zu konstatieren, und es müssen daher ganz besondere Umstände nötig sein, damit diese von Wartha beschriebene Reaktion eintritt.

Erwärmt man Anthrachinon mit Kalihydrat und etwas Wasser, so färbt sich bei ungefähr 250° die Masse alizarinviolett, während vorher häufig eine grüne Färbung zu beobachten ist; verdünnt man aber mit Wasser, so verschwindet die Farbe wieder. Da sie sich nun besonders leicht bei Gegenwart reduzierender Substanzen bildet und beim Verdünnen mit Wasser und Stehen an der Luft wieder verschwindet, so scheint es uns am wahrscheinlichsten, daß sie von Anthrachinhydron oder einer ähnlichen Verbindung herrührt. Diese Reduktion ist vermutlich von gleichzeitiger Oxydation eines andern Teils des Anthrachinons begleitet. Welche Produkte hierbei entstehen, ob unter gewissen Bedingungen hierbei geringe Mengen Alizarin sich bilden, haben wir nicht feststellen können; dagegen haben wir gefunden, daß bei weiterem Erhitzen die Reaktion wesentlich in anderer Weise verläuft, indem Anthrachinon Benzoesäure liefert. Läßt man die Einwirkung längere Zeit bei 250° andauern, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit einer Säure, so scheidet sich ein weißer voluminöser Niederschlag von Benzoesäure aus, deren Natur durch ihre charakteristischen Eigenschaften vollkommen sichergestellt wurde. Die Menge der entstehenden Benzoesäure ist im Vergleich zum zersetzten Anthrachinon so bedeutend, daß sehr wahrscheinlich das Anthrachinon 2 Mol. benzoesaures Kali liefert, wozu die Aufnahme der Elemente 2 Mol. Kalihydrat nötig ist.



Durch die Reaktion ist es demnach möglich das Anthracen in ähnlicher Weise zu spalten, wie es sich synthetisch aus Benzylchlorid oder Toluol bildet.

III. Anthrachinonsulfosäuren.

Wie wir zuerst in Gemeinschaft mit Caro¹⁾ fanden, wird Anthrachinon beim Erwärmen mit Schwefelsäure über 200° in Sulfosäuren verwandelt, welche beim Schmelzen mit Kali-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3. 379 [1870]. Perkin hat zwei Tage nach uns ein Patentgesuch auf dieselbe Methode eingereicht.

hydrat Alizarin liefern. Bei der analytischen Untersuchung der entstehenden Säuren hat sich nun gezeigt, daß sich hierbei je nach den Umständen Monosulfosäure oder Bisulfosäure bildet. Verfährt man so wie Caro und wir in unserem englischen Patent beschrieben haben, daß 1 Tl. Anthrachinon mit 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf ungefähr 260° erhitzt wird, bis alles Anthrachinon sich in Sulfosäuren verwandelt hat, aus einer herausgenommenen Probe auf Wasserzusatz sich also kein Anthrachinon mehr ausscheidet, so erhält man Gemenge beider Sulfosäuren. Je nachdem man länger oder kürzer erwärmt und die Temperatur mehr oder weniger steigert, überwiegt die eine oder die andere. Ob bei dieser Reaktion verschiedene isomere Monosulfosäuren oder Bisulfosäuren sich bilden, haben wir bisher nicht verfolgt, indem die Trennung der Säuren eine sehr schwierige ist. Wir können daher für den Augenblick die Einwirkung zwischen Schwefelsäure und Anthrachinon nur in ihren allgemeinsten Zügen angeben, hoffen aber, daß die Entwicklung der Alizarinindustrie gestatten wird, später auch die Frage nach dem Auftreten isomerer Verbindungen zu beantworten.

Die Bedingungen, unter denen sich im kleinen nur die Monosulfosäure oder die Bisulfosäure bildet, genau festzustellen ist sehr schwierig. Wir erhielten überwiegend die erste bei Anwendung von 2—3 Tln. Schwefelsäure und Erhitzen auf 250 — 260° . Selbst bei länger fortgesetztem Erwärmen war alsdann nur wenig Bisulfosäure entstanden. Zur Gewinnung der zweiten wurden 4—5 Tle. Schwefelsäure angewendet, und nachdem aus einer Probe sich auf Wasserzusatz kein Anthrachinon mehr ausschied, die Masse noch einige Zeit auf 270 bis 280° erwärmt. In beiden Fällen erstarrt nach vollendeter Einwirkung das Gemisch beim Erkalten, indem die entstandenen Sulfosäuren in Schwefelsäure wenig löslich sind. Es bedarf alsdann einer ziemlich großen Menge Wasser und eines längeren Digerierens, um alles zu lösen. Zweckmäßig ist es daher, das noch nicht vollkommen erkaltete Gemenge vorsichtig in Wasser zu gießen. Die Calcium-, Barium- und Bleisalze lassen sich aus dieser Lösung dann nach den bekannten Methoden gewinnen. Die Bariumsalze sind wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser nur bei Darstellung kleiner

Mengen geeignet, um die Säuren zu isolieren; bei größeren Quantitäten ist es am besten, die Kalksalze zur Trennung von der überschüssigen Schwefelsäure zu benutzen.

Anthrachinonmonosulfosäure, $C_{14}H_7(O_2)SO_3H$.

Die freie Säure enthält man aus dem Barium- oder Bleisalz durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung. Bei hinreichender Konzentration scheidet sie sich in Form gelber Blättchen aus. Enthält die Lösung etwas Schwefelsäure, so schadet dies nicht, da die Gegenwart von Mineralsäuren ihre Löslichkeit in Wasser vermindert. Sie ist in heißem Wasser zerfließlich, löst sich aber weniger, doch immerhin sehr leicht in kaltem Wasser. In Alkohol ist sie leicht löslich, aber nicht in Äther. Aus der ganz konzentrierten wässrigen Lösung läßt sie sich durch Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure ausfällen. Ihre Salze sind in Wasser ziemlich schwer löslich, dies gilt besonders von der Bariumverbindung.

Das *Bariumsalz*, $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ba + H_2O$, bildet undeutlich ausgebildete gelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop sich als Tafeln erkennen lassen. In kaltem Wasser löst es sich sehr wenig, reichlicher, aber immerhin wenig in kochendem. Durch einen Zusatz von Salzsäure wird die Löslichkeit noch mehr verringert.

0,6956 g verloren bei 150° 0,0320 H_2O . 0,6532 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,3122 $BaSO_4$. 0,3993 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,6854 CO_2 und 0,0840 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	47,25	46,80
H	1,96	2,33
Ba	19,28	19,13
H_2O	4,8	4,6

Außerdem wurden wiederholt Salze analysiert, deren Bariumgehalt 20–21%₀ ergab, und nur durch oft wiederholtes Umkrystallisieren war es gelungen, das Salz frei von beigemengtem anthrachinonbisulfosaurem Barium zu erhalten.

Das *Calciumsalz*, $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]Ca$, ist in Wasser viel löslicher wie das Bariumsalz; in heißem nicht sehr viel reichlicher wie in kaltem. Man erhält es in undeutlich ausgebil-

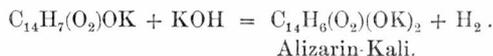
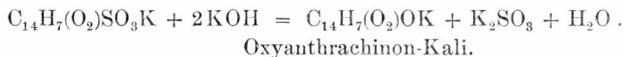
deten gelben Krystallen. Die Analysen ergaben etwas zuviel Calcium, da die Monosulfosäure nicht frei von Bisulfosäure war; wir führen daher die Zahlen hier nicht an.

Das *Natriumsalz*, $C_{14}H_7(O_2)SO_3Na$, aus dem Barytsalz durch Natriumcarbonat erhalten, bildet gleichfalls schlecht ausgebildete gelbe Krystalle, die sich in Wasser mit gelbroter Farbe lösen. In heißem Wasser ist es sehr reichlich, in kaltem ziemlich schwer löslich.

0,5130 g gaben 0,1171 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	7,1	7,4

Verhalten der Anthrachinonmonosulfosäure gegen Kalihydrat. — Erhitzt man das Kalium- oder Natriumsalz der Anthrachinonmonosulfosäure mit Ätzkali oder Ätznatron und etwas Wasser, so geht die anfangs rote Farbe nach und nach in eine violette über. Die wässrige Lösung besitzt, wenn man hinreichend hoch und lang erhitzt hat, die charakteristische Farbe des alizarinsauren Kalis und Säuren fällen aus derselben Alizarin. Erwärmt man nicht so hoch und wendet man wenig Kalihydrat an oder setzt man indifferente Salze zu, so erhält man eine mehr rote, als violette Lösung, aus welcher Säuren das unten beschriebene Oxyanthrachinon ausscheiden. Es läßt sich bei einiger Vorsicht beobachten, daß beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure zwei Reaktionen sich folgen. Zuerst entsteht die dieser Sulfosäure entsprechende Hydroxylverbindung, das Monoxyanthrachinon, und dieses liefert erst durch die oxydierende Einwirkung von Kalihydrat das Bioxyanthrachinon (Alizarin). Scharf lassen sich aber beide Reaktionen nicht auseinanderhalten. Folgende Gleichungen entsprechen dem beschriebenen Vorgang:



Freier Wasserstoff scheint hierbei, soweit wir es beobachten konnten, nicht aufzutreten. Vermutlich wirkt derselbe reduzierend auf Alizarin und das so entstehende Hydroalizarin wird dann durch den Sauerstoff der Luft entweder in der Schmelze selbst oder beim Lösen zu Alizarin oxydiert.

Anthrachinonbisulfosäure, $C_{14}H_6(O_2)(SO_3H)_2$.

Sie wird aus ihrem Baryumsalz wie die vorher beschriebene Monosulfosäure erhalten und scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in gelben Krystallen aus, die aber in Wasser löslicher sind als die Anthrachinonsulfosäure. In Schwefelsäure löst sie sich wenig und deshalb erstarrt bei der Darstellung der Anthrachinonbisulfosäure das erhitzte Gemenge von Anthrachinon und Schwefelsäure beim Erkalten. Auch die Salze der Bisulfosäure sind löslicher wie die der Monosulfosäure. Das Barytsalz gehört zu den schwerlöslichsten, weshalb es, auch abgesehen von dem Kostenpunkt, zweckmäßiger ist, das Kalksalz zum Trennen der Sulfosäure von der überschüssigen Schwefelsäure zu benutzen. Die Salze sind in festem Zustand hellgelb. Die wässerigen Lösungen der Salze sind gelbrot, und zwar ist bei den Alkaliverbindungen die Farbe röter als bei den Salzen der anderen Metalle.

Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_6(O_2)(SO_3)_2Ba$, wird aus Wasser in undeutlich ausgebildeten, gelb gefärbten Krystallen erhalten. Es löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser.

0,2200 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,2710 CO₂ und 0,0302 H₂O. 0,3868 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1992 BaSO₄. 0,3540 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1600 BaSO₄.

	Berechnet für $C_{14}H_6O_8S_2Ba$	Gefunden
C	33,40	33,60 —
H	1,21	1,53 —
Ba	27,23	27,18 26,70

Das *Bleisalz*, $C_{14}H_6(O_2)(SO_3)_2Pb$, liefert wie das Barytsalz schlecht ausgebildete gelbe Krystalle, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser.

0,4103 g bei 150° getrocknet, lieferten 0,2159 PbSO₄.

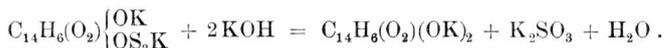
	Berechnet für $C_{14}H_6O_8S_2Pb$	Gefunden
Pb	36,1	36,0

Verhalten der Anthrachinonbisulfosäure gegen Kalihydrat.
Die Anthrachinonbisulfosäure liefert beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronhydrat Alizarin; aber auch hier läßt sich ein Zwischenglied beobachten und zwar mit viel größerer Leichtigkeit wie bei der Monosulfosäure. Zuerst wird der eine

Schwefelsäurerest gegen Hydroxyl ausgetauscht und es entsteht das Kaliumsalz einer Oxyanthrachinonsulfosäure.



Bei etwas höherer Temperatur tritt dann auch der zweite Schwefelsäurerest aus und die Schmelze enthält Alizarin-Kali.



Dieser sukzessive Austausch der Schwefelsäurereste gegen Hydroxyl ist an der Farbenänderung der Masse sehr schön zu beobachten. Beim allmählichen Erhitzen von anthrachinon-bisulfosaurem Kali mit Ätzkali und etwas Wasser geht die ursprünglich rote Farbe der Schmelze nach und nach in eine dunkelblaue über. Diese rührt von dem Kaliumsalz der Oxyanthrachinonsulfosäure her. Je mehr nun aus dieser sich Alizarin bildet, um so mehr verwandelt sich die blaue Farbe in eine tief violette. Man beobachtet dies am besten, wenn man von Zeit zu Zeit Proben herausnimmt und auf einem Porzellanteller mit etwas Wasser übergießt. Fügt man dann zu denselben etwas verdünnte Schwefelsäure, so findet man ferner, daß in dem ersten Stadium, solange sich die Masse mit blauer Farbe löst, schon schweflige Säure frei wird, aber noch kein Niederschlag entsteht. Ist aber die Einwirkung des Alkalis fortgeschritten und hat sich die blaue Farbe in die violette verwandelt, so scheiden sich beim Ansäuern gelbrote Flocken von Alizarin aus, während gleichzeitig die Entwicklung von schwefliger Säure eine noch reichlichere wird. Dieser Vorgang wird nach den oben gegebenen Zersetzungsgleichungen leicht verständlich sein, wenn wir hier noch anführen, daß die Oxyanthrachinonsulfosäure in Wasser leicht löslich ist. Ob beim Schmelzen die Masse neben Alizarin noch wesentliche Mengen dieses Zwischenprodukts enthält, läßt sich auf folgende Art erkennen. Man übersättigt eine Probe mit Schwefelsäure oder Salzsäure und schüttelt mit Äther. Dieser löst das Alizarin auf, während die Oxyanthrachinonsulfosäure in der wässerigen Lösung zurückbleibt. Trennt man beide Flüssigkeiten, so läßt sich durch Übersättigen der wässerigen mit Alkali an der Farbe erkennen, ob noch viel unzersetzte Sulfosäure vorhanden ist.

Die Oxyanthrachinonsulfosäure werden wir weiter unten beschreiben; über das Alizarin führen wir hier nur an, daß wir bei der Veröffentlichung unserer ersten Abhandlung das Alizarin aus den Sulfosäuren mit dem Alizarin aus Bibromanthrachinon und dem natürlichen schon verglichen hatten und keinen Unterschied zwischen denselben fanden. Auch ist eine der damals mitgeteilten Analysen mit dem nach der hier beschriebenen Methode erhaltenen Alizarin ausgeführt. Es bezieht sich dies aber nur auf durch Sublimation gereinigtes Material. In dem direkt gefällten Alizarin kommen außer dem unten beschriebenen Oxyanthrachinon häufig noch andere gefärbte Beimengungen vor, die die Färbung der alkalischen Lösung sowie der auf gebeizter Baumwolle hervorgerufenen Farben modifizieren. Über die Natur derselben können wir aber bis jetzt nichts angeben.

Beim Schmelzen der Anthrachinonsulfosäuren mit Alkali tritt neben der angeführten Hauptreaktion immer in geringer Menge ein Austausch der Schwefelsäurerester gegen Wasserstoff auf und aus der Masse sublimiert infolge dessen Anthrachinon.

Diese Rückbildung von Anthrachinon aus den Sulfosäuren erklärt auch befriedigend, wie Benzoesäure, die wir in geringer Menge in einigen Proben von künstlichem Alizarin fanden, entstanden ist. Das schmelzende Kalihydrat hatte das Anthrachinon, wie oben angegeben, in Benzoesäure zerlegt.

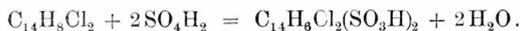
Der Austausch der Schwefelsäurereste gegen Wasserstoff läßt sich in reichlichem Maße bewirken, wenn man die Anthrachinonsulfosäuren mit Kalkhydrat statt mit Ätzkali erwärmt. Aus der erhitzten Masse sublimiert alsdann das Anthrachinon in großer Menge.

Bildung der Anthrachinonbisulfosäure aus Bibrom- und Bichloranthracen. — Beim Erwärmen von Bibrom- und Bichloranthracen¹⁾ mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht, wie wir im vergangenen Jahre mitteilten, Anthrachinonbisulfosäure,

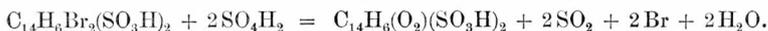
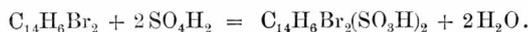
¹⁾ Wir benutzen diese Gelegenheit, um ein Versehen in Bezug auf das *Bichloranthracen* anzugeben. Dasselbe krystallisiert nicht in Blättchen, wie in unserer ersten Abhandlung steht, sondern wird durch Krystallisation wie durch Sublimation in langen glänzenden gelben Nadeln erhalten, die bei 209° schmelzen.

indem gleichzeitig die Schwefelsäure die Bildung der Sulfosäure und den Austausch der Brom- oder Chloratome gegen Sauerstoff bewirkt. Daß hierbei chlor- und bromhaltige Zwischenprodukte auftreten, war uns nicht entgangen, wir hatten aber damals das eingehendere Studium dieser Reaktion verschoben. Da sie inzwischen von Perkin, der dieselbe ziemlich gleichzeitig mit uns aufgefunden hatte, zum Gegenstand eines eingehenderen Studiums¹⁾ gemacht wurde, so war für uns eine genauere Untersuchung unnötig und beschränken wir uns hier auf Mitteilung unserer ursprünglichen Beobachtungen. Beim Behandeln von Bibromanthracen und Bichloranthracen mit rauchender Schwefelsäure bilden sich schon in der Kälte Sulfosäuren, von denen Perkin festgestellt hat, daß sie die Zusammensetzung der Bibromanthracenbisulfosäure $C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$ und $C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$ haben; diese verwandeln sich dann beim Erwärmen unter dem oxydierenden Einfluß der Schwefelsäure in Anthrachinonbisulfosäure, indem, wie wir es früher angaben, die Chloratome als Salzsäure, das Brom aber in freiem Zustand entweicht. Die von uns in unserer kurzen Mitteilung in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft gegebenen Bildungsgleichungen für die Anthrachinonbisulfosäure sind deshalb am richtigsten in je zwei zu zerlegen.

Für das Bichloranthracen erhält man:



Dem Bibromanthracen dagegen entsprechen die Gleichungen:



Daß hier in beiden Fällen Anthrachinonbisulfosäure entsteht, haben wir durch die Analysen der Bariumsalze kontrolliert. Es wurden 26,9 und 27,1% Ba gefunden; die Rechnung verlangt 27,2%. Die Salze waren frei von Chlor und Brom. Ferner wurden die aus beiden Anthracenderivaten erhaltenen Sulfosäuren durch Schmelzen mit Kalihydrat in Alizarin verwandelt. Unsere Versuche entstammen demnach vollkommen mit den Angaben von Perkin überein, der noch

¹⁾ Ann. Chem. 158. 319 [1871].

außerdem beobachtet hat, daß auch andere Oxydationsmittel die Bichlor- und die Bibromanthracenbisulfosäure in Anthrachinonbisulfosäure überführen. Es läßt sich demnach der von uns bei den Chlor- und Bromsubstitutionsprodukten des Anthracens beobachtete Austausch der Chlor- und Bromatome gegen die Chinonsauerstoffatome auch bei den substituierten Sulfosäuren ausführen. Bemerkenswert ist, daß die Schwefelsäure selbst diese Oxydation bewirken kann.

Oxyanthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_6(O_2)(OH)(SO_3H)$.

Die Bildung des Kalisalzes dieser Säure wurde schon bei der Anthrachinonbisulfosäure angeführt. Um sie darzustellen wurde in folgender Weise verfahren. Das Erhitzen der Anthrachinonbisulfosäure mit Kalihydrat wurde so weit geführt, daß die blaue Farbe anfang in die violette überzugehen und schon etwas Alizarin entstanden war, dann wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und das Filtrat mit Chlorbarium versetzt. War die Lösung nicht zu verdünnt und war sie stark salzsauer, so schied sich direkt ein gelbes Barytsalz aus; trat dieser gelbe Niederschlag nicht auf, so wurde die Lösung durch Eindampfen konzentriert. Das so gewonnene Salz wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält es aber auf diese Weise nur dann rein, wenn die Schmelze keine erheblichen Mengen von Anthrachinonbisulfosäure mehr enthält, da sie sich von dieser schwer trennen läßt, wie wir wiederholt durch Analysen der Salze konstatierten.

Aus dem Barytsalz wurde die Oxyanthrachinonbisulfosäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Eindampfen der Lösung in gelben Krystallen erhalten, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther lösen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen. Löst man sie in Kalihydrat, so wird sowohl das Wasserstoffatom des Schwefelsäurerestes, wie dasjenige des Hydroxyls durch Kalium ersetzt und es entsteht die mit blauer Farbe in Wasser lösliche Verbindung $C_{14}H_6(O_2)\overset{OK}{SO_3}K$; fügt man Salzsäure hinzu, so wird die Lösung gelbrot, indem sich das saure Salz $C_{14}H_6(O_2)\overset{OH}{SO_3}K$ bildet. Bei Gegenwart von sehr viel Salzsäure nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an.

Versetzt man die Lösung der freien Säure oder des mit Salzsäure übersättigten Kalisalzes mit Chlorbarium, so erhält man das oben erwähnte saure *Bariumsalz*, $[C_{14}H_6(O_2)(OH)SO_3]_2Ba$. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, weniger in kaltem und in noch geringerer Menge in verdünnter Salzsäure. Die Lösung in reinem Wasser ist gelbrot, färbt sich aber auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb.

0,2101 g bei 150° getrocknet gaben 0,3451 CO₂ und 0,0340 H₂O.
0,4203 g bei 150° getrocknet gaben 0,1222 BaCO₃.

	Berechnet für C ₂₈ H ₁₄ O ₁₂ S ₂ Ba	Gefunden
C	45,2	44,8
H	1,9	1,8
Ba	18,4	18,9

Fügt man zu der wässrigen Lösung dieses Salzes Barytwasser, so wird eine in Wasser unlösliche blaue Verbindung gefällt, deren Analyse die Formel $C_{14}H_6(O_2)SO_3\left. \begin{matrix} O \\ \} \end{matrix} \right\}Ba$ führt.

0,3025 g (bei 150° getrocknet) gaben 0,1423 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31,5	31,2

Durch Salzsäure wird derselben wieder die Hälfte des Bariums entzogen und es bildet sich das vorher beschriebene Salz.

In Bezug auf das Verhalten der Oxyanthrachinonsulfosäure wurde schon oben angeführt, daß sie durch Schmelzen mit Kalihydrat in Alizarin verwandelt wird.

IV. Oxyanthrachinon, C₁₄H₇(O₂)'OH.

Diese Verbindung wurde zuerst von Glaser und Caro als Nebenprodukt bei der Alizarinfabrikation beobachtet und uns freundlich zur Untersuchung übersandt. Die Analysen derselben zeigen, daß sie 1 Atom Sauerstoff weniger enthält als Alizarin und das unten beschriebene Verhalten sowie ihre Entstehungsweise lassen keinen Zweifel darüber, daß sie als monohydroxyliertes Anthrachinon anzusehen ist. Wie schon oben angeführt bildet sie sich beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit Kalihydrat als direktes Produkt dieser Reaktion und geht erst bei weiterer Einwirkung des

Alkalis in Alizarin über. Da nun die zur Fabrikation des Alizarins verwandten Sulfosäuren wohl ausnahmslos Anthrachinonmonosulfosäure enthalten, und da leicht beim Schmelzen ein Teil des entstandenen Oxyanthrachinons der weiteren Einwirkung des Kalihydrats entgeht, so erklärt sich das Vorkommen desselben in dem künstlichen Alizarin sehr einfach. Nicht unmöglich ist es, daß sich das Oxyanthrachinon unter gewissen Bedingungen auch aus der Anthrachinonbisulfosäure bildet. Da diese, wie schon angeführt, durch die Einwirkung des Alkalis in geringer Menge neben Alizarin Anthrachinon liefert, so kann infolge einer ähnlichen Reaktion aus der Anthrachinonbisulfosäure auch Anthrachinonmonosulfosäure entstehen, welche dann in Oxyanthrachinon übergeht.

Oxyanthrachinon bildet sich auch aus Monobromanthrachinon beim Schmelzen mit Kalihydrat, wenn man, wie wir es bei einer Wiederholung dieses Versuches taten, die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur ausführt. Läßt man aber das Alkali zu lange einwirken, so erhält man in Übereinstimmung mit unserer früheren Angabe Alizarin.

Bei diesen beiden Darstellungen sowohl aus der Anthrachinonmonosulfosäure wie aus dem Monobromanthrachinon ist das entstandene Oxyanthrachinon immer mit Alizarin gemengt, von dem man es durch Überführen in das Baryt-, Blei- oder Kalksalz trennen kann. Man kocht das Gemenge beider Substanzen mit den Carbonaten dieser Metalle. Es bilden sich die entsprechenden, in Wasser, besonders in kaltem, fast unlöslichen Lacke des Alizarins und die in Wasser löslichen Salze des Oxyanthrachinons. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Säurezusatz ein gelber voluminöser Niederschlag aus, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Um das Oxyanthrachinon ganz sicher frei von Alizarin zu haben, wiederholt man zweckmäßig die Operation noch einmal und unterwirft dann die gefällte Substanz der Sublimation oder krystallisiert sie aus Alkohol.

0,2134 g gaben 0,5825 CO₂ und 0,0705 H₂O. 0,2022 g gaben 0,5530 CO₂ und 0,0698 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₃	Gefunden	
C	75,0	74,5	74,6
H	3,6	3,6	3,8

Durch Sublimation erhält man das Oxyanthrachinon in schönen citrongelben Blättchen, aus Alkohol und Äther in feinen gelben Nadeln. Es löst sich kaum in kaltem, wenig in heißem Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol und Äther. Gegen Basen und Carbonate verhält es sich wie das Alizarin, besitzt aber, wie aus der Analyse des Barytsalzes hervorgeht, nur ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit rötlichgelber Farbe, die Barium- und Bleiverbindung mit gelber. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braunrote Lösung, aus der Wasser das Oxyanthrachinon wieder fällt. Gebeizte Baumwolle läßt sich mit demselben nicht färben.

Für das Verhalten des Oxyanthrachinons ist der schon angeführte Übergang desselben in Alizarin charakteristisch. Ferner haben wir konstatiert, daß es durch Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen liefert.

Bariumsalz, $[C_{14}H_7(O_2)O]_2Ba + H_2O$, scheidet sich aus der heiß gesättigten wässrigen Lösung in mikroskopischen gelben Nadeln aus. Es löst sich nicht sehr reichlich in Wasser, in heißem mehr wie in kaltem. In Alkohol ist es unlöslich.

0,3025 g lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,008 H_2O und gaben 0,1174 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{28}H_{16}O_7Ba$	Gefunden
Ba	23,49	23,42
H_2O	2,99	2,64

Kurze Zeit nachdem der eine von uns einige der hier mitgeteilten Resultate veröffentlicht hatte, las Schunck in der Manchester Phil. Society¹⁾ einen Aufsatz über einen von ihm entdeckten Begleiter des künstlichen Alizarins, den er Anthraflavinsäure nennt. Derselbe stimmt bis auf geringe Abweichungen in seinen Eigenschaften mit dem Oxyanthrachinon überein. Schunck beobachtete wie wir die Umwandlung desselben in Alizarin und die Reduktion zu Anthracen. Die einzige Verschiedenheit ist die Farbe der Alkalisalze. Unser Präparat lieferte mit Alkalien rötlichgelbe Lösungen, während Schunck anführt, daß alle Salze sich mit gelber Farbe lösen. Wir glauben nicht, daß dieser Abweichung ein großer Wert

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4. 359 [1871].

beizulegen ist, da sehr leicht eine geringe Beimengung einer anderen Substanz diese Verschiedenheit der Färbung hervorrufen kann, alle anderen Eigenschaften aber und vor allem das Verhalten (die Umwandlung in Alizarin, die Reduktion zu Anthracen) wie die Bildung aus Anthrachinonsulfosäuren vollkommen übereinstimmen. Schunck führt noch besonders an, daß Perkin das ihm übersandte Material aus ganz reinem Anthracen erhalten habe. Wie Schunck zu den Zahlen kommt, die ihn die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ aufstellen lassen, können wir nicht beurteilen; doch glauben wir, dieselbe als unter allen Umständen unrichtig erklären zu dürfen, da eine Verbindung, deren Beziehungen zu Anthracen, Anthrachinon und Alizarin durch ihre Bildung und ihr Verhalten unzweifelhaft sind, nicht 15 Atome Kohlenstoff enthalten kann.

Das Vorkommen des Oxyanthrachinons in künstlichem Alizarin bewirkt, daß dieses sich häufig in Alkalien mit einer Farbe löst, die röter wie die des reinen Alizarins ist. Es hatte uns dies früher auf die Vermutung gebracht, daß bei der Darstellung des künstlichen Alizarins sich zuweilen Purpurin bilde; doch haben wir ebensowenig wie Perkin diesen Farbstoff bisher in den von uns untersuchten Produkten entdecken können.

Einige käufliche Krappextrakte haben wir auf einen Gehalt an Oxyanthrachinon geprüft, ohne es in denselben aufzufinden. Da nun das Oxyanthrachinon ein gut charakterisierter Körper ist und die Krappfarbstoffe wiederholt und gründlich untersucht wurden, so scheint uns das Oxyanthrachinon keinen Bestandteil derselben zu bilden.

V. Verhalten der Alizarinsulfosäure gegen Kalihydrat.

In der Hoffnung, auch das Purpurin synthetisch darstellen zu können, haben wir Alizarin mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser keine Ausscheidung von Alizarin mehr liefert. Es wird dann beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Lösung erhalten, aus der die Hydroxyde oder Carbonate von Blei, Calcium oder Barium die Sulfosäure als rotviolette, in Wasser unlösliche Niederschläge fällen. Es wurde deshalb vorsichtig so viel Baryt-

wasser zugefügt, daß nur die überschüssige Schwefelsäure als Sulfat sich niederschlug, während die Alizarinsulfosäure in Lösung blieb. Mit Kalihydrat liefert sie eine kirschrote Flüssigkeit. Schmilzt man sie mit demselben, was sehr vorsichtig geschehen muß, da sonst leicht Überschmelzung eintritt, so erhält man eine violette Masse. Diese in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt liefert einen Niederschlag, der alle Eigenschaften des Alizarins hat und in dem wir kein Purpurin auffinden konnten. Es sind also hier die Schwefelsäurereste gegen Wasserstoff ausgetauscht worden. Welche Sulfosäure des Alizarins wir bei diesen Versuchen in Händen hatten, haben wir nicht genauer verfolgt.

35.

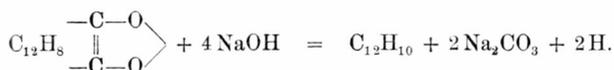
Über das Verhalten der Chinone beim Erhitzen mit Natronkalk.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 63—66 [1873].)

Das Chinon des dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoffs, den ich vor einiger Zeit beschrieben habe, liefert beim Schmelzen mit Ätzkali neben hydrochinonartigen Verbindungen reichliche Mengen von Diphenyl. Diese Beobachtung veranlaßte mich, dasselbe mit Natronkalk zu glühen, in der Hoffnung, daß bei Anwendung dieser Substanz die Reaktion sich leichter und bequemer ausführen lasse. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, indem ich fast die theoretische Ausbeute an Diphenyl erhielt.

Infolge dieses Resultats habe ich auch die Chinone von Anthracen, Chrysen und Pyren derselben Behandlung unterworfen und bin durch diese Untersuchung zur Ansicht gelangt, daß das Verhalten derselben gegen Natronkalk geeignet ist, um näheren Einblick in die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe zu erlangen, wie sich dies wohl schon aus folgender vorläufiger kurzer Notiz ergeben wird.

Für den neuen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$, den Ostermayer und Fittig, sowie Glaser und ich unabhängig voneinander in dem Steinkohlenteer aufgefunden haben, hat Hr. Fittig, wie er mir brieflich mitgeteilt hat, den Namen *Phenanthren* gewählt, um an die Beziehungen zu Diphenyl und die Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Ich schließe mich dieser Bezeichnung an und werde sie schon in dieser Notiz benutzen. Das Chinon dieses Kohlenwasserstoffs wurde mit etwa der fünfzehnfachen Menge Natronkalk gemischt in eine Verbrennungsröhre gebracht, eine Schicht von reinem Natronkalk vorgelegt und dann stark über Gas geglüht. In dem vorderen kalten Teile der Röhre setzte sich ein krystallinisch erstarrender, rotgefärbter Körper an, während freier Wasserstoff auftrat. Der Destillation unterworfen ging das erhaltene Produkt fast vollständig beim Siedepunkt des Diphenyls über, während die rotgefärbte Beimengung zurückblieb. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert wurde dasselbe in Blättchen erhalten, die bei 70° schmolzen, den charakteristischen Geruch des Diphenyls besaßen und bei der Analyse Zahlen gaben, die genau der Formel $C_{12}H_{10}$ entsprechen. Die Reaktion ist eine sehr glatte. Bei Anwendung von 2 g Phenanthrenchinon wurde etwas über 1,3 des fast nur aus Diphenyl bestehenden Produkts erhalten, während die Rechnung 1,48 verlangt. Durch folgende Gleichung läßt sich dieselbe veranschaulichen:

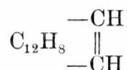


Das in geringer Menge auftretende, höhersiedende Nebenprodukt ist vermutlich mit dem von Ostermayer und Fittig

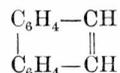
aus der Diphensäure erhaltenen Aceton $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle CO$ identisch.

Obige Reaktion beseitigt jeden Zweifel an der Richtigkeit der von Ostermayer und Fittig ausgesprochenen Ansicht, daß das Phenanthren sich vom Diphenyl herleitet. Sie scheint mir deshalb von Wichtigkeit zu sein, weil die genannten Chemiker nach ihrer letzten Mitteilung weder aus der Diphensäure, noch aus dem oben erwähnten Aceton Diphenyl erhalten konnten.

Ich schließe mich nach diesem Ergebnis der Ansicht der Herren Ostermayer und Fittig in Bezug auf die Konstitution des Phenanthrens im allgemeinen an, ohne jedoch jetzt schon ganz soweit wie dieselben zu gehen. Mir scheint vorläufig aus den bekannten Tatsachen sich nur folgende Formel herleiten zu lassen:



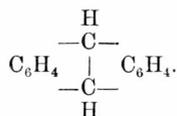
nach der also das Phenanthren Diphenyl ist, in dem 2 Atome Wasserstoff durch die zweiwertige Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sind. Doch ist es ferner wohl kaum zweifelhaft, daß man sie weiter so wird auflösen dürfen, daß in jedem der Benzolkerne die Seitenketten eingetreten sind, das Phenanthren demnach als



zu betrachten ist. Ob aber die Seitenketten zu der Bindungsstelle der beiden Phenylgruppen die Stellung 1,2 haben, und ihm dann die aufgelöste Formel zukommt, die ich in Gemeinschaft mit Liebermann für die wahrscheinlichste Anthracenformel hingestellt hatte, ist so lange nicht zu entscheiden, als nicht Tatsachen, wie beim Anthracen, von dem sich Derivate wie das Oxyanthrachinon und das Alizarin in Phtalsäure verwandeln lassen, vorliegen. Das Einzige, was sich für diese weitgehende Ansicht über die Konstitution des Phenanthrens anführen läßt, ist die Ähnlichkeit des Verhaltens mit Naphtalin, welche ihm wohl richtiger wie dem Anthracen die dritte Stelle in der Reihe Benzol, Naphtalin usw., anweist.

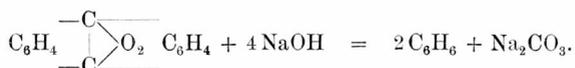
Anthrachinon, in derselben Weise wie vorher beschrieben mit Natronkalk geglüht, lieferte als Hauptprodukt der Reaktion Benzol, dem nur eine relativ sehr geringe Menge Diphenyl beigemischt war, wie es bei der Darstellung von Benzol aus benzoesaurem Kalk der Fall ist. Da bei dem Chinon des Phenanthrens kein Benzol auftrat, so spricht dieses Verhalten jedenfalls dafür, daß in dem Anthracen die beiden Benzolkerne nicht direkt verbunden sind. Es liefert diese Reaktion daher auch analytisch einen Beweis für die Ansicht, die van Dorp kürzlich aus seiner neuen, schönen Anthracensynthese her-

geleitet hat, daß dem Anthracen nicht die erste, sondern die zweite der von Liebermann und mir aufgestellten Anthracenformeln zukommt. Wir hatten bei Abfassung unserer ausführlichen Abhandlung, wie in derselben angegeben, damals die erstere der zweiten vorgezogen, weil die von Berthelot beobachtete Synthese aus Styrol und Benzol sich einfacher durch dieselbe erklären läßt, während die Synthese aus Benzylchlorid oder Toluol beiden gleichgut entspricht. Heute halte ich die zweite Formel sowohl auf Grund der van Dorpschen Synthese wie infolge des Vergleichs des Verhaltens von Phenanthren und Anthracen für wahrscheinlicher. Am einfachsten läßt sich diese Anthracenformel dann in folgender Weise schreiben:



Hier bei dem Anthracen kann man nun gestützt auf die Phtalsäurebildung soweit gehen, daß man dieselbe näher dahin auflöst, daß wenigstens in einem der Benzolkerne die Seitenketten die Stellung 1, 2 haben. Ob dies auch in dem zweiten der Fall ist, bleibt noch zu beweisen übrig, ist mir aber wahrscheinlich.

Daß die Sauerstoffatome im Anthrachinon die Wasserstoffatome der Seitenketten vertreten, wie dies der früheren Ansicht von Liebermann und mir, nach der sie im mittleren Kern enthalten sind, entspricht, erhält durch obige Reaktion ebenfalls eine Stütze. Die Bildung des Benzols aus Anthrachinon läßt sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das Anthrachinon verhält sich demnach wie ein Doppelaceton $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ und es ist nicht unmöglich, daß die Bildung einer derartigen Verbindung durch Umlagerung der Zersetzung vorangeht, was in analoger Weise auch bei dem Phenanthren denkbar ist.

Nach diesen Resultaten war zu erwarten, daß auch durch Erhitzen der Chinone von Chrysen und Pyren Zersetzungs-

produkte erhalten werden, die einen besseren Einblick als die bekannten Tatsachen in betreff der Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe gestatten. Leider standen mir von beiden Körpern augenblicklich nur sehr geringe Mengen in reinem Zustand zu Gebot, doch habe ich mich mit Hilfe derselben überzeugt, daß meine Erwartung sich rechtfertigen wird. Das *Chrysochinon* lieferte, wenn auch nicht so glatt, wie es beim Phenanthrenchinon der Fall war, einen Kohlenwasserstoff. Ich erhielt aus 3 g etwa 1 g eines festen Körpers, der mindestens höher wie 340° siedet, aus Alkohol in Blättchen krystallisiert und bei der Analyse Zahlen gab, die am besten mit der Formel $C_{16}H_{12}$ stimmen. Da es mir bei der geringen Menge nicht möglich war, durch Analyse der Pikrinsäureverbindung, welche sich schwer rein erhalten läßt, oder durch Dampflichtbestimmung die Molekulargröße zu kontrollieren, so muß ich mich heute darauf beschränken, mitzuteilen, daß aus dem Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk in ziemlich reicher Menge ein Kohlenwasserstoff entsteht, den ich bisher mit keinem bekannten in Übereinstimmung bringen kann. Sollte sich die Formel $C_{16}H_{12}$ bestätigen, so würde die Reaktion beim Chrysen wie beim Phenanthren verlaufen. Ich hoffe bald im Stande zu sein, nähere Mitteilungen über obigen Kohlenwasserstoff zu machen.

Beim *Pyren* habe ich bisher nur qualitativ die Bildung eines festen Körpers unter denselben Umständen konstatiert.

Königsberg, 30. Januar 1873.

36.

Über Alizarinblau.

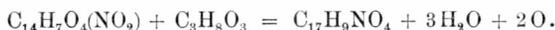
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11. 1646—1648 [1878].)

Im Anschluß an die Notiz¹⁾ über Alizarinblau, in der ich die Entdeckung und die Eigenschaften dieses neuen Farbstoffs besprach, teile ich im Folgenden die bisher zum Abschluß gekommenen analytischen Resultate mit.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11. 522 [1878].

Die Analysen des Alizarinblaus ergaben Zahlen, die am besten der Formel $C_{17}H_9NO_4$ entsprechen; doch ließen dieselben immerhin auch die Annahme von $C_{14}H_7NO_3$ zu, da nur der Stickstoffgehalt erheblich verschieden ist und die für dieses Element gefundenen Werte in der Mitte zwischen den für beide Formeln berechneten stehen. Es war deshalb wichtig zu versuchen, das Alizarinblau auf den demselben zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff oder wenigstens sauerstofffreien Körper zurückzuführen. Wie beim Alizarin ergab sich auch hierbei, daß das Erhitzen mit Zinkstaub der geeignete Weg ist, um die Muttersubstanz des Farbstoffs zu erhalten. Das Alizarinblau liefert eine Base von der Formel $C_{17}H_{11}N$, und es unterliegt daher keinem Zweifel, daß auch das erstere 17 Atome Kohlenstoff enthält und demselben die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ zukommt. Ob dieselbe vielleicht zu verdoppeln ist, lasse ich noch unentschieden, doch liegt vorläufig kein Grund dafür vor.

Nach dem erhaltenen Resultat wirkt das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reduzierend, sondern es bewirkt gleichzeitig eine höchst wunderbare Synthese. Dieselbe läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



In welcher Form der Sauerstoff bei dieser Reaktion auftritt, hoffe ich durch speziell auf diesen Zweck hinzielende Versuche zu ermitteln. Jedenfalls ist es die Nitrogruppe, welche ihren Sauerstoff verliert, da das Alizarinblau nicht nur, wie früher angegeben, mit Basen Salze bildet, sondern sich auch mit Säuren vereinigt. Mit Schwefelsäure und Salzsäure liefert es rot gefärbte Nadeln, welche nur bei Überschuß von Säure beständig sind und durch Auswaschen mit Wasser zerlegt werden. Daß die beiden Hydroxylgruppen des Nitroalizarins in dem Blau noch erhalten sind, dafür spricht die Analyse des Silbersalzes, welches man als blauen in Wasser unlöslichen Niederschlag erhält.

Die oben erwähnte Base $C_{17}H_{11}N$ habe ich durch starkes Erhitzen von Alizarinblau mit der zehnfachen Menge Zinkstaub in Glasretorten dargestellt. Die Anwendung von Röhren mit

vorgelegtem, unvermischem Zinkstaub, wie es beim Alizarin zweckmäßig ist, bot beim Blau keinen Vorzug. Die Ausbeute an neuer Base war nie eine reichliche, doch wurde sie direkt fast absolut rein gewonnen. Durch Auflösen in heißer verdünnter Salzsäure, Fällen des Filtrats mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie frei von den geringen Mengen anderer Körper.

Sie krystallisiert in Blättchen oder Tafeln, die häufig eine etwas bräunliche Farbe annehmen. Sublimiert bildet sie ganz farblose Blättchen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Ihre Lösungen besitzen namentlich in verdünntem Zustande eine schöne blaue Fluorescenz. Die Untersuchung der Salze ergab, daß die aus der Elementaranalyse der freien Base hergeleitete Formel $C_{17}H_{11}N$ die richtige ist. Daß dieselbe auch der Molekulargröße entspricht, folgt aus zwei Dampfdichtebestimmungen. Ich hatte anfangs diese im Schwefeldampf auszuführen versucht, es hatte sich aber ergeben, daß die Temperatur des siedenden Schwefels nicht hoch genug ist. Ich wählte daher zur Erzeugung einer höheren Temperatur nach dem Beispiel von Hittorf¹⁾ Fünffachschwefelphosphor und führte die Bestimmung nach der vortrefflichen Methode von V. Meyer²⁾ aus. Statt Schwefel wurden amorpher Phosphor und Schwefel in den der Formel P_2S_5 berechneten Mengen in den Tiegel gebracht und durch Erwärmen ihre Vereinigung bewirkt. Es wurde dann genau verfahren, wie es V. Meyer beschrieben hat, und der Versuch konnte unter einem gut ziehenden Abzug ohne Belästigung ausgeführt werden. Nur das Reinigen des Glasgefäßes nach dem Erhitzen erforderte mehr Sorgfalt wie bei Schwefel. Bei der Berechnung wurde der von Hittorf bestimmte Siedepunkt 530° zugrunde gelegt, der freilich für Zürich etwas tiefer liegen muß, so daß die Dampfdichtebestimmungen noch besser stimmen würden. Das spezifische Gewicht der Woodschen Legierung habe ich vorläufig nach den Werten, die V. Meyer beim Siedepunkte des Schwefels gefunden hat, für 530° zu 9,051 berechnet. Ich werde dasselbe noch durch direkte Versuche ermitteln. Doch

¹⁾ Pogg. Ann. **126**. 193 [1865].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**. 1216 [1876].

kommen auf das Endresultat geringe Verschiedenheiten kaum in Betracht. Gefunden wurden die Dampfdichten zu 8,15 und 8,23, während obiger Formel 7,93 entspricht.

Die Salze der Base sind alle goldgelb gefärbt und die Lösungen derselben besitzen eine intensiv grüne Fluorescenz, die besonders schön in verdünnten alkoholischen Lösungen sich zeigt.

Das salzsaure Salz $C_{17}H_{17}N, HCl$ bildet, aus Wasser krystallisiert, kleine Säulen, aus einer alkoholischen Lösung der Base durch Salzsäure gefällt feine Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heißem Wasser und sehr wenig in Alkohol.

Das jodwasserstoffsäure Salz $C_{17}H_{17}N, HJ$ gleicht vollkommen dem salzsauren, ist nur in Wasser etwas schwieriger zu lösen.

Das schwefelsäure Salz, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N, H_2SO_4$. Es bildet Nadeln, die sich reichlich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser und schwer in Alkohol lösen.

Durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure erhält man feine Nadeln, die sich nicht in Wasser, kaum in Alkohol lösen und der Formel



entsprechen.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$, besteht aus mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser unlöslich.

In Bezug auf Farbe und Fluorescenz erinnert die neue Base lebhaft an Acridin. Die nähere Untersuchung wird wohl Anhaltspunkte zur Beurteilung der Konstitution bieten und damit den Schlüssel zur Ermittlung der Lagerung der Atome im Alizarinblau liefern.

Zürich, den 20. August 1878.

37.

Über Alizarinsulfosäure.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 571—573 [1879].)

Vor mehreren Jahren erhielt ich von Hrn. Glaser ein Nebenprodukt der Alizarinfabrikation, von welchem ich damals feststellte, daß es das Natronsalz einer Alizarinsulfosäure,



ist. Verschiedene Umstände hatten aber die Publikation der erhaltenen Resultate verzögert. Ich komme jetzt auf diesen Gegenstand zurück, da Hr. Bourcart die Untersuchung fortgesetzt und es unternommen hat, die Bildung obiger Verbindung aufzuklären.

Nach den Angaben des Hrn. Glaser trat früher, als die Anthrachinonsulfosäure noch nicht mit rauchender Schwefelsäure dargestellt wurde und die Oxydationsschmelzen mit Kaliumchlorat noch nicht eingeführt waren, das erwähnte Natronsalz reichlich auf. Beim Fällen der Alizarinschmelze mit Salzsäure geht dasselbe in Lösung. Durch Eindampfen der vom Alizarin getrennten Laugen und Sättigen der Lösung mit Kochsalz bewirkt man die Ausscheidung des alizarinsulfosauren Natrons, welches durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol gereinigt wird. Es bildet orange gelbe Nadeln, löst sich leicht in Wasser, wenig in Lösungen, welche Kochsalz oder Salzsäure enthalten. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, aus heißem läßt es sich umkrystallisieren. Alkalien verwandeln die gelbe Lösung in eine violette. Salzsäure regeneriert das Salz mit einem Atom Natrium; durch Schwefelsäure läßt sich die freie Base ausscheiden.

Als besonders charakteristische Eigenschaft hatte ich schon damals gefunden, daß das Natronsalz beim Erhitzen in trockenem Zustande absolut reines Alizarin liefert. Durch Schmelzen mit Alkalien läßt sich das Salz nicht in einen Farbstoff verwandeln, es entstehen braune, in Alkalien mit schmutziger Farbe lösliche Flocken. Nur unter bestimmten Bedingungen scheint sich etwas Alizarin zu bilden. Ferner tritt eine fast ganz glatt verlaufende Rückbildung von Alizarin beim Erhitzen

des Natronsalzes mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200 bis 220° ein. Auch Wasser oder verdünnte Salzsäure bewirken bei 200° eine Abscheidung von Alizarin. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Natronsalz oder die freie Säure in Phtalsäure. Diese Beobachtung beweist, daß der Schwefelsäurerest und die beiden Hydroxyle in demselben Kern enthalten sind. Nach einer privaten Mitteilung ist H. Mylius in der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu denselben Resultaten und zu der Ansicht gelangt, die Säure aus den Alizarinlaugen sei identisch mit der von Liebermann und mir dargestellten Alizarinsulfosäure, die neuerdings von Hrn. v. Perger¹⁾ ausführlicher beschrieben worden ist.

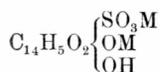
Da das oben erwähnte, eigentümliche Verhalten eine nähere Untersuchung wünschenswert macht, so hat es Hr. Bourcart unternommen, dieselbe auszuführen. Durch Vergleichen des noch von den früheren Operationen in der Badischen Anilin- und Sodafabrik herstammenden Nebenprodukts mit aus Alizarin direkt erhaltener Säure hat derselbe festgestellt, das Identität vorliegt. Ehe uns die Arbeit von Hrn. v. Perger vorlag, hat er zu diesem Zwecke die Alizarinsulfosäure ausführlicher untersucht. Hr. Bourcart hat gefunden, daß sich die drei verschiedenen Reihen von Salzen, welche der Formel der Alizarinsulfosäure entsprechen, darstellen lassen. Er wird dieselben später ausführlich beschreiben. Als allgemeine Resultate führe ich kurz folgende an. Die Natrium- und Kaliumsalze sind in Wasser löslich, die Salze der alkalischen Erden und von Blei sind unlöslich oder schwer löslich. Die Salze geben je nach der Anzahl der durch Metalle vertretenen Wasserstoffatome zwei verschiedene Absorptionsspektren.

Die Salze, welche der allgemeinen Formel



entsprechen, sind orange oder gelb und geben in trockenem Zustand beim Erhitzen Alizarin. (Die freie Säure verhält sich ebenso.)

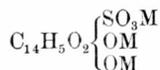
Die Salze



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 18. 173 [1877].

liefern mit Ausnahme des Ammoniumsalzes beim Erhitzen kein Alizarin. Die Verbindungen der Alkalien sind rotviolett, die von Barium und Calcium rotgelb.

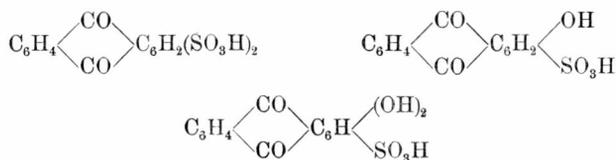
Die Salze



verhalten sich beim Erhitzen wie die vorhergehenden mit zwei vertretenen Wasserstoffatomen. Sie sind mehr oder weniger intensiv violett und bilden die leichtlöslichsten Verbindungen.

Die leichte Rückbildung von Alizarin aus Alizarinsulfosäure zeigt sich, nach einer Beobachtung von Hrn. Bourcart, auch beim Behandeln der freien Säure mit konzentrierter Salpetersäure. Schon in der Kälte entsteht ein schwefelfreies Produkt, welches die Zusammensetzung eines Nitropurpurins hat und vermutlich mit dem von Strecker aus Alizarin erhaltenen identisch ist.

Die Bildung der Alizarinsulfosäure neben Alizarin in der Natronschmelze ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Wie schon erwähnt, bildete sie sich reichlich, als das Anthrachinon noch mit Schwefelsäure von 66° und bei hoher Temperatur in Sulfosäure verwandelt wurde; jetzt tritt sie nicht mehr oder nur in geringer Menge auf, seit bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure weniger hoch erwärmt wird. Mir scheint dies dafür zu sprechen, daß die Alizarinsulfosäure einer besonderen, bisher nicht isolierten Anthrachinonsulfosäure ihre Entstehung verdanke, und ich glaube, daß sie auf eine Anthrachinonbisulfosäure zurückzuführen ist, welche beide Schwefelsäurereste in einem Kern enthält. Der eine wird gegen Hydroxyl ausgetauscht, und dann verwandelt sich die Oxyanthrachinonsulfosäure in Alizarinsulfosäure, wie es folgende Formeln veranschaulichen.



Durch die Beobachtungen von Hrn. v. Perger, daß die aus Oxyanthrachinon dargestellte Monosulfosäure beim Ver-

schmelzen den Schwefelsäurerest nicht austauscht, sondern höher hydroxyliert wird und Bioxyanthrachinonsulfosäure bildet, kann man diese Ansicht fast als bewiesen ansehen. Doch wird Hr. Bourcart versuchen, ob es nicht gelingt, die Anthrachinon-bisulfosäure darzustellen, welche beide Schwefelsäurereste in einem Kern enthält. Vermutlich wird sich auch die von Hrn. v. Perger erwähnte Säure, welche Hr. Oeser in den Laugen des Alizarins gefunden, als identisch mit obiger Alizarinsulfosäure erweisen.

Genf, 23. März 1879.

38.

Über die Konstitution des Alizarinblaus.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 1416. 1417 [1879].)

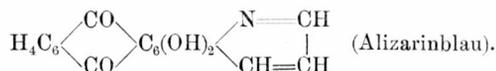
Als Ergänzung meiner im vorigen Jahre in diesen Berichten erschienenen kurzen Abhandlung über Alizarinblau theile ich im Folgenden die Anschauung mit, welche ich mir über die Konstitution dieses Farbstoffs gebildet habe.

Die Analysen der Salze und Äther des Alizarinblaus haben vollkommen die früher aufgestellte Formel $C_{17}H_9NO_4$ bestätigt.

Aus dem Gesamtverhalten des Blaus und seiner Derivate folgt unzweifelhaft, daß es wie das Alizarin zwei Hydroxyle und zwei Ketonsauerstoffatome enthält. Die beiden Atome Sauerstoff, welche das Nitroalizarin bei seiner Umwandlung in den blauen Farbstoff verliert, sind demnach diejenigen der Nitrogruppe. Es bleibt nun die Frage zu lösen, in welcher Art verbinden sich mit dem Stickstoff oder anderen Elementen des Nitroalizarins die drei aus dem Glycerin stammenden Kohlenstoffatome.

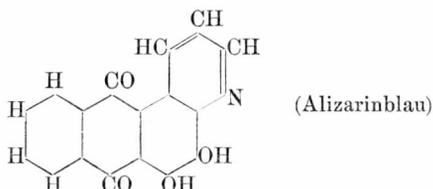
Meiner Ansicht nach ist es nun sehr wahrscheinlich, wenn auch noch nicht streng bewiesen, daß die Darstellung des Alizarinblaus auf einer Chinolinbildung beruht. Dieser An-

schauung nach kommt diesem Anthracenderivat folgende Formel zu:

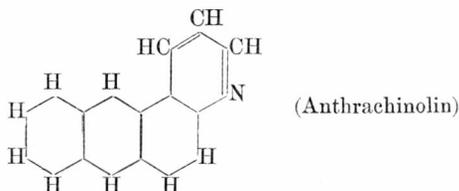


Daß nur in einem der beiden Benzolkerne des dem Blau zugrunde liegenden Anthracens Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt sind, geht aus der Tatsache hervor, daß das Alizarinblau durch Oxydation leicht und reichlich Phtalsäure liefert.

Berücksichtigt man ferner, daß das Nitroalizarin von Rosenstiehl und Caro, welches zur Blaufabrikation benutzt wird, ebenfalls bei der Oxydation Phtalsäure liefert und nicht in Purpurin übergeht, während das isomere Perkinsche Nitroalizarin sich in Purpurin verwandeln läßt, so kann man obige Formel noch vollständiger auflösen. Das erstere Nitroalizarin muß die Nitrogruppe in der Stellung 3 enthalten, wenn man die Stellung der Hydroxyle mit 1 und 2 bezeichnet, da Purpurin nach Baeyer die Struktur 1, 2 und 4 hat. Demnach ergibt sich für das Alizarinblau die aufgelöste Formel



Die aus dem Alizarinblau durch Erhitzen mit Zinkstaub sich bildende Base hat alsdann die Konstitution:



und man kann sie als Antrachinolin bezeichnen. Sie steht zum Anthracen in derselben Beziehung wie Chinolin zum Benzol.

In Übereinstimmung mit dieser Formel zeigt auch die Verbindung $C_{17}H_{11}N$ ¹⁾ den Charakter einer tertiären Base. Oxydationsmittel führen sie leicht in ein Chinon, $C_{17}H_9O_2N$, über, welches mit Zinkstaub und Natronlauge eine dem Anthrachinon analoge Reaktion liefert. Letztere Tatsache beweist, daß die aus dem Glycerin stammenden Kohlenstoffatome nicht in Reaktion mit den Chinonsauerstoffatomen des Nitroalizarins treten.

Die kürzliche, von Königs²⁾ aufgefundene Synthese des Chinolins scheint mir sehr zugunsten obiger Formel des Alizarinblaus zu sprechen. Die Bildung des Chinolins aus Anilin einerseits und Jodallyl andererseits liefert eine gewisse Analogie zu der Entstehung des Alizarinblaus aus Nitroalizarin und Glycerin. Dort liefern die Amidogruppe und Allyl unter Verlust von Wasserstoff, hier die Nitrogruppe und Glycerin unter Abspalten von Sauerstoff und Wasser die für die Chinolin-körper charakteristische Gruppe.

Auf die experimentellen Beobachtungen in betreff der genannten Verbindungen gehe ich an dieser Stelle nicht ein, da ich in Kürze die erhaltenen Resultate über Alizarinblau für Liebigs Annalen zusammenstellen werde.

Genf, Universitätslaboratorium.

39.

Über Alizarinblau.

(Ann. Chem. 201. 333—354 [1880].)

Im Jahre 1877 teilte Prud'homme³⁾ die interessante Beobachtung mit, daß Alizarinorange (β -Nitroalizarin von Rosenstiehl und Caro) durch Erwärmen mit Glycerin und Schwefel-

¹⁾ Obwohl ich in betreff aller experimentellen Details auf eine spätere ausführliche Abhandlung verweise, hole ich doch hier die Schmelzpunktsangabe des Anthrachinolins nach. Dasselbe schmilzt bei 170° und siedet etwas höher als Schwefel. Bei einer Bestimmung, die ich der Freundlichkeit von Hrn. Crafts verdanke, destillierte die Base bei 446° (bei dem mittleren Barometerstand von Genf 728 mm).

²⁾ Ann. Chem. 12. 453 [1834].

³⁾ Bullet. de la soc. chim. 28. 62 [1877].

säure ein Gemenge zweier Farbstoffe liefert. Der eine färbt Tonerdebeizen violett und Eisenbeizen blau, während der andere mit denselben Mordants braune Färbungen erzeugt. Diese Beobachtung, welche Prud'homme selbst nicht weiter verfolgte, führte H. Brunck dazu, die Fabrikation eines neuen Farbstoffs zu begründen. Es gelang letzterem, den blaufärbenden Körper rein darzustellen, seine Gewinnungsweise industriell auszuarbeiten und im großen durchzuführen. Seit dem Anfang des Jahres 1878 wird dieser Farbstoff unter dem Namen Alizarinblau von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. in den Handel gebracht.¹⁾

Im Einverständnis mit Herrn Brunck unternahm ich es, die Formel der neuen Verbindung festzustellen und ihre eigentümliche Bildungsweise aufzuklären. Vor einem Jahre teilte ich mit, daß dem Alizarinblau die Formel $C_{17}H_9NO_4$ zukommt²⁾ und später wies ich darauf hin, daß die Bildung dieses 17 Atome Kohlenstoff enthaltenden Körpers aus einem Anthracenderivat und aus Glycerin vermutlich als eine Chinolinbildung aufzufassen sei.³⁾

Im folgenden habe ich die erhaltenen Resultate ausführlich zusammenstellen und dann die Ansicht, welche ich mir über die Konstitution des Alizarinblaus und seiner Derivate gebildet habe, besprechen.

Herrn Dr. Brunck sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank für die Freundlichkeit, mit der er durch Übersendung von Material und Mitteilung seiner Beobachtungen meine Arbeit gefördert hat.

Darstellung des Alizarinblaus.

Nach Prud'homme wird Nitroalizarin mit Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure auf ungefähr 200° erwärmt. Diese Temperatur ist aber zu hoch, um eine gute Ausbeute zu erhalten, da bei so starkem Erwärmen der Farbstoff größtenteils wieder zerstört wird. Die Blaubildung erfolgt schon bei ungefähr 100°. Die zur Darstellung geeignetste Temperatur

¹⁾ Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11.** 522 [1878].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11.** 1646 [1878].

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12.** 1416 [1879].

ist von den Mischungsverhältnissen obiger Substanzen sowie ihrer Konzentration abhängig. Die näheren Details der Fabrikation des Alizarinblaus entziehen sich vorläufig noch der Veröffentlichung. Gleichzeitig mit diesem Farbstoff bilden sich Körper, welche mit Tonerde oder Eisen gebeizte Baumwolle braun färben, aber als Farbstoffe keinen Wert besitzen und auch nicht in einem zu wissenschaftlicher Untersuchung geeigneten Zustand erhalten wurden.

Wie das Alizarin kommt das Alizarinblau in Form eines Teigs in den Handel, der meist 10% festen Farbstoff enthält und eine bräunlichviolette Farbe hat. Das Alizarinblau wird vorwiegend zum Druck von Kattun benutzt und eignet sich hierzu besser wie Indigo. Als Beize wird jetzt fast ausschließlich neutrales essigsäures Chromoxyd angewendet. Es wird hierbei wie beim Aufdruck mit Alizarin verfahren. Der Farbstoff, die Beize und ein Verdickungsmittel werden auf den Stoff gedruckt und dann die Farbe durch Dämpfen hervorgerufen, wobei sich der blau gefärbte Chromlack des Alizarinblaus bildet. Es ist hierbei aber ein längeres Dämpfen als bei den anderen Anthracenfarben nötig.

Richtig fixiert ist die mit Chromoxyd und Alizarinblau erzeugte Farbe äußerst beständig. Sie widersteht der Einwirkung der Seife, des Lichts und selbst des Chlors, ist also widerstandsfähiger wie die mit Indigo hervorgebrachten Färbungen. Der Farbton hat große Ähnlichkeit mit dem des Indigoblaus auf Baumwolle. Der verhältnismäßig hohe Preis¹⁾ hat bisher eine ausgedehnte Anwendung des Alizarinblaus verhindert.

Eisenbeizen sind auch benutzt worden, um mit Alizarinblau zu färben, sie liefern aber weniger schöne Farben wie das Chromoxyd. Es läßt sich das Alizarinblau auch wie Indigo aus einer Reduktionsküpe färben und man erhält schöne und haltbar blaugefärbte Stoffe. Aber in dieser Beziehung macht der Preis eine Konkurrenz des Alizarinblaus mit Indigo unmöglich. Vorstehende kurze Angaben, welche ich der Freund-

¹⁾ 1 kg Alizarinblau in Form einer 10 prozentigen Paste kostete im Jahre 1879 ungefähr 7½ Mark (bei einem Preis von etwa 2½ Mark für 1 kg Alizarin von 10% Farbstoffgehalt).

lichkeit des Herrn Brunck verdanke, werden genügen, um den Farbstoff in technischer Beziehung kurz zu charakterisieren. Näher die technische Seite des Färbens zu besprechen scheint mir nicht in den Rahmen dieser Untersuchung zu passen.

Eigenschaften des Alizarinblaus. — Der im Handel vorkommende Farbstoff liefert getrocknet ein bräunlichviolettes Pulver. Das von mir untersuchte, aus der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik stammende Alizarinblau enthält nur geringe Mengen fremder Beimengungen. Ein- oder zweimaliges Krystallisieren aus Benzol genügt, um das neue Alizarinderivat ganz rein zu erhalten.

Aus Benzol krystallisiert das Alizarinblau in dunklen bräunlichvioletten Nadeln mit bräunlichem metallischem Glanz. Gegen 270° schmilzt es und sublimiert in Nadeln, die je nach der Größe mehr dunkelbraun oder dunkelblau erscheinen. Die Gefäße überziehen sich beim Sublimieren gewöhnlich mit einer dünnen himmelblauen Schicht. Der Dampf des Alizarinblaus ist orangerot bis braunrot. In Wasser ist das Alizarinblau unlöslich, in Alkohol und Äther löst es sich kaum, in kaltem Benzol wenig, reichlicher in heißem Benzol. Die Farbe der Lösungen ist rot mit einem Stich ins Violette. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe. Auf Wasserzusatz scheidet sich das schwefelsaure Salz in Form rotgefärbter feiner Nadeln aus.

Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak liefert das Alizarinblau himmelblaue Lösungen, gleichgültig, ob man den Farbstoff oder das Ammoniak im Überschuß anwendet. Ätzkali oder Ätznatron dagegen bilden blaue Lösungen, wenn der Farbstoff im Überschuß, grüne, wenn die Menge des Alkalis überwiegt. Besonders schön läßt sich dieser Farbenübergang mit den alkoholischen Lösungen des Alizarinblaus beobachten. Dieselben werden auf Zusatz von wenig Alkali blau und nehmen, wenn die Lösung stärker alkalisch gemacht wird, eine grüne Farbe an. Ein noch größerer Überschuß fällt die grüngefärbten Salze, und nach einigen Tagen werden die Lösungen ganz farblos. Das charakteristische Absorptionsspektrum des Alizarinblaus in alkoholischer Lösung nach Zusatz von Ammoniak hat H. Vogel¹⁾ beschrieben. Ich kann seine Angaben vollkommen bestätigen.

Die *Analysen des Alizarinblaus* haben Zahlen gegeben, welche am besten mit der Formel $C_{17}H_9O_4N$ übereinstimmen. Die Analysen I und II sind mit zweimal krystallisiertem, III mit einmal krystallisiertem Material ausgeführt. Sublimieren eignet sich weniger, um den Körper zur Analyse zu reinigen, da er sich leicht etwas dabei zersetzt. Analyse IV bezieht sich auf sublimiertes Alizarinblau.

I. 0,2114 g lieferten 0,5441 CO_2 und 0,0647 H_2O . II. 0,2041 g lieferten 0,5310 CO_2 und 0,0620 H_2O . III. 0,2075 g lieferten 0,5285 CO_2 und 0,0628 H_2O . IV. 0,2065 g lieferten 0,5223 CO_2 und 0,0618 H_2O . V. 0,6660 g lieferten 37,4 cem Stickstoff bei 21,8° und bei 720,7 mm Barometerstand.

	Berechnet für	Gefunden				
	$C_{17}H_9O_4N$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	70,10	70,19	70,24	69,46	69,00	—
H	3,10	3,40	3,40	3,38	3,32	—
N	4,81	—	—	—	—	5,33

Die Elementaranalyse allein würde es nicht gestatten mit aller Schärfe festzustellen, daß das Alizarinblau 17 Atome Kohlenstoff enthält. Durch die Zusammensetzung der Salze, des Benzoyläthers und vor allem der mit Zinkstaub aus dem Blau erhaltenen Base wird aber die Richtigkeit obiger Formel bewiesen. Versuche, die Dampfdichte des Alizarinblaus im Schwefelphosphordampf zu bestimmen, ergaben kein Resultat, da sich dasselbe hierbei größtenteils zersetzte. Ich behalte die einfache Formel bei, da bisher kein Grund zur Verdoppelung vorliegt und die Beziehungen des Blaus zum Anthrachinolin, dessen Molekulargröße festgestellt ist, für die Formel $C_{17}H_9O_4N$ sprechen.

Die Blaubildung aus Nitroalizarin und Glycerin läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Es wird also unter dem Einfluß der Schwefelsäure Wasser abgespalten und gleichzeitig Sauerstoff eliminiert. Freier Sauerstoff tritt nicht auf und Kohlensäure höchstens in äußerst geringen Mengen. Es verdanken deshalb wohl die reichlich sich bildenden braungefärbten Nebenprodukte ihre Entstehung dem Sauerstoff, welcher sich abspaltet.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**. 1366 [1878].

Verhalten des Alizarinblaus.

Durch *Oxydationsmittel* wird das Alizarinblau sehr leicht angegriffen. Sowohl bei Anwendung von Salpetersäure wie von übermangansaurem Kali in saurer oder alkalischer Lösung entsteht als Hauptprodukt Phtalsäure.

Außer dieser habe ich noch das Auftreten anderer Säuren beobachtet, sie aber wegen geringer Ausbeute bisher nicht verfolgen können.

Reduktionsmittel geben in alkalischer Lösung eine Reduktionsküpe. Mit Zinkstaub, hydroschwefliger Säure oder Traubenzucker erhält man bei Gegenwart verdünnter Natronlauge oder Kalilauge eine gelbbraune Lösung, aus der sich der Farbstoff bei Gegenwart der Luft mit blauer Farbe wieder ausscheidet, indem sich die schwerlöslichen oder unlöslichen Salze bilden.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor selbst bis auf 200° wurden wesentlich Verbindungen erhalten, die die Eigenschaft besitzen, durch den Sauerstoff der Luft in Alizarinblau zurückverwandelt zu werden.

Mit *Zinkstaub* erhitzt verliert das Alizarinblau allen Sauerstoff und geht in eine Base $C_{17}H_{11}N$ über, welche weiter unten als Anthrachinolin beschrieben ist. Die Reaktion entspricht der Reduktion des Alizarins zu Anthracen:

*Salze des Alizarinblaus.*

Mit starken Säuren verbindet sich das Alizarinblau zu Salzen, die rot gefärbt sind und geringe Beständigkeit zeigen. Nur bei Gegenwart eines großen Überschusses an Säure bleiben sie unverändert.

Das *chlorwasserstoffsäure Salz*, $C_{17}H_9NO_4, HCl$, wurde auf folgende Art in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten. Trockenes Salzsäuregas wurde in eine heiß gesättigte Lösung des Blaus in Benzol geleitet. Es schied sich sofort ein rotgefärbter Niederschlag aus, der aus mikroskopischen Nadeln bestand. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Ätzkalk entsprach die Zusammensetzung des Salzes obiger Formel.

0,2150 g gaben 0,0934 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10,85	10,75

Wasser zerlegt das chlorwasserstoffsäure Salz schon in der Kälte so vollständig in Alizarinblau und Salzsäure, daß man diese Spaltung zur Chlorbestimmung anwenden kann.

Alizarinblau - Pikrinsäure, $C_{17}H_9NO_4, C_6H_2(NO_2)_3OH$. — Durch Vermischen der Lösungen von Alizarinblau und von Pikrinsäure in Benzol scheiden sich lange dunkel orangerote prismatische Krystalle aus. Dieselben schmelzen bei 245° . Wasser zerlegt sie leicht und vollständig. Dieses Verhalten wurde zur Analyse benutzt und die im Filtrat erhaltene Pikrinsäure als Ammoniak Salz gewogen.

0,1656 g gaben 0,0918 Blau und 0,0809 Ammoniumpikrat.

	Berechnet	Gefunden
Alizarinblau	55,96	55,42
Pikrinsäure	44,04	44,92

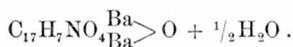
Das *schwefelsäure Salz* erhält man besonders leicht durch Auflösen des Blaus in konzentrierter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser scheidet es sich sofort oder nach dem Erkalten in Form roter Nadeln aus. Aus verdünnter Schwefelsäure läßt es sich krystallisieren, aber beim Auswaschen mit Wasser wird es nach und nach zersetzt. Auch direktes Auflösen von Alizarinblau in verdünnter Schwefelsäure liefert dieselbe Verbindung.

Das Alizarin bildet mit *Basen* blaue oder grüne Verbindungen. Nur die der Alkalien und des Ammoniaks sind in Wasser löslich, aber schwer löslich. Die Lösungen des Alizarinblaus in Ammoniak sind blau, die in Alkalien, wie oben angegeben, blau oder grün, je nach der Menge des Alkalis. Es existieren demnach offenbar zwei Reihen von Salzen: blaue Verbindungen mit einem Atom Kalium oder Natrium und grüne mit zwei Atomen dieser Metalle. Ein Überschuß des Alkalis bewirkt die Fällung der letzteren Salze in Form bläulichgrüner Flocken. Die meisten Salze der anderen Metalle erzeugen blaue oder grünlichblaue Fällungen in der ammoniakalischen Lösung des Alizarinblaus. Die Analysen dieser Niederschläge gaben keine Übereinstimmung in den Resultaten und zeigen, daß sich basische Verbindungen bilden.

Das *Bariumsalz* bildet einen grünlichblauen Niederschlag, wenn man eine Auflösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium fällt. Derselbe wurde gut mit Wasser ausgewaschen.

0,3397 g lufttrockenes Salz verloren bei 170° 0,0070 H₂O und lieferten 0,2658 BaSO₄.

Diese Zahlen entsprechen einer Formel:



	Berechnet	Gefunden
Ba	47,32	47,12
H ₂ O	1,64	1,76

Bei einer anderen Darstellung wurden Werte erhalten, die einem noch größeren Bariumgehalt entsprechen.

0,4816 g bei 160° getrocknet gaben 0,4264 BaSO₄, entsprechend 52,06% Ba.

Auch bei dem *Silbersalz* wurden wechselnde Mengen von Metall beobachtet. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes vom Alizarinblau fällt Silbernitrat einen bläulichgrünen flockigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und je nach der Darstellung eine verschiedene Zusammensetzung zeigt.

I. 0,2780 g bei 100° getrocknet gaben 0,1930 Ag. II. 0,0642 g bei 100° getrocknet gaben 0,0297 Ag.

	Gefunden	
	I.	II.
Ag	69,42	48,25

Äther des Alizarinblaus.

Sowohl beim Erwärmen des Alizarinblaus mit Essigsäureanhydrid wie mit Chlorbenzoyl bilden sich Derivate des Farbstoffs. Da die Benzoylverbindung sich leichter in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten läßt, so habe ich mich darauf beschränkt, diese zu untersuchen.

Dibenzoylalizarinblau, C₁₇H₇NO₂(OC₇H₅O)₂. — Der Farbstoff wurde mit ungefähr der 3- bis 4fachen Menge Benzoylchlorid einige Stunden bis nahe zum Siedepunkt des letzteren erhitzt. Die erhaltene Masse wurde zuerst mit Wasser ausgekocht, dann mit verdünnter Natronlauge digeriert und mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat absolut farblos war. Der ungelöst gebliebene Anteil lieferte aus Benzol krystallisiert rote

Prismen mit grünlichem Metallreflex. Dieselben schmelzen bei 244°, sind leicht löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol und Wasser. Kalte verdünnte Natronlauge verändert sie nicht, beim Kochen tritt die Färbung des Alizarinblaus auf. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich in der Kälte wie beim Erwärmen mit roter Farbe.

Die Analyse ergab Zahlen, die obiger Formel entsprechen.

0,2004 g gaben 0,5444 CO₂ und 0,0323 H₂O.

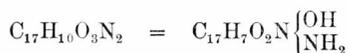
	Berechnet C ₃₁ H ₁₇ O ₆ N	Gefunden
C	74,54	74,47
H	3,41	3,53

Amid des Alizarinblaus, C₁₇H₈NO₃(NH₂).

Alizarinblau wurde mit starkem wässrigen Ammoniak während ungefähr 4 Stunden auf 200° erhitzt. In der Röhre war nach dem Erkalten kein Druck. Der Inhalt derselben wurde mit Wasser verdünnt und die feste Substanz mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat war nur wenig gefärbt, das Alizarinblau war demnach fast vollständig verändert. Der feste, aus Benzol umkrystallisierte Rückstand wurde in Form dunkelblauer Nadeln erhalten. Die Ausbeute an der neuen Verbindung war eine gute. Um dieselbe zur Analyse ganz rein zu haben, wurde ein Teil noch aus Chloroform krystallisiert. Mit diesem Material ist Analyse I ausgeführt; die übrigen sind mit den aus Benzol gewonnenen Krystallen erhalten worden.

I. 0,2357 g gaben 0,5792 CO₂ und 0,0726 H₂O. II. 0,1923 g gaben 0,5009 CO₂ und 0,0587 H₂O. III. 0,2024 g gaben 0,5134 CO₂ und 0,0644 H₂O. IV. 0,2327 g gaben 20,8 ccm N bei 71° C. und 721 mm Barometerstand.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



demnach derjenigen eines Alizarinblaus, in dem ein Hydroxyl durch eine Amidogruppe ersetzt ist.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₃	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	70,34	69,99	70,67	69,28	—
H	3,44	3,57	3,37	3,56	—
N	9,65	—	—	—	9,91

Die Bildung dieser 2 Atome Stickstoff enthaltenden Verbindung entspricht der des Alizarinamids von Liebermann und Troschke¹⁾:



Im Verhalten unterscheidet sich aber das Amid des Alizarinblaus vom Alizarinamid dadurch, daß es mit Metallen keine salzartigen Verbindungen mehr bildet.

Das Amid des Alizarinblaus krystallisiert in dunkelblauen Nadeln, welche bei 255° schmelzen. Die Krystalle sind in kaltem Benzol schwer, etwas leichter in siedendem Benzol löslich. Sie lösen sich wenig in Äther, sehr wenig in Alkohol und nicht in Wasser. Die Lösungen haben eine tiefhimmelblaue Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen dunkler wird. Wasser bringt eine blauviolette Fällung hervor. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt beim Kochen die amidierte Verbindung wieder in Alizarinblau. In Salpetersäure löst sich das Amid mit gelbgrüner Farbe. Ammoniak und Kalilauge lösen es selbst beim Kochen nicht, wodurch es leicht von unverändertem Alizarinblau zu trennen ist.

Anthrachinolin, C₁₇H₁₁N.

Wie schon oben angegeben, verwandelt sich das Alizarinblau beim Erhitzen mit Zinkstaub in eine gut charakterisierte Base, der ich den Namen Anthrachinolin gebe, entsprechend der weiter unten entwickelten Anschauung über die Konstitution derselben. Obwohl dieselbe als fast einziges Produkt der Reaktion auftritt, ist es mir nicht gelungen, eine gute Ausbeute zu erzielen. Ich erhielt ungefähr 5%₀ des angewandten Alizarinblaus. Dabei war es gleichgültig, ob der Farbstoff mit dem Zinkstaub in einer Röhre, wie bei der Reduktion des Alizarins, oder in einer Retorte erhitzt wurde. Ich zog es daher vor, Retorten zu wählen. Glasretorten wurden bis zum Hals mit einem Gemenge von 1 Tl. Blau und 10 Tln. Zinkstaub gefüllt und dann möglichst rasch und stark mit einem guten Brenner erhitzt. Hierbei destillierte die Base über und

¹⁾ Ann. Chem. 183. 205 [1876].

setzte sich in dem Retortenhals als feste krystallinische Masse an. Ein kleiner Teil sublimiert dabei. Die Base enthält Spuren von Anthracen, die jedenfalls aus Beimengungen des Alizarinblaus herrühren, und geringe Mengen von sublimiertem Blau und einem Reduktionsprodukt, welches sich unter dem Einfluß der Luft in Blau zurückverwandelt. Sie ist durch Auflösen in verdünnter Salzsäure leicht von dem Anthracen zu trennen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol bleibt das beigemengte Blau ungelöst.

Die Analysen des Anthrachinolins entsprechen gut der Formel $C_{17}H_{11}N$, welche durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt und durch Analysen der Salze sicher festgestellt wurde.

0,2000 g gaben 0,6499 CO_2 und 0,0912 H_2O . 0,2136 g gaben 0,6980 CO_2 und 0,0982 H_2O . 0,4084 g gaben 22,6 ccm N bei 13° und 721 mm Barometerstand.

	Berechnet $C_{17}H_{11}N$	Gefunden	
C	89,08	88,62	89,12
H	4,80	5,07	5,10
N	6,12	6,16	—

Um die Molekulargröße zu ermitteln, hatte ich anfangs versucht, die Dampfdichte im Schwefeldampf zu bestimmen. Es zeigte sich aber, daß die Temperatur des siedenden Schwefels nicht hoch genug ist. Ich wählte daher zur Erzeugung einer höheren Temperatur, dem Beispiel von Hittorf¹⁾ folgend, Fünffach-Schwefelphosphor und führte die Bestimmung nach der Methode von V. Meyer mit Woodscher Legierung aus. Statt Schwefel wurde amorpher Phosphor (31 g) und Schwefel (80 g) in den nach der Formel P_2S_5 berechneten Mengen in den Tiegel gebracht und durch Erwärmen ihre Vereinigung bewirkt. Es wurde dann genau verfahren, wie es V. Meyer beschrieben hat, und der Versuch konnte unter einem gut ziehenden Abzug ohne Belästigung ausgeführt werden. Nur das Reinigen des Glasgefäßes nach dem Erhitzen erforderte mehr Sorgfalt wie bei Schwefel. Es gelang am besten durch Erwärmen des hinreichend abgekühlten Glasgefäßes im Wasserdampf und nachheriges Eintauchen in siedendes Wasser.

¹⁾ Pogg. Ann. **126**. 193. [1865].

Hierbei ist es zweckmäßig, eine Porzellanschale mit destilliertem Wasser zu nehmen. Wenn das Gefäß springt, ist dann die Bestimmung nicht verloren. Bei der Berechnung wurde der von Hittorf für Schwefelphosphor bestimmte Siedepunkt 530° zugrunde gelegt. Für Zürich, wo ich diese Bestimmungen ausgeführt habe, würde der Siedepunkt etwas niedriger sein. Wesentlich würde das Resultat nicht dadurch geändert werden, sondern die Werte würden noch etwas besser stimmen. Das spezifische Gewicht der Woodschen Legierung hatte ich nach den Werten, die V. Meyer beim Siedepunkte des Wassers gefunden hat, für 530° zu 9,051 berechnet.

	I.	II.
Angewandte Substanz	0,0504 g	0,0538 g
Gewicht des Glasgefäßes . . .	7,6 g	9,0 g
Glasgefäß + Metall	272	278,5
„ nach dem Versuch	127,2	126
Höhe der Metallsäule	36 mm	40 mm
Barometerstand	722 mm	719,3 mm
	Berechnet für $C_{17}H_{11}N$	Gefunden
Dampfdichte	7,93	8,15 8,21

Wie unten angegeben, hat Herr Knecht das spezifische Gewicht der Woodschen Legierung in siedendem Schwefelphosphor bestimmt und im Mittel gleich 9,06 gefunden.

Das Anthrachinolin krystallisiert in Blättchen oder Tafeln, die sich leicht etwas bräunlich färben; sublimiert bildet es farblose Blättchen. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Es schmilzt bei 170° , läßt sich leicht sublimieren und destilliert bei etwas höherer Temperatur als Schwefel. Bei einer Bestimmung, die Herr Crafts so freundlich war, mit seinem sinnreichen Thermometer auszuführen, wurde der Siedepunkt bei 446° gefunden. Schwefel siedet bei dem mittleren Barometerstand von Genf bei $444,3^{\circ}$.

Die Lösungen des Anthrachinolins besitzen eine intensiv blaue Fluoreszenz, die sich besonders schön bei absolut farbloser Substanz und bei Anwendung verdünnter Lösungen zeigt.

Das Anthrachinolin bildet mit Säuren eine Reihe gut krystallisierter und beständiger Salze, die in betreff der Farbe und Fluoreszenz eine große Ähnlichkeit mit den Acridinsalzen haben. Sie sind alle gelb gefärbt und besitzen eine intensiv

grüne Fluoreszenz, die sich am schönsten in verdünnten alkoholischen Lösungen zeigt.

Aus dem Verhalten gegen Jodäthyl geht hervor, daß das Anthrachinolin eine tertiäre Base ist. Es konnte kein äthylisiertes Anthrachinolin erhalten werden, sondern es bildet sich eine Verbindung $C_{17}H_{11}N, C_2H_5J$, die den Charakter einer Ammoniumbase besitzt und weiter unten beschrieben ist.

Das Verhalten des Anthrachinolins gegen Essigsäureanhydrid entspricht diesem Resultate. Beide Substanzen wurden mehrere Stunden auf 200° erwärmt. Das Anthrachinolin war vollkommen unverändert geblieben. Um sicher zu gehen wurde es in das Chlorplatinsalz verwandelt und dieses analysiert. Die Zahlen entsprechen der Formel der unveränderten Base.

0,1291 g gaben 0,0291 Platin, entsprechend 22,54%, berechnet 22,78%.

Oxydationsmitteln gegenüber zeigt das Anthrachinolin den Charakter des Anthracens. Chromsäure führt es leicht in ein sauerstoffhaltiges Derivat $C_{17}H_9O_2N$ über, welches beim Behandeln mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge die charakteristische Anthrachinonreaktion liefert.

Salzsaures Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N, HCl$, bildet aus Wasser krystallisiert kleine gelbe Säulen; aus einer alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure gefällt, besteht es aus feinen gelben Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heißem Wasser und sehr wenig in Alkohol.

0,6917 g bei 110° getrocknet gaben 0,3780 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13,37	13,51

Das *jodwasserstoffsäure Anthrachinolin*, $C_{17}H_{11}N, HJ$, krystallisiert aus Wasser in dunkelgelben Nadeln und ist noch schwerer löslich als das chlorwasserstoffsäure Salz.

0,2230 g gaben 0,1432 AgJ und 0,0006 Ag.

	Berechnet	Gefunden
HJ	35,85	35,31

Das *saure schwefelsäure Anthrachinolin*, $C_{17}H_{11}N, H_2SO_4$, bildet sich durch Fällen der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure. Es besteht aus gelben Nadeln,

die sich reichlich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser und kaum in Alkohol lösen.

0,2620 g gaben 0,1848 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ SO ₄	29,97	29,69

Das *Platinsalz*, (C₁₇H₁₁N, HCl)₂PtCl₄, fällt in Form gelber mikroskopischer Nadeln auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung des salzsauren Chinolins. Dasselbe ist in Wasser unlöslich.

0,2132 g gaben 0,0484 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22,78	22,71

Das *Pikrat des Anthrachinolins*, C₁₇H₁₁N, C₆H₂(NO₂)₃OH, scheidet sich in Gestalt feiner gelber Nadeln beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure aus. Dieselben lösen sich nicht in Wasser und kaum in Alkohol. Durch Ammoniak werden sie zerlegt.

0,3636 g gaben 0,1977 pikrinsaures Ammoniak und 0,1806 Base.
0,9864 g gaben 0,5340 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden	
Pikrinsäure	50,0	50,05	50,40
Base	50,0	49,70	—

Anthrachinolin und Jodäthyl. — Anthrachinolin wurde mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dasselbe hatte sich in eine gelbe Krystallmasse verwandelt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol oder Wasser wurden goldgelbe Nadeln erhalten. Dieselben sind in heißem Wasser reichlich, weniger in kaltem Wasser löslich. In Alkohol lösen sie sich ebenfalls. Die Lösungen sind gelb und besitzen eine grüne Fluorescenz.

0,1348 g gaben 0,0822 AgJ.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₁ N, C ₂ H ₅ J	Gefunden
J	32,99	32,95

Um zu untersuchen, ob bei Anwendung einer höheren Temperatur eine kohlenstoffreichere Verbindung entstehe, wurde die Base mit Jodäthyl während 12 Stunden auf 150° erhitzt. Die Eigenschaften der erhaltenen Krystalle waren dieselben und auch die Analyse gab dasselbe Resultat.

0,254 g gaben 0,1562 AgJ.

	Gefunden
J	32,79

Durch Ammoniak oder ein Alkali läßt sich aus den wässrigen Lösungen obiger Krystalle nichts ausfällen. Dagegen erhält man durch Behandeln mit Silberoxyd und Eindampfen der Lösung in Wasser sehr leicht lösliche gelbe Krystalle. Dieses Verhalten spricht dafür, daß durch Einwirkung von Jodäthyl eine Ammoniumbase und kein äthylirtes Anthrachinolin entstanden ist.

Chinon des Anthrachinolins, C₁₇H₉NO₂.

Um das Anthrachinolin in das entsprechende Chinon zu verwandeln, wird es genau wie Anthracen oxydiert. Die Base wurde in einem Kölbchen in Eisessig gelöst und nach und nach die zwei- bis dreifache Menge Chromsäure zugegeben. Zweckmäßig bringt man dabei die Chromsäure in eine mit dem Kölbchen verbundene Röhre, in der sich an einer verengten Stelle ein Platinkonus befindet. Beim Erhitzen des Eisessigs bis zum Kochen wird die Chromsäure nach und nach gelöst und fließt mit der kondensierten Essigsäure allmählich in das Kölbchen. Auf diese Weise wird das Anthrachinolin rasch und fast quantitativ in das neue Chinon verwandelt. Die erhaltene grüne essigsäure Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich das Chinon zum Teil sofort, zum Teil nach dem Erkalten in Form feiner Nadeln ausscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden sie rein erhalten und die Analyse gab Zahlen, welche der Formel C₁₇H₉NO₂ entsprechen.

0,2250 g gaben 0,6503 CO₂ und 0,0781 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	78,74	78,82
H	3,49	3,50

Das Chinon des Anthrachinolins krystallisiert und sublimiert in gelben Prismen oder Nadeln, welche bei 185° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol und sehr leicht löslich in Benzol. In Alkalien löst es sich nicht. Bei Gegenwart von Zinkstaub wird es aber von verdünnter Natronlauge wie Anthrachinon gelöst.

Die Farbe dieser Lösung ist röter und intensiver als bei Anthrachinon. Das Rot der stark gefärbten Lösungen hat einen Stich ins Violette. An der Luft scheidet sich das Chinon aus der alkalischen Lösung wieder aus.

Das Chinon hat noch einen basischen Charakter, aber weniger ausgeprägt als das Anthrachinolin, doch stärker als das Alizarinblau. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird aus diesem Chinon Anthrachinolin zurückgebildet.

Gegen Reagentien zeigt das neue Chinon im Allgemeinen die Beständigkeit des Anthrachinons. Chromsäure in Eisessig greift es nur äußerst schwierig an. Schwefelsäure hat bei 100° noch keine Einwirkung; bei höherer Temperatur entstehen Sulfosäuren. Doch können dieselben nicht dazu dienen, das Chinon, entsprechend der Alizarinsynthese, wieder in Alizarinblau überzuführen, da das Alizarinblau der Einwirkung von Ätznatron bei höherer Temperatur nicht widersteht.

Versuche, das Chinon durch Erhitzen mit Natronkalk zu zerlegen und womöglich so Chinolin zu erhalten, haben wegen Mangel genügenden Materials kein Resultat ergeben.

Salze des Chinons. — Wie schon erwähnt, sind dieselben unbeständig. Am leichtesten ist die Verbindung mit Pikrinsäure darzustellen.

Das *Pikrat*, $C_{17}H_9NO_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird durch Zusammengießen der alkoholischen Lösungen von Chinon und von Pikrinsäure in Form gelber Nadeln erhalten. In Alkohol und Benzol lösen sie sich schwer in der Kälte, leichter beim Erwärmen.

0,3746 g gaben 0,2001 Chinon und 0,1918 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
Chinon	53,10	53,42
Pikrinsäure	46,92	46,58

Das *salzsaure Salz*, $C_{17}H_9NO_2, HCl$. — Aus einer Auflösung des Chinons in reiner starker Salzsäure krystallisiert das chlorwasserstoffsäure Salz beim Erkalten in Form schwefelgelber Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich und wird beim Auswaschen nach und nach zerlegt. Zur Analyse wurde das Salz deshalb wie die entsprechende Verbindung des Alizarinblaus dargestellt. Trockenes Chlorwasserstoffgas wurde in die

Lösung des Chinons in Toluol geleitet. Es schieden sich sofort gelbe Nadeln aus, die mit Toluol ausgewaschen und im Exsiccator über Kalk getrocknet wurden, bis das Gewicht konstant war.

0,4774 g gaben 0,2285 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11,84	12,01

Die *Platinchloridverbindung*, $2C_{17}H_9NO, HCl + PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer stark salzsauren Lösung des Chinons in Form eines hellgelben, krystallinischen Niederschlags. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wurde ein Plattingehalt gefunden, der für eine partielle Zerlegung spricht.

0,1732 g gaben 0,0348 Pt.

	Berechnet	Gefunden
	21,2	20,2

Konstitution des Alizarinblaus und des Anthrachinolins.

Zur Beurteilung der Konstitution der auf den vorhergehenden Seiten beschriebenen Verbindungen liegen bisher folgende Anhaltspunkte vor, die eine ziemlich erschöpfende Beurteilung derselben gestatten.

1. Das Alizarinblau liefert leicht und reichlich Phtal säure. Dasselbe ist also ein Anthracenderivat, in dem die Wasserstoffatome von einem Benzolkern nicht durch andere Elemente ersetzt sind.

2. Das Alizarinblau enthält nach der Zusammensetzung der Benzoylverbindung zwei Hydroxylgruppen.

3. Das Alizarinblau besitzt den Charakter der Anthrachinonderivate. Es zeigt sich dies beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge, sowie bei der Reduktion zu Anthrachinolin.

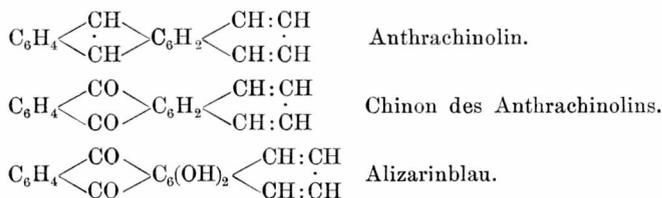
4. Das Alizarinblau hat den Charakter einer Base. Es kann also weder ein Nitroderivat, noch eine Azoverbindung sein.

5. Die aus dem Alizarinblau beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehende Verbindung ist eine tertiäre Basis.

6. Diese Basis liefert bei der Oxydation ein Chinon, welches seinem Charakter nach ganz dem Anthrachinon entspricht. Bei dieser Oxydation zeigt sich der Atomkomplex, welcher aus dem Glycerin stammt, durchaus beständig.

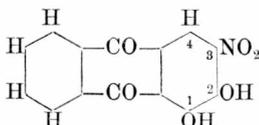
7. Die Synthese des Alizarinblaus aus einem Nitrokörper und aus Glycerin besitzt eine gewisse Analogie mit der von Königs¹⁾ aufgefundenen Chinolinsynthese aus Allylanilin. In beiden Fällen entsteht aus einem stickstoffhaltigen aromatischen Körper und aus Glycerin oder Jodallyl eine um drei Kohlenstoffatome reichere Verbindung, die den Charakter einer beständigen tertiären Base besitzt.

Den angeführten Tatsachen trägt die Annahme, daß das Alizarinblau eine chinolinartige Konstitution habe, vollkommen Rechnung. Die aus dem Blau entstehende Base ist, dieser Ansicht nach, das Chinolin des Anthracens, und es kommen den besprochenen Körpern folgende Formeln zu:



Ich glaube, daß man die durch diese Formeln veranschaulichte Auffassungsweise als eine ziemlich wahrscheinliche bezeichnen darf.

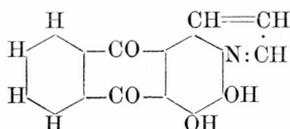
Dieselben lassen sich noch weiter auflösen, da Anhaltspunkte zur Ermittlung der Stellung der Hydroxyle und der für das Chinolin charakteristischen Gruppe vorliegen. Das Alizarin enthält bekanntlich nach Baeyer und Caro die Hydroxyle in der Stellung 1, 2 und das Purpurin in der Stellung 1, 2, 4. Das β -Nitroalizarin läßt sich nach den Beobachtungen von Caro²⁾ nicht in Purpurin verwandeln, wie das α -Nitroalizarin, welches beim Erwärmen mit Schwefelsäure Purpurin liefert. Da aber beide isomere Nitroalizarine bei der Oxydation Phtalsäure bilden, so hat das β -Nitroalizarin folgende Konstitution:



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**. 453 [1879].

²⁾ Privatmitteilung.

Demnach muß auch das aus diesem Nitroalizarin sich bildende Blau den Stickstoff in der Stellung 3 enthalten, und es ergibt sich für das Alizarinblau die Formel:



Aus derselben ergeben sich diejenigen des Anthrachinolins und dessen Chinons von selbst.

Bei der Alizarinblaubildung nach der Prud'hommeschen Reaktion zeigt sich auch insofern eine wichtige Übereinstimmung mit der Körnerschen Chinolinformel, als bei dem Anthracenderivat der Stickstoff und die aus dem Glycerin stammende Kohlenstoffkette sich in benachbarter Stellung befinden müssen, da der Platz durch das eine Hydroxyl des Alizarins besetzt ist.

Genf, Universitätslaboratorium.

40.

Über lösliches Alizarinblau

von H. Brunck und C. Graebe.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15. 1783—1786 [1882].)

Das Alizarinblau läßt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nur schwierig auf der Faser fixieren und hat daher weniger Anwendung gefunden, als bei seinen sonstigen wertvollen Eigenschaften zu erwarten war. Es ergab sich daher die wichtige Aufgabe, den Farbstoff in eine löslichere Form überzuführen. Die in dieser Absicht unternommenen Versuche haben den Einen von uns im vergangenen Jahre zur Auffindung der leicht löslichen Verbindungen des Alizarinblaus mit den Bisulfiten

geführt.¹⁾ Auf die Darstellung derselben hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik am 6. August 1881 einen Patentanspruch eingereicht und das betreffende Verfahren wurde am 16. August patentiert.²⁾ Der neue Farbstoff führt im Handel den Namen Alizarinblau S. Wir teilen die Darstellung wörtlich nach dem betreffenden Patent mit:

„Alizarinblau wird in der feinen Verteilung, in welcher es in den Handel kommt, in Form einer Paste von 10—12% Trockengehalt, mit 25—30% einer 30° B. (1,25 spezifisches Gewicht) starken Lösung von Natriumbisulfit zusammengerührt und diese Mischung 8—14 Tage sich selbst überlassen. Filtriert man dann diese Lösung, so bleibt im Rückstande unverändertes Alizarinblau, welches von neuem zu demselben Zweck benutzt werden kann. Im Filtrat ist dagegen die neue Verbindung, die man entweder direkt zur Verwendung bringt, oder aus welchem man durch Fällern mit Salzen z. B. Kochsalz, oder durch Verdunsten bei niedriger Temperatur die Bisulfitverbindung des Alizarinblaus in fester, krystallinischer Form gewinnen kann.“

Das Alizarinblau S bildet gefällt oder krystallisiert ein rotbraunes Pulver. Bei starker Vergrößerung erkennt man unter dem Mikroskop durchsichtige Säulen, welche je nach der Dicke im durchfallenden Licht gelb oder gelbbraun gefärbt sind. Im trockenen Zustande ist die Verbindung sehr beständig, man kann sie auf 150° erhitzen, ohne daß eine Gewichtsveränderung eintritt oder daß der Farbstoff unlöslich würde.

Im Wasser ist das Alizarinblau S schon in der Kälte außerordentlich leicht löslich. Alkohol von 95% löst es wenig.

Die wässerigen Lösungen fangen beim Erwärmen auf 60° an, sich zu zersetzen und zerlegen sich rasch beim Kochen unter Abscheiden von Alizarinblau. Mit einer Lösung von essigsauerm Chrom läßt sich die des Alizarinblaus S bei gewöhnlicher Temperatur mischen, ohne daß sich ein Niederschlag bildet. Beim Erwärmen tritt, sowie die Temperatur von un-

¹⁾ Die Entdeckung des Alizarinblaus S. ist das ausschließliche Verdienst meines Freundes Herrn Brunck, der so freundlich war, mich aufzufordern, die analytische Untersuchung mit ihm gemeinschaftlich auszuführen.

Gr.

²⁾ D. R. P. Nr. 17695.

gefähr 60—70° erreicht wird, die Bildung des blauen Chromlacks des Alizarinblaus ein. Auf diesem Verhalten beruht die leichte und sichere Anwendung des Alizarinblaus S in der Färberei und Druckerei. Um die leichte Art der Anwendung näher zu charakterisieren, teilen wir im folgenden eine der Vorschriften mit, die sich in der Technik bewährt haben.

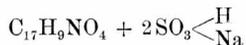
Zur Darstellung von Druckfarben verwendet man

- 120 g einer Lösung, welche 100 g Stärke in einem Liter Wasser enthält,
- 15—20 g Alizarinblau S,
- 30—40 g Lösung von essigsauerm Chrom (10° Beaumé).

An Stelle von Stärke kann man auch Traganth oder Gummi als Verdickungsmittel benutzen. Der bedruckte Stoff wird 10—20 Minuten ohne Druck gedämpft, wobei sich das Blau vollständig entwickelt. Der Stoff wird ausgewaschen, geseift und getrocknet. Längeres Dämpfen oder Dämpfen unter Druck schadet nicht, ist aber nicht nötig. Dagegen läßt sich schon mit einem Dämpfen von 2—3 Minuten, wie solches in kontinuierlichen Dämpfapparaten ausgeführt wird, färben. Die Anwendung des Türkischrotöls bietet keinen Vorzug.

Bei Anwendung der Bisulfitverbindung des Alizarinblaus wird die Farbe vollständig ausgenutzt. Die erzeugte Blaufärbung ist äußerst widerstandsfähig gegen Licht, Seife und Chlor und in dieser Beziehung echter als Indigo. Sie läßt sich in jeder beliebigen Intensität auf der Faser erzeugen und besitzt wesentlich dieselben Nuancen wie die besten Indigosorten.

Die analytische Untersuchung bietet dadurch Schwierigkeit, daß das Alizarinblau S sehr leicht löslich und schwierig zu krystallisieren ist. Doch geht aus den Analysen des technischen, durch Kochsalz gefällten Produktes, sowie des krystallisierten hervor, daß sich 1 Mol. Blau mit 2 Mol. Bisulfit verbindet. Dem mit Natriumbisulfit erhaltenen Körper kommt daher folgende Formel zu:



Ein technisches Produkt enthielt bei 100° getrocknet 6,7% NaCl. Nach Abzug dieser Menge ergab die Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_9NO_4 + 2SO_3NaH$	
Alizarinblau . . .	58,32	57,95 %
Natrium	9,22	9,22 %
Schwefel	12,83	12,58 %
Kohlenstoff . . .	40,89	41,14 %
Wasserstoff . . .	2,40	2,87 %

Krystallisiert man die Verbindung um, so scheidet sich beim Filtrieren der Lösung gewöhnlich ein wenig Alizarinblau in unlöslicher Form aus und das Filtrat enthält einen geringen Überschuß an Natriumbisulfit, was sich aus den Analysen der auskrystallisierten Verbindung ergibt. So wurden folgende Zahlen erhalten, die sich obiger Zusammensetzung nähern, aber etwas weniger Blau, dagegen etwas mehr Schwefel und Natrium enthalten.

Blau	C	H	Na	S
54,62	38,76	2,63	10,38	13,58
55,05	39,09	2,58	10,22	13,27
55,52	—	—	10,50	—
55,60	—	—	10,10	—

In theoretischer Beziehung erschien es von Interesse, die Frage aufzuwerfen, ob die Verbindungsfähigkeit des Alizarinblaus dem Charakter desselben als Chinolinverbindung oder als Anthrachinonderivat zukommt. Wir haben uns überzeugt, daß weder Alizarin noch die Purpurine die Fähigkeit haben, sich mit Bisulfiten zu vereinigen. Dagegen bildet Chinolin sowohl mit Natrium- als auch mit Kaliumbisulfit in Wasser sehr leicht lösliche, krystallisierte Verbindungen. Die Lösungen derselben zerlegen sich beim Erwärmen auf 60—70° genau in derselben Weise wie die des Alizarinblaus S; sie trüben sich und es scheidet sich Chinolin aus.

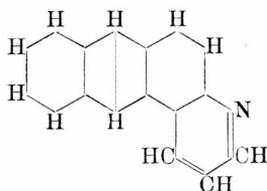
Es erscheint uns daher nicht zweifelhaft, daß im Alizarinblau wie im Chinolin die stickstoffhaltige Gruppe die Verbindungsfähigkeit mit den Bisulfiten bedingt.

41.

Synthese des Anthrachinolins.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 170 [1884].)

Nachdem Skraup gezeigt hat, daß β -Naphtylamin durch Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol reichlich β -Naphtochinolin liefert, war es wahrscheinlich, daß Anthramin unter denselben Bedingungen Anthrachinolin bilden würde. Die Ausführung dieses Versuches habe ich unternommen, um zu untersuchen, ob hierbei derselbe Körper entstehe, den ich aus Alizarinblau durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten hatte. Meine Untersuchung hatte mich damals¹⁾ zur Ansicht geführt, daß dem aus Alizarinblau erhaltenen Anthrachinolin die durch folgende Formel veranschaulichte Konstitution zukomme:



Da nun das Amid in dem Anthramin dieselbe Stelle einnimmt wie nach der damals gegebenen Schlußfolgerung das Stickstoffatom im Alizarinblau, so war die Möglichkeit gegeben, daß Anthramin dasselbe Anthrachinolin liefern würde.

Dies ist nun in der Tat der Fall. Beim Erwärmen von Anthramin mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure entsteht das bei 170° schmelzende Anthrachinolin, welches gelbgefärbte Salze bildet, deren Lösungen eine intensiv grüne Fluorescenz besitzen. Durch Oxydation mit Chromsäure erhielt ich dasselbe Chinon des Anthrachinolins, welches ich früher beschrieben habe. Hiernach ist es wohl nicht zweifelhaft, daß aus Anthramin dasselbe Anthrachinolin entsteht wie aus Alizarinblau, und in diesem Resultat liegt eine Be-

¹⁾ Ann. chem. 202. 354 [1880].

stätigung meiner Ansicht über die Konstitution dieses Farbstoffes.

Die synthetische Bildung des Anthrachinolins wird vermutlich die beste Darstellungsmethode für diesen Körper sein. Ich werde später ausführlicher hierüber berichten.

Genf, Universitätslaboratorium.

42.

Über Bildung von Chinalizarin aus Alizarin.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**. 3739. 3740 [1890].)

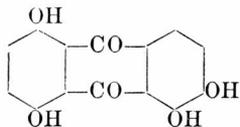
René Bohn hat vor einiger Zeit die wichtige Beobachtung gemacht, daß aus Alizarinblau beim Erwärmen mit Schwefelsäure blaugüne und grüne Farbstoffe entstehen, die Gegenstand eines vom 19. August 1888 datierten Patents¹⁾ der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bilden. Von dieser Fabrik wurde ich aufgefordert, diese Farbstoffe in meinem Laboratorium untersuchen zu lassen, und Herr Dr. Muhlert hatte sich dieser Aufgabe unterzogen. Aus seiner Untersuchung, die er wegen Weggang nicht vollenden konnte, ergab sich, daß diese Farbstoffe, namentlich das Alizarinblaugrün, sich nicht vom Alizarinblau selbst, d. h. von dem Dioxyanthrachinolinchinon, sondern von Tri- und Tetraoxyderivaten dieses Chinons herleiten und daß man durch Abspalten des Sulfoxyls beim Erhitzen mit Salzsäure zu einem Produkt gelangt, welches wesentlich aus einem Tetraoxyanthrachinolinchinon besteht. Ein ähnlicher Körper ist der von Bohn als Alizarinindigblau bezeichnete, der aus Alizarinblaugrün beim Erwärmen mit ganz konzentrierter Schwefelsäure (100 % SH_2O_4) auf 210—220° entsteht.

Hr. Dr. Bohn hat die von ihm aufgefundenene Reaktion auch auf Alizarin, die Purpurine, Anthragallol usw. ausgedehnt,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**. 279c [1889].

und ist so zu neuen Farbstoffen gelangt. Er war so freundlich, mir den schönen, aus Alizarin entstehenden, schwefelfreien Körper zur Untersuchung zu senden. Aus den Analysen ergab sich, daß Alizarin beim Erhitzen mit ganz konzentrierter Schwefelsäure in ein Gemenge von Tri- und Tetraoxyanthrachinon übergeht. Aus demselben läßt sich letzteres infolge seiner Schwerlöslichkeit ziemlich leicht in reinem Zustande isolieren. Die analytischen Resultate wie die Eigenschaften ergeben, daß dieses Tetraoxyanthrachinon mit dem von Liebermann und Wense¹⁾ entdeckten Chinalizarin identisch ist. Hr. Prof. Liebermann hatte die Güte, mir eine Spur desselben zu senden, so daß ich das charakteristische Absorptionsspektrum, sowie die Färbungen der Lösungen in Alkalien und Schwefelsäure genau vergleichen konnte. Der neue Farbstoff wird gleichfalls durch Salpetersäure nicht zu Phtalsäure oxydiert und liefert eine in gelben Nadeln krystallisierende Tetracetylverbindung vom Schmelzpunkt 200—202°.

Da nun Chinalizarin nach der Synthese aus Hydrochinon und Hemipinsäure folgende Konstitution besitzt:



so werden also mit Hilfe der Bohnschen Hydroxylierungsmethode in das Alizarin zwei Hydroxyle in den Kern eingeführt, der keinen Sauerstoff enthält. Auch das in dem aus Alizarin gebildeten Produkt enthaltene Trioxyanthrachinon, für welches ich bei der Analyse richtige Zahlen erhalten habe, liefert bei der Oxydation keine Phtalsäure.

Bohn und ich beabsichtigen diese neue Reaktion ausführlich zu studieren, auf die verschiedenen Oxyanthrachinone auszudehnen und vor allem zu versuchen, den Verlauf der Hydroxylierung aufzuklären.

¹⁾ Ann. Chem. **240**. 297 [1887].

43.

Über Oxydation des Alizaringrüns und des Alizarinindigblaus

von C. Graebe und A. Philips.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24. 2297—2299 [1891].)

Wie der eine von uns vor einiger Zeit mitteilte¹⁾, läßt sich Alizarin durch Erwärmen mit Schwefelsäure höher hydroxylieren und bildet sich ein Gemenge von Tri- und Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin). Daß die Hydroxylierung noch weiter getrieben werden kann, geht aus den Versuchen von Gattermann und Klimont²⁾ hervor, welche aus Chinalizarin ein Hexaoxyanthrachinon erhielten. Wir haben es nun unternommen, aus den aus Alizarinblau von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik dargestellten Farbstoffen, aus dem Alizaringrün und dem Alizarinindigblau, die höher wie Alizarinblau hydroxylierten Derivate zu isolieren, und wir sind bisher zu drei Hydroxylierungsstufen gelangt und zwar einem Tri-, einem Tetra- und einem Pentaoxyanthrachinolin.³⁾

1. *Trioxyanthrachinolin* (Oxylizarinblau) erhielten wir nach zwei Methoden aus dem in Nitrobenzol unlöslichen Hauptbestandteil des Alizaringrüns, und zwar aus dem rohen nicht mit Bisulfit verbundenen Farbstoff. Es entsteht direkt durch Sublimation, wobei ziemlich viel verkohlt und das Oxylizarinblau in Form blauvioletter Nadeln erhalten wird. Es bildet sich hierbei aus einer Sulfosäure, die nach früheren Analysen von Hrn. Dr. Muhlert eine Monosulfosäure sein muß und die beim Erhitzen gerade so zerfällt, wie die von dem einen von uns beschriebene Alizarinsulfosäure⁴⁾, welche auch bei den Sublimationsversuchen reines Alizarin lieferte. Das Trioxyanthrachinolin entsteht ferner aus der im Alizaringrün enthaltenen Sulfosäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23. 3739 [1890].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 43. 250 [1891].

³⁾ Ein von Hrn. Dr. R. Bohn aus Anthragallol in gleicher Weise dargestellter Farbstoff ist der Analyse nach ein Tetraoxyanthrachinon.

⁴⁾ Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 573 [1879].

2. *Tetraoxyanthrachinolin*. Einen Farbstoff von dieser Zusammensetzung haben wir in geringer Menge aus Alizaringrün durch Ausziehen mit Nitrobenzol und ferner durch Sublimation des Alizarinindigblaus erhalten, wobei das Meiste aber verkohlt. Ob derselbe mit dem von Robert E. Schmidt¹⁾ aus Chinalizarin nach der Skraupschen Chinolinsynthese erhaltenen Farbstoff übereinstimmt, können wir vorläufig nicht entscheiden.

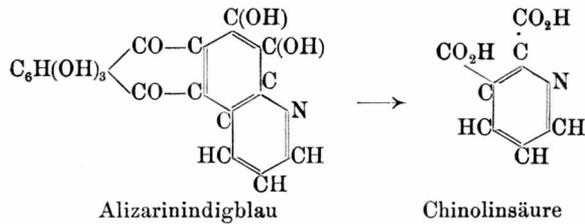
3. Ein *Pentaoxyanthrachinolin* (Trioxyalizarinblau) bildet den Hauptbestandteil des Alizarinindigblaus. Wir haben sowohl die Krystalle, welche aus Nitrobenzol und Eisessig erhalten wurden, wie diejenigen, die wir durch Behandeln des rohen Farbstoffs (nicht der käuflichen Sulfitverbindung) mit Benzoylchlorid und Zerlegen des Äthers mit Natronlauge erhielten, analysiert und Zahlen erhalten, die einem Körper entsprechen, der 3 Atome Sauerstoff mehr enthält wie Alizarinblau.

Da wir noch mit der Untersuchung dieser Farbstoffe und ihrer Derivate beschäftigt sind, so wollen wir später die Eigenschaften genau vergleichend zusammenstellen. Zweck dieser Mitteilung ist es, über das Verhalten dieser Körper gegen Oxydationsmittel zu berichten.

Die Frage, ob die Hydroxylierung des Alizarinblaus im Benzolkern oder im Pyridin stattfindet, hat bisher nur für das Tetraoxyanthrachinolin, welches Schmidt aus Chinalizarin dargestellt hat, eine Lösung erhalten. Für den Hauptbestandteil des Indigblaus, sowie für das Alizaringrün war es wichtig, diese Frage gleichfalls zu entscheiden. Aussicht hierzu boten nun Oxydationsversuche. Alizarinblau wird bekanntlich sowohl durch Salpetersäure wie durch Kaliumpermanganat in Phtalsäure übergeführt; es wird also der hydroxylierte Benzolkern, sowie das Pyridin zerstört.

Alizaringrün und Alizarinindigblau liefern dagegen in recht guter Ausbeute beim Oxydieren mit Salpetersäure (1,35 spez. Gew.) diejenige Pyridindicarbonsäure, welche auch aus Chinolin entsteht. Es ist also kein Sauerstoff in das Pyridin eingetreten. Bei der Oxydation werden beide Benzolkerne angegriffen, wobei der eine die beiden Carboxyle der Chinolinsäure liefert, wie folgende Formeln veranschaulichen.

¹⁾ Journ. f. prakt Chem. 43. 241 [1891].



Aus Alizarinindigblau wurden 50 % rohe Chinolinsäure erhalten; reines Pentaoxyanthrachinolin würde 52,5 % bilden können.

Obige Tatsache liefert zugleich eine wichtige Ergänzung zu der Untersuchung des einen von uns über Alizarinblau. Damals war es nicht gelungen, direkt das Vorhandensein von einem Pyridinkern in diesem Farbstoff nachzuweisen. Die Ansicht, daß das Alizarinblau ein Chinolinderivat sei, stützte sich wesentlich auf die Eigenschaften und das Verhalten des aus demselben entstandenen Anthrachinolins und auf die von Königs aufgefundene Synthese des Chinolins aus Allylanilin. Die damals entwickelte Ansicht erhielt eine erwünschte Bestätigung durch die Skraupsche Chinolinsynthese, welche es ermöglichte, das Anthrachinolin aus Amidoanthracen darzustellen. Immerhin scheint uns der direkte Nachweis des Pyridinrings im Alizarinblau durch Umwandlung obiger Alizarinblauderivate in theoretischer Beziehung wichtig zu sein.

Auch aus der Alizarinblauschwefelsäure¹⁾, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei niedrigerer Temperatur auf Alizarinblau entsteht, haben wir durch Einwirkung von Salpetersäure Chinolinsäure erhalten.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22. 279c [1889].

44.

Über Oxyderivate des Anthrachinolinchinons

von C. Graebe und A. Philips.

(Ann. Chem. 276. 21—35 [1893].)

Außer dem Alizarinblau, dem Dioxyanthrachinolinchinon, sind jetzt eine Reihe höher hydroxylierter Derivate bekannt, die sich aus demselben erhalten lassen. An die Entdeckung des Alizarinblaus knüpft sich bekanntlich das theoretisch wichtige Resultat, daß sie das erste Beispiel der Synthese eines Chinolinderivates aus Glycerin und einer stickstoffhaltigen aromatischen Verbindung geliefert hat. Die Auffindung der sauerstoffreicheren Anthrachinolinfarbstoffe hat die Chemie mit einer neuen Methode bereichert, Hydroxyl direkt mittels Schwefelsäure in den aromatischen Kern einzuführen. Wir verdanken dieselbe René Bohn, der zuerst, wie in einem Patent der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik (1888)¹⁾ mitgeteilt ist, Alizarinblau durch mehr oder weniger starkes Erwärmen mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure in Alizarinblaugrün, in Alizarinrot und Alizarinindigblau übergeführt hat. Analysen, welche damals Hr. Dr. Muhlert im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, zeigten, daß sich hierbei höher hydroxylierte Derivate bildeten. Die Methode wurde dann gleichzeitig von Bohn und von Robert E. Schmidt²⁾ auf das Alizarin und andere Oxyanthrachinone angewandt. Aus einem von Bohn aus Alizarin erhaltenen Produkt konnte der eine von uns³⁾ ein Tri- und ein Tetraoxyanthrachinon rein isolieren und von letzterem nachweisen, daß es mit Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon) identisch ist. Für dieses gelangte Gattermann zu dem gleichen Resultat. Aus den Beobachtungen von Schmidt und Gattermann⁴⁾ ergab sich ferner, daß die Hydroxylierung weiter getrieben werden kann und Chinalizarin

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22. 279c und 369c [1889].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 43. 237 [1891].

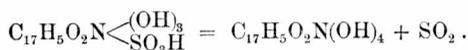
³⁾ Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23. 3739 [1890].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 43. 246 [1891].

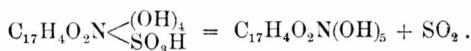
beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 200° schließlich in ein Hexaoxyanthrachinon übergeht. Sie teilten zugleich die wichtige Tatsache mit, daß auch Anthrachinon durch Schwefelsäureanhydrid sich direkt in Hexaoxyanthrachinon überführen läßt.

Wie schon aus dem ersten Patent der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik hervorgeht, bilden sich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau zuerst schwefelhaltige Zwischenprodukte, welche unter Verlust von Schwefligsäureanhydrid die höher hydroxylierten Derivate liefern. Ein derartiges Zwischenprodukt ist von Schmidt und Gattermann beim Alizarin isoliert worden und wird von denselben als ein Schwefelsäureäther angesehen. Es erscheint uns aber auch möglich, daß wenigstens in einzelnen Fällen, bei der höheren Hydroxylierung das Sulfoxyl direkt durch Verlust von SO₂ in Hydroxyl übergehen kann. So liefert das Alizarin grün, welches wesentlich aus Trioxyanthrachinolinchinonsulfonsäure besteht, beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gemenge von Tetraoxyanthrachinolinchinon, einer von diesem sich ableitenden Sulfonsäure und von Pentaoxyderivat. Es scheint daher die Reaktion so zu verlaufen, daß zuerst das Grün in das Tetraoxyderivat übergeht, welches weiter in Sulfonsäure und dann in Pentaoxyanthrachinolinchinon verwandelt wird.

Hiernach würde der Übergang des Hauptbestandteils des Alizarin grünes in Tetraoxyanthrachinolinchinon auf Abspaltung von Schwefligsäureanhydrid beruhen:



Bei der Bildung des Pentaoxyanthrachinolinchinons würde sich dieser Vorgang wiederholen:

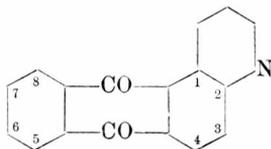


Aus Alizarin grün und Alizarin indigblau hatten wir das Tri-, Tetra- und Pentaoxyanthrachinolin isoliert. Ein Tetraoxyderivat (Dioxyalizarinblau) wurde von Schmidt aus dem Chinalizarin entsprechend der Alizarinblausynthese erhalten. Diese letztere Tatsache ist theoretisch wichtig, da dadurch diestellungsfrage für diese Verbindung bestimmt entschieden wird.

Wir haben, um die Eigenschaften vergleichen zu können, noch ein Monoxyanthrachinolin aus dem Alizarinblau dargestellt. Wie beim Anthrachinon selbst wird die Farbe der Hydroxylderivate in freiem Zustande wie in Form der Salze um so dunkler, je mehr Hydroxyl eintritt und geht allmählich von Gelb in Rot, Violett und Blau über. Doch ist bei den Anthrachinolinderivaten auch der Pyridinring von Einfluß, da das Alizarinblau schon fast genau dieselben Färbungen liefert, wie sie erst beim Hexaoxyanthrachinon auftreten.

	Farbe			
	der freien Verbindung	der Alkalisalze	des Sulfates	d. Lösung in konz. Schwefels.
Anthrachinolinchinon	gelb	—	gelb	gelb
Oxyanthrachinolinchinon	ziegelrot	violett	gelbbraun	gelbbraun
Dioxyanthrachinolinchinon	bräunlichviolett	blau oder grün	rot	rot
Trioxyanthrachinolinchinon	blauviolett	blau oder grün	rot	blauviolett
Tetraoxyanthrachinolinchinon	blau	blau	dunkelrot	blau
Pentaoxyanthrachinolinchinon	blau	blau	violettrot	blau

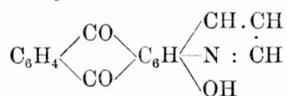
Um die Stellung der Hydroxyle angeben zu können, erscheint es uns am besten, dasselbe Schema wie für die Anthrachinonderivate mit den Ziffern 1—8 zu benutzen. Die Stellungen 1 und 2 würden dem Kohlenstoff und Stickstoff des Pyridinringes entsprechen:



Vollkommen festgestellt ist die Konstitution des Alizarinblaus als 3,4-Dioxyanthrachinolinchinon und die des Tetraoxyderivats als 3, 4, 5, 8. Für die übrigen ist sie teilweise ermittelt, wie es weiter unten bei den einzelnen Verbindungen angegeben ist.

Im Folgenden werden wir die oben aufgezählten Oxyderivate des Anthrachinolinchinons mit Ausnahme des Alizarinblaus besprechen und am Schluß die Bestandteile der aus dem Alizarinblau erhaltenen Farbstoffe zusammenstellen.

Oxyanthrachinolinchinon,



Aus dem Alizarinblau haben wir dieses Monoxyderivat in ähnlicher Weise dargestellt wie Liebermann das Oxyanthrachinon aus Alizarin. Da aus unseren Versuchen sich bisher kein Anhaltspunkt dafür ergibt, welches Sauerstoffatom eliminiert wird, so bleibt für das Hydroxyl die Wahl zwischen den Stellungen 3 und 4. Zur Darstellung dieses Oxyanthrachinolinchinons haben wir das von dem einen von uns beschriebene Amid des Alizarinblaus (Amidooxyanthrachinolinchinon) benutzt. Wir fanden, daß zur Gewinnung des letzteren es vorteilhafter ist, etwas weniger hoch zu erhitzen, als früher angegeben. 5 g Alizarinblau wurden mit 25 ccm einer Ammoniaklösung von 0,93 spezifischem Gewicht während sechs Stunden auf 160° erwärmt; die Ausbeute an Amid ist fast theoretisch. Beim Erwärmen desselben mit Alkohol und Einleiten von salpetriger Säure ließ sich das Oxyanthrachinolin nicht erhalten; auch durch Einleiten der salpetrigen Säure in die Lösung des Amids in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte und nachheriges Kochen mit Alkohol wurden keine günstigen Resultate erzielt. Dagegen gelang die Darstellung ziemlich gut bei Anwendung von Natriumnitrit an Stelle des gasförmigen Anhydrids. 2 g Amid des Alizarinblaus wurden in 16 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, dann 4 ccm Wasser zugefügt und auf 0° abgekühlt. Hierauf wurden 2,5—3 g Natriumnitrit in fester Form nach und nach zugegeben, die saure Flüssigkeit in dünnem Strahl in 200 ccm kochenden Alkohol gegossen und dann während einer Viertelstunde bis zum Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten scheiden sich braune Krystalle aus. Man verdünnt mit Wasser und wäscht gut aus. Der Niederschlag wird feucht mit etwa 200—300 ccm lauwarmem Wasser in ein Becherglas oder Schale gespült und eine verdünnte Kali-

lösung bis zur schwachen, aber deutlich erkennbaren alkalischen Reaktion zugegeben. Das Oxyanthrachinolinchinon geht mit intensiv violetter Farbe in Lösung, während ein brauner Körper ungelöst bleibt. Säuren scheiden das erstere rotbraun gefärbt aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol von 80 % wurde es rein erhalten; 2 g des Amids lieferten 0,8 g reines Monoxyderivat. Bei Anwendung von Kammerkrystallen an Stelle des Nitrits erhielten wir nur wenig Oxyanthrachinolinchinon und wesentlich ein braunes, in Alkalien unlösliches Produkt.

0,1367 g Oxyanthrachinolinchinon gaben 0,3724 CO₂ und 0,0427 H₂O.
0,1585 g gaben 8,0 ccm Stickgas bei 16,5° und 711,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₇ H ₉ O ₃ N	Gefunden
C	74,18	74,29
H	3,27	3,47
N	5,09	5,40

Das Oxyanthrachinolinchinon ist in Wasser so gut wie unlöslich, Äther und Benzol lösen es wenig mit gelbbrauner Farbe, Eisessig und Alkohol reichlicher, namentlich beim Erwärmen. Die konzentrierten Lösungen sind braun. Es krystallisiert in ziegelroten Prismen und schmilzt bei 208°. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das gelbbraun gefärbte Sulfat aus. In Ammoniak löst es sich besonders beim Erwärmen mit kirschroter Farbe. Alkalien bilden schön violette Lösungen, aus denen ein größerer Überschuß von Alkali und zwar besonders beim Kochen die entsprechenden Salze in Form violetter Flocken fällt.

Die Lösung in alkoholischem Ammoniak absorbiert vollständig den blauen und violetten Teil des Spektrums. Die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure oder Eisessig zeigen dieselbe Erscheinung; ein charakteristisches Bandenspektrum konnte nicht beobachtet werden.

Benzoyläther, C₁₇H₈NO₂.O.C₆H₅CO. Oxyanthrachinolinchinon wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Benzoylchlorid einige Stunden auf 150° erhitzt, die entstandene Masse zuerst mit Wasser ausgekocht und dann kalt mit verdünnter Natronlauge digeriert und ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt war. In Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt,

bestand der Benzoyläther aus braunen, mikroskopischen Krystallen; er schmilzt gegen 175° , ist wenig löslich in Alkohol und reichlicher mit hellbrauner Farbe in Benzol. Verdünnte Natronlauge zersetzt ihn nicht in der Kälte, aber beim Kochen.

0,1206 g gaben 0,3344 CO_2 und 0,0385 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$	Gefunden
C	75,99	75,62
H	3,43	3,55

Trioxyanthrachinolinchinon

(Oxylizarinblau).

Schmidt und Gattermann¹⁾ hatten dasselbe aus Alizarinblaugrün, welches in reinem Zustande aus einer Oxylizarinblausulfosäure besteht, durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt. Wir hatten es aus dem in Nitrobenzol unlöslichen Bestandteile des rohen Alizaringrüns (des nicht mit Disulfit verbundenen Farbstoffes) sowohl durch Sublimation wie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° erhalten. Das Zerfallen der in dem Alizaringrün enthaltenen Sulfosäure beim Erhitzen entspricht genau dem der Alizarinsulfosäure²⁾. Zur Darstellung des Oxylizarinblaus ist aber das Verfahren von Schmidt und Gattermann das beste.

Folgende Analyse bezieht sich auf das aus Alizaringrün durch Sublimation erhaltene Produkt.

0,1886 gaben 0,4601 CO_2 und 0,0512 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$	Gefunden
C	66,45	66,53
H	2,93	3,02

In Nitrobenzol ist es am besten löslich und krytallisiert in kupferglänzenden Blättchen. Auch in Benzol, Chloroform und Eisessig ist es beim Erwärmen ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen bildet es einen orangeroten Dampf und beim Sublimieren blauviolette Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blauvioletter Farbe und Wasser fällt das von Schmidt und Gattermann beschriebene rote Sulfat. Beim Erwärmen löst es sich mit blauer Farbe in ätzenden

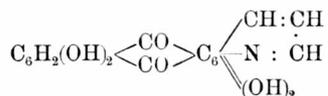
¹⁾ Journ. f. prakt Chem **44**, 106 [1891].

²⁾ Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 573 [1879].

Alkalien; ein Überschuß der letzteren fällt die entsprechenden Salze. Das Spektrum der Lösung in alkoholischem Ammoniak ist beinahe dasselbe wie vom Alizarinblau. In konzentrierter Schwefelsäure gelöstes Trioxyanthrachinolinchinon gibt ein Absorptionsspektrum, welches aus zwei Bändern, einem dunklen von 40—45 und einem weniger dunklen von 52—56 der Bunsen-Kirchhoffschen Skala (Li = 32 und Na = 50) besteht. Ein charakteristischer Unterschied vom Alizarinblau ist das Verhalten gegen wässriges Ammoniak. Alizarinblau löst sich leicht, schon in der Kälte, während das Trioxyanthrachinolinchinon sich darin weder kalt noch beim Erwärmen löst.

Da die Sulfonsäure dieses Trioxyderivats, das Alizarin grün, durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure in Tetraoxyanthrachinolinchinon oder dessen Sulfonsäure übergeht, so muß das dritte Hydroxyl desselben sich entweder in der Stellung 5 oder 8 befinden. Es ist also entweder 3,4,5- oder 3,4,8-Trioxyanthrachinolinchinon.

Tetraoxyanthrachinolinchinon
(Dioxyalizarinblau).



Diese Verbindung findet sich in geringer Menge in dem technischen Alizarin grün und im Alizarinindigblau. Letzteres enthält dieselbe auch noch in Form einer Sulfonsäure. Zieht man Alizarin grün mit siedendem Nitrobenzol aus, so scheidet sie sich aus dem Filtrat beim Erkalten in Form dunkelblauer Krystalle aus, deren Analyse die unter I gegebenen Zahlen lieferte. Bei Versuchen, das Alizarinindigblau zu sublimieren, wurde ein Sublimat erhalten, welches in Eigenschaften und Zusammensetzung (Analyse II und III) mit dem obigen Tetraoxyderivat übereinstimmt.

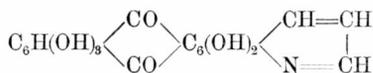
I. 0,1237 g gaben 0,2840 CO₂ und 0,0357 H₂O. II. 0,1790 g gaben 0,4138 CO₂ und 0,0463 H₂O. III. 0,1609 g gaben 0,3725 CO₂ und 0,0421 H₂O. IV. 0,0698 g gaben 0,1622 CO₂ und 0,0186 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden			
	C ₁₇ H ₉ O ₆ N	I	II	III	IV
C	63,16	62,62	63,04	63,14	63,38
H	2,78	3,21	2,90	2,91	2,96

Es wurde nun der in Nitrobenzol lösliche, sowie der unlösliche Teil des Alizarinindigblaus getrennt der Sublimation unterworfen. Bei dem löslichen Teile trat Verkohlung der größten Menge ein, indem das Pentaoxyanthrachinolinchinon sich nicht sublimieren läßt, und es wurde in geringer Menge ein Sublimat erhalten, welches die Zusammensetzung des Tetraoxyderivats besitzt (Analyse IV). Der in Nitrobenzol unlösliche Bestandteil liefert gleichfalls ein Sublimat der Tetraoxyverbindung. Er besteht offenbar aus derselben Sulfosäure, die Schmidt und Gattermann aus Alizarin grün beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 200—210° erhielten und die beim Erhitzen mit Salzsäure in Tetraoxyanthrachinolinchinon übergeht.

Identisch mit demselben ist, wie aus den Eigenschaften und vor allem der Unlöslichkeit in Ammoniak und dem Spektrum hervorgeht, der von Schmidt und Gattermann beschriebene Körper, den sie aus Chinalizarin durch Nitrieren und Überführen des Nitroprodukts in das entsprechende Chinolinderivat erhielten. Wir verdanken Hrn. Prof. Gattermann eine Probe und konnten mit Hilfe derselben die Identität genau feststellen. Wie die Synthese aus Chinalizarin beweist, ist dieses Oxyderivat das 3,4,5,8-Tetraoxyanthrachinolinchinon. Dasselbe verwandelt sich beim Erhitzen in einen carminroten Dampf und sublimiert in indigblauen Nadeln. In Wasser, Alkohol, Äther und Benzol ist es unlöslich; in heißem Chloroform löst es sich in sehr geringer Menge, am besten in heißem Nitrobenzol. In wässrigem Ammoniak ist es sowohl in der Kälte wie beim Erwärmen unlöslich. Natron und Kali liefern blaue Lösungen, aus denen Überschuß von Alkali die blauen Salze fällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Farbe; bei Zusatz von Wasser scheidet sich das Sulfat in Form dunkelroter Krystalle aus.

Sehr charakteristisch ist das Absorptionsspektrum der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Es besteht aus einem dunklen breiten Band im Rot und Orange von 34—40 und einem schmalen und etwas weniger dunklen im Gelb von 47 bis 51 ($\text{Na} = 50$ und $\text{Li} = 32$). Außerdem bemerkt man, namentlich bei etwas konzentrierten Lösungen, einen sehr schwachen Absorptionsstreifen in Grün von 60—63.

Pentaoxyanthrachinolinchinon,

Dieser Körper bildet den in Nitrobenzol löslichen Bestandteil des Alizarinindigblaus, ist also das letzte Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Alizarinblau. Da sich nun unter den Zwischenprodukten das 3,4,5,8-Tetraoxyanthrachinolinchinon befindet, so ist es wohl als sicher anzunehmen, daß in demselben die Hydroxyle entweder die Stellung 3, 4, 5, 6, 8 oder 3, 4, 5, 7, 8 einnehmen und ist die dritte mögliche Konstitution, 3, 4, 5, 6, 7 sehr unwahrscheinlich. Der rohe Farbstoff (nicht die im Handel befindliche Sulfitverbindung) wurde gut getrocknet und mit Nitrobenzol einige Zeit am aufsteigenden Kühler erhitzt. Aus dem Filtrat krystallisierten beim Erkalten dunkelblaue Krystalle, welche gut mit Alkohol ausgewaschen wurden. Der Analyse nach können sie nur sehr wenig Dioxyalizarinblau beigemischt enthalten.

0,1974 g gaben 0,4383 CO₂ und 0,0517 H₂O. 0,1833 g gaben 0,4058 CO₂ und 0,0466 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₉ O ₇ N	Gefunden	
C	60,18	60,55	60,30
H	2,65	2,91	2,83

Das Pentaoxyanthrachinolinchinon läßt sich nicht sublimieren, es tritt Verkohlung ein.

Aus Nitrobenzol krystallisiert, bildet es eine indigblaue Krystallmasse. Alkohol, Äther und Benzol lösen es kaum, Eisessig beim Kochen in geringer Menge, am besten heißes Nitrobenzol. Wässriges und alkoholisches Ammoniak löst es mit blauer Farbe, ebenso Kali- und Natronhydrat; durch Überschuß der letzteren werden aber die blauen Salze gefällt. Die Lösung in alkoholischem Ammoniak liefert zwei schwache Absorptionsstreifen, einen schmalen von 37—38 und einen breiten von 42,5—48. Das Spektrum der blauen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure hat große Ähnlichkeit mit dem des Tetraoxyanthrachinolinchinons, ist aber weniger scharf und namentlich ist das zweite Band im Gelb schwerer zu beobachten. Von dem Tetraoxyderivat unterscheidet sich die fünffach hydroxylierte Verbindung durch das Verhalten gegen Ammoniak.

Das erstere bewirkt weder kalt noch beim Kochen eine Färbung von wässerigem Ammoniak, während Pentaoxyanthrachinolinchinon eine stark blau gefärbte Lösung liefert.

Benzoylverbindung. 1 g des in Nitrobenzol löslichen Teils des Alizarinindigblaus wurde mit 4 g Benzoylchlorid während 4 Stunden auf 180—190° erhitzt und dann die gebildete Masse mit Wasser ausgekocht und kalt mit verdünnter Natronlauge digeriert. Nach dem Trocknen wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt. Es wurden rotbraune Flocken erhalten, die bei 175° schmolzen, aber schon vorher zu erweichen anfangen. Der Analyse nach bestanden sie aus dem Pentabenzoyläther, der noch etwas unvollständig benzoylierten Äther beigemischt enthielt.

0,2326 g gaben 0,6126 CO₂ und 0,0667 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₄ O ₂ N(OC ₆ H ₅ CO) ₅	Gefunden
C	72,64	71,77
H	3,38	3,18

Das Benzoylderivat ist in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol leicht, in Ligroin kaum löslich. Beim Kochen mit Alkalien wird es zersetzt, auf Zusatz von Schwefelsäure entstand das rote Sulfat, welches durch Kochen mit Wasser zerlegt wurde. Der so wiedergewonnene Farbstoff stimmt in den Eigenschaften mit dem Hauptbestandteile des Alizarinindigblaus überein. Eine Analyse desselben bestätigt die frühere Formel

0,1433 g gaben 0,3132 CO₂ und 0,0361 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₄ O ₂ N(OH) ₅	Gefunden
C	60,18	59,61
H	2,65	2,79

Konstitution des Alizarinblaugrüns, Alizarinröthens und Alizarinindigblaus.

Die von Muhlert begonnene Untersuchung der schwefelhaltigen Farbstoffe, welche nach dem Patent der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik entstehen, haben wir nicht fortgesetzt, da inzwischen Schmidt und Gattermann über dieselben Mitteilung gemacht haben. Wir führen aber von den früheren Analysen einige an, welche die von diesen Chemikern aufgestellten Formeln bestätigen.

Das *Alizarinblaugrün* enthält nach den Angaben von Schmidt und Gattermann eine Monosulfonsäure des Oxyalizarinblaus. Ein Kaliumsalz, welches 1 Atom Metall enthält, wurde von Hrn. Dr. Muhlert untersucht. Man erhält es, wenn man den Farbstoff in essigsauerm Kalium löst und mit Chlorkalium aussalzt. Es scheiden sich feine blaue Nadeln aus; durch Auspressen und Auswaschen mit wenig Wasser von Chlorkalium befreit, entspricht ihre Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_5O_2N(OH)_3 \cdot SO_3K$. Das Salz war bei 100° getrocknet.

0,2365 g gaben 0,4170 CO_2 und 0,0450 H_2O . 0,2450 g gaben 0,4300 CO_2 und 0,0470 H_2O . 0,2400 g gaben 0,468 K_2SO_4 .

	Berechnet für $C_{17}H_5O_2NSK$	Gefunden
C	48,00	48,08 47,87
H	1,89	2,11 2,13
K	9,17	8,76 —

Das *Alizarinigrün* enthält nach Schmidt und Gattermann eine mit der vorher erwähnten Säure imosere Sulfonsäure und ferner, wie wir fanden, wechselnde Mengen von Tetraoxyanthrachinolinchinon, welches sich durch Nitrobenzol ausziehen läßt; doch bildet die Sulfosäure, d. h. eine Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure den Hauptbestandteil. In Übereinstimmung mit der Analyse von Schmidt und Gattermann hatte Muhlert für diese 52,79% C, 3,00 H und 3,80 N gefunden.

Das *Alizarinindigblau* besteht aus einem Gemenge von Penta-oxyanthrachinolinchinon, wenig Tetraoxyanthrachinolinchinon in freiem Zustande und einer Sulfonsäure, die sich von dem letzteren herleitet. Beim Ausziehen mit heißem Nitrobenzol lösen sich die ersteren und es bleibt die Sulfonsäure mit einigen Verunreinigungen gemengt zurück. Die Menge des in Nitrobenzol löslichen Teils betrug etwas über 50%, so daß die Sulfonsäuren doch einen erheblichen Teil ausmachen. Diese Angaben beziehen sich auf nicht mit Disulfit behandelten Farbstoff.

Bildung von Chinolinsäure aus den Derivaten des Alizarinblaus.

Als wichtigstes theoretisches Resultat unserer Untersuchung hatte sich die Tatsache ergeben, daß die höher hydroxylierten Derivate des Alizarinblaus bei der Oxydation

Chinolinsäure (α, β -Pyridindicarbonsäure) liefern, wodurch die Richtigkeit der früher von dem einen von uns entwickelten Ansicht über die Konstitution des Alizarinblaus eine direkte Bestätigung gefunden hat. Aus unseren Versuchen geht hervor, daß die sämtlichen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau erhaltenen Farbstoffe in der gleichen Weise oxydiert werden. Sowie also Hydroxyl in den bisher sauerstofffreien Benzolkern eintritt, wird derselbe durch Oxydation zerstört und es bleibt dann das Pyridin als der widerstandsfähigste Kern zurück, während dieser bei der Oxydation des Alizarinblaus, welches Phtalsäure liefert, zerstört wird. Obiges Resultat beweist auch, daß sowohl die Hydroxylierung wie der Eintritt von Sulfoxyl immer im Benzol und nicht im Pyridin erfolgt.

Unterwirft man das reine Pentaoxyanthrachinolinchinon der Oxydation mittels Salpetersäure, so erhält man Chinolinsäure in guter Ausbeute. Die Versuche mit dem Alizarinindigblau geben nur dann befriedigende Ausbeuten, wenn es nicht zu viel fremde Beimengungen enthält, namentlich nicht beim Verbrennen zu viel Asche hinterläßt. Bei dem Indigblau, welches wir der Freundlichkeit der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik verdanken und welches nur 3% Asche hinterließ, wurden 40—43% rohe Chinolinsäure erhalten. Pentaoxyanthrachinolinchinon könnte 49% liefern. Ein anderes technisches Produkt, welches viel Asche hinterließ, lieferte dagegen nur die Hälfte.

Die Chinolinsäure wurde in folgender Weise erhalten. 10 g Alizarinindigblau (trocken) wurden in einem geräumigen Rundkolben mit 65 ccm Wasser zum schwachen Sieden erhitzt und 20 ccm Salpetersäure (1,4 spezifisches Gewicht) in kleinen Portionen zugegeben. Es bildet sich zuerst das Nitrat, welches mit roter Farbe in Lösung geht; dann tritt bei weiterem Eintropfen der Salpetersäure heftige Gasentwicklung ein. Nachdem alle Salpetersäure zugegeben ist, kocht man, bis keine Gase mehr entweichen, etwa 1—2 Stunden. Darauf gießt man die braune Flüssigkeit in eine Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und zum Verjagen der Salpetersäure noch einigemal mit etwas Wasser ein. Man löst in heißem Wasser, filtriert und dampft ein, bis sich auf der Oberfläche Krystallkrusten bilden. Man erhält nach einigen Stunden einen dicken Krystallbrei, den man absaugt. Die rohe Säure ist braun

gefärbt und schmilzt bei 175—190° unter Gasentwicklung, erstarrt wieder und wird dann erst bei dem Schmelzpunkt der Nicotinsäure wieder flüssig. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser war die Säure noch hellbraun gefärbt, gab aber bei der Analyse richtige Zahlen.

0,2029 g gaben 0,3736 CO₂ und 0,0549 H₂O. 0,1730 g gaben 12,9 ccm N bei 24° und 730 mm.

	Berechnet für C ₆ H ₃ N(CO ₂ H) ₂	Gefunden
C	50,30	50,22
H	3,00	3,01
N	8,38	8,02

Fast farblos wurde die Chinolinsäure durch Überführen in das Kaliumsalz erhalten. Man fügt Kalilauge bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaktion hinzu und gibt zu der Lösung das gleiche Volumen Alkohol, wodurch eine dunkelbraune Substanz gefällt wird. Man dampft stark ein, sättigt mit Salzsäure und läßt die Chinolinsäure krystallisieren. In betreff des Schmelzpunktes ist zu bemerken, daß man ihn am besten beobachtet, wenn man das Röhrchen in das bis auf 192° erhitzte Bad fallen läßt. Es erfolgt dann Schmelzen und Gasentwicklung. Bei vollkommen farbloser Säure, wie man sie sehr schön aus dem Anhydrid erhält, tritt hierbei nur schwache Braunfärbung ein; sie wird dann genau, wie Skraup angibt, bei höherem Erhitzen wieder fest, um dann zum zweiten Male bei 231° zu schmelzen.

Hat man ein aschenfreies Alizarinindigblau zur Verfügung, so ist die Gewinnung der Chinolinsäure aus demselben jedenfalls die bequemste Darstellungsmethode dieser Säure. Enthält aber der Farbstoff viel Asche, so wird nicht nur die Ausbeute sehr verringert, sondern auch die Extraktion der Säure wesentlich erschwert.

45.

Über einige 1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens

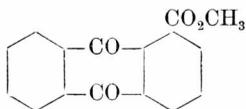
von C. Graebe und S. Blumenfeld.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30. 1115—1119 [1897].)

Da über einige Monosubstitutionsprodukte des Anthrachinons, welche die Substituenten in der Stellung 1 (α) enthalten, sich widersprechende Angaben vorliegen, erschien es uns von Interesse, dieselben nach einer Methode darzustellen, welche alle Zweifel ausschließt. Als Ausgangsmaterial wählten wir die von Graebe und Leonhardt aus Hemimellitsäure synthetisch dargestellte 1-Anthrachinoncarbonsäure. Die zur Gewinnung dieser Säure erforderliche Benzoylphtalsäure (1, 2, 3), $C_6H_3 \begin{matrix} \langle (CO_2H)_2 \\ \langle CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, haben wir nach den Angaben dieser Chemiker dargestellt, es aber vorteilhaft gefunden, etwas mehr Benzol zu nehmen und das Chloraluminium zu der warmen Lösung zuzugeben. Ein Teil Hemimellitsäureanhydrid wird mit 20—25 Thn. Benzol bis zum Sieden erhitzt, wobei aber keine vollständige Lösung erfolgt; man läßt dann etwas erkalten und gibt vorsichtig, aber möglichst rasch 1—1 $\frac{1}{2}$ Tle. Chloraluminium zu und erhitzt noch 20—25 Minuten am aufsteigenden Kühler. Es wurden unter diesen Umständen höchstens Spuren Dibenzoylbenzoesäure gebildet und aus 10 g Hemimellitsäureanhydrid ungefähr 10 g Benzoylphtalsäure und 2 g Hemimellitsäure erhalten.

Trotz vieler Versuche gelang es uns bisher nicht, aus der Benzoylphtalsäure mehr als 50% *Anthrachinoncarbonsäure* zu gewinnen. Wir erhielten die besten Ausbeuten durch Eintragen der Benzoylphtalsäure in die zehnfache Menge auf 150° erhitzter Schwefelsäure. Die Temperatur wurde noch 5 Minuten auf dieser Höhe erhalten und dann die olivengrüne Lösung sofort in kaltes Wasser oder auf Eis gegossen.

Zur näheren Charakterisierung der 1-Anthrachinoncarbonsäure haben wir noch den

Methylester,

dargestellt. Die Säure wurde mit der zwanzigfachen Menge Methylalkohol übergossen; die Flüssigkeit kalt mit Chlorwasserstoff gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hatten sich nur minimale Mengen Ester gebildet. Bei der Siedetemperatur des Methylalkohols wurde aber der größte Teil der Säure esterifiziert. Der so erhaltene Methylester ist in kaltem Methylalkohol sehr wenig, reichlicher in heißem löslich. Er ist hellgelb und schmilzt bei 189°.

Auch der von Graebe und Leonhardt aus dem Chlorid der Anthrachinoncarbonsäure und Alkohol dargestellte *Äthylester* vom Schmelzpunkt 169° läßt sich aus der Säure und Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Flüssigkeit erhalten.

Amid der 1-Anthrachinoncarbonsäure.

Die Säure wurde mit der 15—20-fachen Menge Benzol und etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorchlorid am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachließ; darauf wurde Ammoniak eingeleitet. Es bildet sich sofort ein Niederschlag; sowie dieser nicht mehr zunimmt, wird das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Das abfiltrierte und mit Wasser ausgewaschene Amid läßt sich aus Alkohol krystallisieren. Es ist schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 280°. Vorsichtig erhitzt, läßt es sich sublimieren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, sehr schwer in heißem Wasser und ziemlich reichlich in Alkohol löslich.

	Berechnet für C ₁₅ H ₉ O ₃ N	Gefunden
N	5,51	5,66

1-Aminoanthrachinon.

Obiges Amid (1 Tl.) wurde in fein verteiltem Zustand mit einer Lösung von 1 Tl. Brom, 1,4 Tln. Kalihydrat und 200 Tln. Wasser übergossen und, da in der Kälte keine Reaktion eintrat, auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Gasentwicklung

wird das hellgelbe Amid nach und nach dunkelrot. Es war notwendig, ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbad zu erhitzen.

Das abfiltrierte Produkt wurde in starker Salzsäure gelöst und nach dem Filtrieren mit Wasser oder Ammoniak gefällt. Dasselbe stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Römer durch Reduktion des Nitroanthrachinons erhaltenen 1-Aminoanthrachinon überein. Wir haben zu diesem Zweck unser Produkt mit Aminoanthrachinon, welches wir nach den Angaben dieses Chemikers dargestellt hatten, verglichen. Römer fand den Schmelzpunkt bei 241°; bei einem Thermometer, dessen Faden ganz im Bade war, lag der Schmelzpunkt bei 242—243°. Derselbe blieb der gleiche, als diese Präparate acetyliert worden waren und dann aus dem krystallisierten Acetylderivat das Aminoanthrachinon regeneriert wurde. Boettger und Petersen hatten schon vor Römer durch Reduktion des Nitroanthrachinons ein Aminoanthrachinon erhalten, dessen Schmelzpunkt aber bei 256° liegen soll. Um diesen Widerspruch zu heben, haben wir das Nitrieren des Anthrachinons sowie die Reduktion genau nach den Angaben dieser Chemiker wiederholt. Nach dem Reinigen besaß das so erhaltene Aminoanthrachinon genau dieselben Eigenschaften wie dasjenige von Römer und von uns und schmolz bei 242—243° (korr.). Es existiert demnach, wie zu erwarten war, nur ein 1-Aminoanthrachinon und das in Beilsteins Handbuch als α -Aminoanthrachinon aufgeführte Derivat ist zu streichen. Claus und Hertel geben an, daß sie aus α -Nitroanthrachinon ein Aminoanthrachinon erhalten haben, welches mit dem von Böttger und Petersen identisch ist, bei 256° schmilzt und sich selbst in konzentrierter Salzsäure nicht löst. Es kann dies aber kein Aminoanthrachinon gewesen sein, da sowohl das 1-Derivat wie das bei 302° schmelzende 2-Aminoanthrachinon in starker Salzsäure löslich sind.

Acetylderivat des 1-Aminoanthrachinons.

Wir haben zum Vergleich sowohl das mit Hilfe von Hemimellitsäure wie das nach Römer und nach Böttger und Petersen dargestellte Aminoanthrachinon acetyliert, indem wir es etwa eine halbe Stunde mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzen. Es wurde das-

selbe bei 215° (korr.) schmelzende Acetylderivat erhalten. In Römers Abhandlung ist der Schmelzpunkt zu niedrig (202°) angegeben. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird das Acetylderivat zersetzt, indem Aminoanthrachinon regeneriert wird.

1-Nitroanthrachinon.

Da wir sowohl aus dem nach Böttger und Petersen wie aus dem nach Römer dargestellten Nitroanthrachinon dasselbe Aminoanthrachinon erhielten, so können auch die Nitroderivate nicht verschieden sein, wie es Römer annahm. Wir haben nun auch diese Nitroanthrachinone verglichen und gefunden, daß sie identisch sind. Böttger und Petersen gaben den Schmelzpunkt bei 230° und Römer bei 220° an. Wir fanden, daß das 1-Nitroanthrachinon bei 228° (korr.) schmilzt. Zur Reinigung krystallisiert man es am besten zuerst aus Eisessig, dann aus Chloroform. Entsprechend den Angaben der genannten Chemiker ist es in Äther und Alkohol sehr schwer, in Chloroform und Eisessig schwer löslich.

Versuche zur Gewinnung von 1-Aminoanthracen.

Wir haben eine größere Anzahl Versuche angestellt, um das bisher nicht bekannte 1-Aminoanthracen durch Reduktion des entsprechenden Aminoanthrachinons zu erhalten. Trotz Anwendung der verschiedensten Reduktionsmittel ist uns dies aber nicht gelungen. Ebenso wenig konnten wir es aus dem Amid der 1-Anthracencarbonsäure mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion erhalten.

1-Anthracencarbonsäure.

Die 1-Anthrachinoncarbonsäure aus Hemimellitsäure wurde mit der zweifachen Menge Zinkstaub und verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt sofort Rotfärbung ein; nach etwa einer halben Stunde geht diese in eine gelbe über, welche auch bei längerem Erwärmen sich nicht mehr ändert. Aus dem Filtrat, welches eine intensiv blaue Fluorescenz zeigt, wird durch Salzsäure die Anthracencarbonsäure gefällt. Sie schmilzt bei 245°, krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln und sublimiert in hellgelben Nadeln. Sie

ist unlöslich in Wasser, löst sich schwer in Benzol und Chloroform, etwas besser, aber immerhin schwierig, in heißem Alkohol.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$	Gefunden
C	81,07	81,18
H	4,50	4,55

Mit dieser Säure muß die von Liebermann und Rath aus Anthracensulfosäure erhaltene Säure identisch sein.¹⁾ Nach den Angaben dieser Chemiker wird sie bei 220—230° weich und schmilzt gegen 260°, hat also wahrscheinlich etwas 2-Anthracencarbonsäure enthalten.

Amid, $C_{14}H_9 \cdot CONH_2$. Dasselbe wurde genau so dargestellt wie oben bei dem Anthrachinoncarbonsäureamid angegeben. Das 1-Anthracencarbonsäureamid schmilzt bei 260°, während der Schmelzpunkt des Amids der 2-Anthracencarbonsäure bei 293—295° liegt. Es krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Blättchen. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und fluoresciert blau. Es ist beim Kochen mit verdünnter wässriger Lösung von Ätznatron sehr beständig. Wie schon erwähnt, ist es uns bisher nicht gelungen, dies Amid in Aminoanthracen zu verwandeln.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}ON$	Gefunden
N	6,33	6,44

Wir veröffentlichen diese nicht ganz abgeschlossenen Versuche, weil durch den Weggang des einen von uns von Genf die Arbeit nicht weiter fortgesetzt wurde.

Genf, Universitätslaboratorium.

46.

Über Benzoingelb.

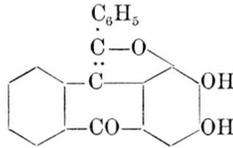
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31. 2975—2979. [1898].)

Im Anschluß an seine Arbeiten über Ketonfarbstoffe hatte René Bohn schon 1890 die Beobachtung gemacht, daß durch Kondensation von Benzoin mit Gallussäure ein gelber Beizen-

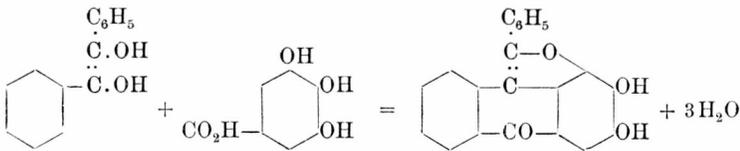
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. S. 246 [1875]; in Beilsteins Lehrbuch (III. Auflage) als β -Anthracencarbonsäure bezeichnet.

farbstoff entsteht, welcher später den Namen Benzoingelb erhielt und auf welchen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein Patent (23. April 1897) erteilt wurde.¹⁾ Trotz seiner guten Färbereigenschaften hat sich derselbe in die Technik nicht eingeführt, da seine Herstellungskosten zu hoch sind.

In wissenschaftlicher Beziehung erschien es interessant, die Zusammensetzung und Konstitution dieses neuen Farbstoffs zu ermitteln; infolge einer freundlichen Aufforderung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, der ich auch die nötigen Präparate verdanke, habe ich diese Untersuchung übernommen. Aus den Analysen hat sich nun ergeben, daß das Benzoingelb aus einem Molekül Benzoin und einem Molekül Gallussäure unter Verlust von drei Molekülen Wasser entsteht. Die Zusammensetzung des Acetylderivats zeigt, daß es zwei Hydroxyle enthält, und sein Verhalten gegen Zinkstaub, daß es sich vom Anthracen herleitet. Diese Tatsachen haben mich zu der Ansicht geführt, daß dem Benzoingelb folgende Konstitutionsformel zukomme:



Es enthält hiernach, außer den drei Ringen des Anthrachinons, noch einen Furfuranring. Das Vorhandensein zweier benachbarter Hydroxyle entspricht dem Charakter eines Beizenfarbstoffs. Die Bildung aus Benzoin und Gallussäure unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure führt ungezwungen zu obiger Formel und zwar am einfachsten, wenn man annimmt, daß bei der Kondensation das Benzoin, entsprechend der folgenden tautomeren Formel, als zweiatomiger Alkohol (Stilbendiol) wirke.



¹⁾ D. R. P. 95 739; Auszug Chem. Centralblatt 1898. I. 870.

Da die chromphore Gruppe, CO, nur einmal vorhanden ist, so bildet das Benzoingelb wie das Trioxybenzophenon gelbe Lacke.

Zur *Darstellung des Benzoingelbs* wird, wie in dem zitierten Patent angegeben ist, Benzoin in eine Auflösung von Gallussäure in Schwefelsäure von 66° B. bei einer Temperatur von 0—5° eingetragen und während 24 Stunden gerührt. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich der gebildete Farbstoff aus.

Das trockene Benzoingelb bildet ein gelbes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und sich am besten aus einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure krystallisieren läßt. Man erhält gelbe Nadeln, welche sich nicht schmelzen und sublimieren lassen. Beim Erhitzen auf etwa 250° tritt Zersetzung unter Verkohlung und Sublimation von etwas Benzoesäure ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

In Natriumkarbonat löst sich Benzoingelb sehr schwierig mit gelber und in Ätznatron leicht mit roter Farbe. Der technische Farbstoff hinterläßt beim Verbrennen etwas Asche, von der er durch Krystallisation nur schwer vollständig zu trennen ist, wie dies bei der zur Analyse I benutzten Substanz der Fall war. Vollkommen aschenfrei wurde das Benzoingelb durch Regenerieren aus dem Acetylderivat erhalten (Analyse II).

0,1528 g gaben 0,4270 CO₂ und 0,0526 H₂O. 0,1466 g gaben 0,4130 CO₂ und 0,0520 H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₂ O ₄	Gefunden	
C	76,83	76,21	76,82
H	3,66	3,82	3,90

Das *Acetylderivat*, C₂₁H₁₀O₄(CH₃CO)₂, bildet, wie im Patent angegeben ist, Nadeln, welche bei 237° schmelzen. Es ist etwas heller gelb gefärbt als das Benzoingelb und auch in Alkohol und Essigsäure leichter löslich. Beim Kochen mit Ätznatron wird Benzoingelb regeneriert, doch letzteres dabei zum Teil weiter zersetzt. Man verwandelt es am einfachsten in Benzoingelb, wenn man es in kochendem Alkohol löst und dann einige Zeit mit etwas Ammoniak kocht.

Die Analyse zeigt, daß zwei Acetylene in demselben enthalten sind.

0,2208 g gaben 0,5886 CO₂ und 0,0778 H₂O. 0,1526 g gaben 0,4086 CO₂ und 0,0536 H₂O.

	Berechnet für C ₂₅ H ₁₆ O ₆	Gefunden	
C	72,81	72,70	73,02
H	3,88	3,91	3,90

Von Salzen ist das *Bleisalz* am geeignetsten zur Analyse. Auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Blei zu in Alkohol gelöstem Benzoingelb wird ein roter Niederschlag erhalten, der in Alkohol und Wasser unlöslich ist. Das bei 150° getrocknete Salz gab Zahlen, welche zeigen, daß zwei Wasserstoffatome durch Blei ersetzt werden.

0,3348 g gaben 0,1812 SO₄Pb.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₀ O ₄ Pb	Gefunden	
Pb	38,72	38,05	

Benzoingelb liefert *beim Glühen mit Zinkstaub* als einziges festes Produkt Anthracen, welches bei einmaligem Krystallisieren bei 212° schmolz und bei nochmaliger Reinigung den korrigierten Schmelzpunkt 217°¹⁾ zeigte. Alle Eigenschaften, wie Umwandlung in Anthrachinon und in das Pikrat, beweisen, daß reines Anthracen vorlag. Auch wurde das einmal krystallisierte Produkt analysiert, um zu ermitteln, ob nicht doch vielleicht ein sauerstoffhaltiger Körper beigemengt sei, was aber nicht der Fall ist.

Oxydation des Benzoingelbs mittels Salpetersäure. Erwärmt man den Farbstoff gelinde mit Salpetersäure von 1,3 spezifischem Gewicht, so tritt sofort starke Reaktion ein; es bildet sich anfangs eine dunkelbraune Substanz, die dann unter Entfärbung in Lösung geht. Nach dem Ausziehen mit Äther wurde ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen Benzoesäure und Phtalsäure erhalten. Dieses Resultat bestätigt obige Annahme über die Konstitution des Benzoingelbs. Die Oxydation verläuft wie beim Alizarin, welches bekanntlich durch Salpetersäure in Phtalsäure verwandelt wird. Auch beim Benzoingelb wird der die Hydroxyle enthaltende Kern zerstört, der sauerstofffreie Ring des Anthracens liefert die Phtalsäure und das aus dem Benzoin stammende Phenyl die Benzoesäure.

¹⁾ Der korrigierte Schmelzpunkt vollkommen reinen Anthracens liegt, wie Ann. Chem. **247**. 264 [1888] angegeben ist, bei 217°.

Beim *Schmelzen des Benzoingelbs mit Ätznatron* über 200° tritt Zersetzung ein. Bei 250° war nach einer halben Stunde aller Farbstoff verwandelt. Aus der Schmelze wurde neben etwas braungefärbter Substanz nur Benzoesäure erhalten.

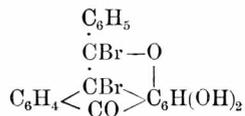
Fügt man *Brom* zu in Chloroform suspendiertem Benzoingelb, so wird dieses sofort in eine intensiv rotgefärbte Substanz verwandelt; Bromwasserstoff tritt hierbei nicht auf. Daß ein Additionsprodukt entsteht, beweist auch die Analyse. Man kann diese rote Verbindung daher als Dibromid des Benzoingelbs bezeichnen. Es wurden bei diesen Versuchen für ein Molekül des Farbstoffs etwas mehr als zwei Atome Brom genommen und die Substanz ohne weitere Reinigung lufttrocken analysiert.

0,1986 g gaben 0,3756 CO_2 und 0,0412 H_2O . 0,2548 g gaben 0,1928 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$	Gefunden
C	51,55	51,56
H	2,45	2,30
Br	32,75	32,10

In heißem Eisessig ist das Dibromid löslich und kristallisiert daraus unverändert. Alkohol bewirkt dagegen Zersetzung; die Lösung wird schmutzig-grünbraun. Alkalien lösen es mit roter Farbe. Es schmilzt unter Zersetzung bei $221\text{--}222^{\circ}$, nachdem vorher bei etwa 150° die Farbe gelbrot geworden ist.

Da viele Furfuranderivate, wie z. B. Cumaron, leicht Bromadditionsprodukte bilden, so darf obiges Verhalten als weitere Stütze für die Konstitutionsformel des Benzoingelbs angeführt werden. Das *Dibromid des Benzoingelbs* wäre demnach in folgender Weise zu formulieren:



Daß es intensiver gefärbt ist, als das Benzoingelb, hat wohl seinen Grund in dem höheren Molekulargewicht. Behandelt man das acetylierte Benzoingelb in gleicher Weise, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur und in Chloroform, mit Brom, so bildet sich kein bromhaltiges Derivat.

Beim Erwärmen von Benzoingelb in alkoholischer Lösung mit freiem oder salzsaurem *Hydroxylamin* war keine Veränderung eingetreten. Als Acetylbenzoingelb, in Alkohol gelöst, mit freiem Hydroxylamin und bei einem anderen Versuch mit salzsaurem Hydroxylamin mehrere Stunden gekocht wurde, hatte sich gleichfalls kein stickstoffhaltiger Körper gebildet, dagegen war das Acetylderivat in Benzoingelb zurückverwandelt worden. Mit dem so erhaltenen Material ist obige Analyse ausgeführt.

Eine sehr eigentümliche Umwandlung erleidet das Benzoingelb beim *Kochen mit Nitrobenzol*. Anfangs löst sich der Farbstoff auf, dann beginnt die Ausscheidung feiner Nadeln von gelbbrauner Farbe. Der neue Körper unterscheidet sich auf das Charakteristischste vom Benzoingelb. Er ist in Alkalien unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe und äußerst intensiver roter Fluorescenz. Wegen dieser starken Fluorescenz ist die blaue Farbe nur bei Lösungen, die wenig des gelbbraunen Körpers enthalten, sichtbar, sonst erscheinen sie rot. In allen organischen Lösungsmitteln ist diese Verbindung fast unlöslich, nur Phenol löst sie beim Kochen etwas mit orangeroter Farbe, aber kaum in der Kälte. Es war daher nicht möglich, eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung auszuführen.

Den Analysen nach enthält obige Verbindung ein Molekül Wasser weniger als Benzoingelb. Sie ist nicht stickstoffhaltig.

0,1710 g gaben 0,5070 CO₂ und 0,0546 H₂O. 0,1964 g gaben 0,5816 CO₂ und 0,0608 H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₀ O ₃	Gefunden	
C	81,27	80,86	80,75
H	3,23	3,54	3,46

Vermutlich ist aber das Molekül ein komplizierteres, da der Körper sehr unlöslich ist. Er entsteht auch, aber weniger reichlich, beim Kochen von Benzoingelb mit Naphtalin. Beim Glühen der Verbindung C₂₁H₁₀O₃ mit Zinkstaub wurde nichts erhalten.

Bei vorstehender Arbeit bin ich aufs beste von meinem Assistenten Hrn. J. Buenzod unterstützt worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

47.

Über Methylierung von Alizarin mittels Dimethylsulfat

von C. Graebe und R. H. Aders.

(Ann. Chem. **318**. 368—370 [1901].)

Da sich mit Hilfe des Dimethylsulfats Euxanthon viel leichter, als dies früher möglich war, in den Dimethyläther verwandeln läßt, so haben wir versucht, auch *Alizarin* vollständig zu methylieren. Schunck, sowie später Schunck und Marchlewski haben beim Behandeln von Alizarin mit Jodmethyl und Kalihydrat immer nur den bei 230° schmelzenden 2-Methyläther des Alizarins erhalten. Die Darstellung eines Dimethyläthers würde von Interesse sein, da er bei partieller Verseifung, entsprechend den bei Euxanthon gemachten Erfahrungen, den 1-Methyläther des Alizarins liefern dürfte. Man würde so zur Synthese des in *Oldenlandia umbellata* enthaltenen Farbstoffes gelangen können, der nach den Untersuchungen von Perkin und Hummel verschieden ist von dem künstlich dargestellten Methyläther des Alizarins.

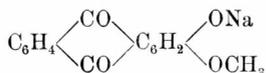
Unsere Versuche haben zu einer sehr bequemen Darstellung des 2-Methyläthers des Alizarins geführt, dagegen ist es uns nicht gelungen, den Alizarindimethyläther zu erhalten.

Der *2-Methyläther des Alizarins* bildet sich schon beim Schütteln einer verdünnten alkalischen Lösung von Alizarin mit Methylsulfat, man erhält aber eine bessere Ausbeute, wenn man trockenes Alizarinnatrium mit Dimethylsulfat erwärmt. Alizarin wurde in 2 Mol. Ätznatron gelöst und die Flüssigkeit vollkommen eingedampft; das gut getrocknete, dunkelblau violette Pulver wurde mit Dimethylsulfat während einer Stunde auf 150—160° erhitzt. Für 1 g Alizarinnatrium wurden 2 ccm Dimethylsulfat angewendet. Das Produkt wird mit Wasser behandelt, wobei der Alizarinmethyläther ungelöst bleibt, der durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Er schmilzt bei 230—231° (korrigiert). In Übereinstimmung mit Schunck und Marchlewski¹⁾ bezeichnen wir diesen

¹⁾ Journ. chem. Soc. **65**. 185 [1894].

Äther als den 2-Methyläther des Alizarins, da dies nach unseren Kenntnissen über Ätherbildung am wahrscheinlichsten ist. In Richters Lexikon ist er wohl nur durch ein Versehen als 1-Methyläther aufgeführt. Um für diese sehr wahrscheinliche, aber nicht experimentell bewiesene Annahme einen Beweis zu finden, haben wir versucht, durch Glühen mit Zinkstaub diesen Alizarinäther in einen Anthrolmethyläther überzuführen, wodurch sich die Stellung des Methoxyls ergeben hätte. Es wurde aber nur Anthracen vom Schmelzp. 208° erhalten. Eine Verbrennung des letzteren gab 93,99 C und 5,81 H; dasselbe kann also höchstens Spuren eines sauerstoffhaltigen Körpers enthalten haben.

Um aus dem Methyläther des Alizarins den Dimethyläther zu erhalten, haben wir das *Natriumsalz*,



durch Fällen einer Auflösung des Methyläthers in heißem Alkohol mittels der berechneten Menge Natriumalkoholat dargestellt. Es besteht aus einem roten Niederschlage.

0,2158 g gaben 0,0530 SO_4Na_2 .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{Na}$	Gefunden
Na	8,33	7,95

Wasser zersetzt das Salz; es wird der Äther wieder in Freiheit gesetzt. Weder durch Erwärmen mit Jodmethyl noch durch Erhitzen mit Dimethylsulfat konnte das Natrium durch Methyl ersetzt werden. Bei Anwendung von Dimethylsulfat wurde schließlich bis zum Siedepunkt desselben, bis 188° erhitzt. Beim Behandeln des Produktes mit Wasser wurde aber nur der Monomethyläther zurückerhalten. Auch bei den Versuchen mit Jodmethyl wurde anfangs auf $120\text{--}130^{\circ}$ und dann bis 180° erwärmt. Es wurde auch versucht, durch Erwärmen des obigen Natriumsalzes mit Alkohol und Silbernitrat ein Silbersalz des Alizarinmethyläthers darzustellen, das vielleicht leichter die Einführung von Methyl ermöglicht hätte. An Stelle des Silbersalzes schied sich ein Gemenge von regeneriertem Methyläther, Silberoxyd und Natriumnitrat aus.

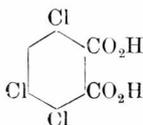
48.

Über 3,4,6-Trichlorphtalsäure und 1,2,4-Trichloranthrachinon

von C. Graebe und S. Rostowzew.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2107—2113 [1901].)

Wie der eine von uns vor einem Jahre mitgeteilt hat¹⁾, enthält die technische Dichlorphtalsäure immer eine mehr oder weniger große Beimengung einer Trichlorphtalsäure. Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, diese Säure zu isolieren und ihre Konstitution zu ermitteln. Nach dem unten beschriebenen Verfahren ist es uns nun gelungen, diese Trichlorphtalsäure in reinem Zustande zu gewinnen und durch Überführen in Trichloranthrauisäure und in Trichloranilin ihre Struktur festzustellen. Letzteres entspricht genau dem bekannten 2,4,5-Trichloranilin. Die in der technischen Säure vorhandene Trichlorphtalsäure enthält also die Chloratome in der Stellung 3, 4 und 6.



Atterberg und Widmann hatten vor mehreren Jahren aus β -Pentachlornaphthalin und später Claus und Kautz aus Trichlor-o-xylol eine Trichlorphtalsäure erhalten, deren Anhydrid bei 157° schmilzt. Wir konnten bei unserer Säure den Schmelzpunkt niemals so hoch beobachten. Immerhin wäre es möglich, daß doch diese Säure mit der unseren identisch ist. Herr D. Attenberg war so freundlich, uns eine kleine Menge seines Pentachlornaphthalins zu schicken; doch gelang es uns nicht, aus demselben eine genügende Menge Trichlorphtalsäure darzustellen, um die Frage endgültig zu entscheiden.

Darstellung und Eigenschaften der 3,4,6-Trichlorphtalsäure.

Als Ausgangsmaterial wurden die Mutterlaugen benutzt, welche bei der Reindarstellung der 3,6-Dichlorphtalsäure er-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2019 [1900].

halten werden. Zu diesem Zweck wird, wie in der oben zitierten Abhandlung angegeben ist, die technische Dichlorphtalsäure in den sauren Äthylester übergeführt und dieser aus Chlorkohlenstoff krystallisiert. In den Mutterlaugen befindet sich ein Gemenge von annähernd gleichen Teilen Dichlorphtalsäure- und Trichlorphtalsäure-Monoäthylester und außerdem geringe Mengen eines neutralen Esters, dessen Bildung weiter unten besprochen wird. Nach dem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs wird der Rückstand so lange auf 220—230° in einem Ölbad erhitzt, als noch Alkoholabspaltung eintritt. Beim Erkalten schwenkt man zweckmäßig den Kolben in der Art um, daß sich das gebildete Anhydrid auf eine möglichst große Fläche verteilt. Man erwärmt dann mit Wasser und verdünnt die Lösung, bis keine Trübung mehr erfolgt. Es scheidet sich hierbei eine ölige Substanz aus, von der man die Flüssigkeit möglichst gut abtrennt. Die wässrige Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und warm mit einer konzentrierten Lösung von Chlorbarium gefällt. Man filtriert heiß und wäscht mit wenig warmem Wasser aus. Da dem so ausgeschiedenen Bariumsalz noch leicht etwas von dem oben erwähnten Öl anhaftet, welches die Reindarstellung der Säure erschwert, so zieht man das lufttrockene oder bei 100° getrocknete Salz mit Äther aus. Dann kocht man das Bariumsalz einigemal mit heißem Wasser, bis das zurückbleibende Salz eine Säure liefert, deren Anhydrid bei 148° schmilzt. Hierzu war meist ein dreifaches Auskochen nötig, wie folgendes Beispiel zeigt. Für das erste Auskochen wurden für 1 Tl. Bariumsalz 3 Tle. Wasser und für die folgenden nur zwei Teile benutzt und immer heiß filtriert, dann gut abgesaugt und mit wenig heißem Wasser ausgewaschen. Es wurde jedesmal aus einer Probe die Säure isoliert und Schmelzpunkt und Chlorgehalt des Anhydrids bestimmt.

	Schmelzpunkt	Chlorgehalt
Nach dem ersten Auskochen . . .	141°	40,5%
„ „ zweiten „ . . .	144	41,3
„ „ dritten „ . . .	148	42,5
Dem Trichlorphtalsäureanhydrid $C_8HO_3Cl_3$ entspricht		42,32%.

Zum Isolieren der Säure erwärmt man am besten das Bariumsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefel-

säure. Das bei 100° getrocknete Salz entspricht der Formel $C_8H_4Cl_3Ba + H_2O$. Man dampft dann das Filtrat ein. Hat man etwas zu viel Schwefelsäure genommen, so zieht man nach dem Eindampfen die Säure mit Äther aus. Die Säure, deren Anhydrid bei 148° schmilzt, ist, wie aus obiger Chlorbestimmung und den Analysen der aus derselben erhaltenen Derivate hervorgeht, vollkommen reine Trichlorphtalsäure. Man kann auch das Bariumsalz durch Salzsäure zerlegen und dann durch Äther die Säure extrahieren, doch ist dies nur bei kleinen Mengen wie bei den Proben zweckmäßig.

Die oben erwähnte, in Wasser unlösliche, ölige Substanz besteht wesentlich aus dem *Diäthylester der Dichlorphtalsäure*. Durch Krystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche bei 55—60° schmelzen und deren Analyse einen Chlorgehalt von 24,79% ergab. Reiner Dichlorphtalsäurediäthylester schmilzt bei 60° und enthält 24,39% Chlor. Dieser neutrale Ester kann sich nun entweder beim Kochen von Dichlorphtalsäureanhydrid mit Alkohol oder beim Erhitzen des sauren Esters auf 200° gebildet haben. Daß letzteres nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daß wir beim Erhitzen von reinem Dichlorphtalsäuremonoäthylester keine Spur jener Verbindung erhielten. Sie muß also durch Einwirkung von Alkohol auf Dichlorphtalsäureanhydrid entstanden sein, was in Anbetracht der V. Meyerschen Esterifizierungsregel auffallend ist. Folgender Versuch zeigt aber, daß Alkohol allein einen, wenn auch kleinen Teil des Dichlorphtalsäureanhydrids direkt in neutralen Ester überführt. 15 g reines Anhydrid wurden während 2 Stunden mit 30 g absolutem Alkohol bis zum Sieden erhitzt. Es hatten sich 17,7 g saurer Ester und 0,3 g neutraler Ester gebildet. Letzterer war in Natronlauge unlöslich und schmolz bei 60°.

Die 3,4,6-Trichlorphtalsäure krystallisiert aus konzentrierter wässriger Lösung in säulenförmigen Krystallen. In Wasser ist sie sehr reichlich löslich, und es bilden sich sehr leicht übersättigte Lösungen. Auch in Alkohol, Äther und Chloroform ist sie leicht löslich, ebenso in heißem Benzol.

Ein Schmelzpunkt der Säure läßt sich nicht bestimmen, da beim Erwärmen schon bei 130—140° die Anhydridbildung

beginnt. Eine Temperatur von 150—160° genügt, um dieselbe vollständig zu bewirken.

	Berechnet für $C_8H_3O_4Cl_3$	Gefunden
Cl	39,52	39,66

Das Trichlorphtalsäureanhydrid schmilzt bei 148° und sublimiert in Nadeln. Kochen mit Wasser verwandelt es leicht in Trichlorphtalsäure.

Das zur Isolierung benutzte *Bariumsalz*, $C_8HCl_3O_4Ba + H_2O$, ist sowohl in kaltem wie in heißem Wasser wenig löslich. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur sehr geringe Mengen Wasser und man muß bis auf 180° erhitzen, um alles Krystallwasser zu verflüchtigen.

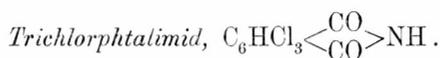
	Berechnet für $C_8HO_4Cl_3Ba$	Gefunden
Ba	33,95	34,20
H ₂ O	4,27	4,10

Der *saure Methylester*, $C_6HCl_3 \begin{matrix} < CO_2CH_3 \\ < CO_2H \end{matrix}$, ($C_9H_3O_4Cl_3$), bildet sich sehr leicht beim Erhitzen des Trichlorphtalsäureanhydrids mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol. Man erhält ihn in Form einer gelblichen, öligen Substanz, welche in einer Kältemischung nicht fest wird und sich auch nicht krystallisieren läßt. Im Exsiccator war er nach 2—3 Monaten zum Teil erstarrt und ließen sich Krystalle vom Schmelzpunkt 84—86° isolieren. Sowohl diese Krystalle wie der flüssige Ester gehen beim Erhitzen auf 220—230° vollkommen in das bei 148° schmelzende Anhydrid über. Die Tatsache, daß der Ester nur teilweise und schwer erstarrt, spricht dafür, daß sich ein Gemenge der beiden theoretisch möglichen Monomethylester gebildet hat. In Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Chlorkohlenstoff ist dieser Ester sehr reichlich und in Wasser sehr wenig löslich. Alkalien lösen ihn in der Kälte leicht auf.

Der *saure Äthylester*, $C_6Cl_3H \begin{matrix} < CO_2C_2H_5 \\ < CO_2H \end{matrix}$, ($C_{10}H_7O_4Cl_3$), bildet sich durch Kochen von Alkohol und Trichlorphtalsäureanhydrid. Er zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie der entsprechende Methylester. Er ist ebenfalls nur schwierig zum Erstarren zu bringen, doch leichter wie der Methylester. Er besteht offenbar auch aus den beiden sauren Äthylestern, denn

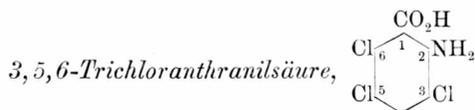
es konnte kein bestimmter Schmelzpunkt erhalten werden. Das Gemenge beider Ester schmilzt zwischen 89—105°.

Der *neutrale Äthylester*, $C_6HCl_3(CO_2C_2H_5)_2$, $(C_{12}H_{11}O_4Cl_3)$, wurde aus dem Silbersalz dargestellt und in Form eines Öles erhalten, welches bei -18° noch nicht fest wurde.



Dieses Imid haben wir durch Auflösen der Trichlorphtalsäure oder dessen Anhydrid in konzentriertem Ammoniak, Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf 240 bis 250° dargestellt. Am bequemsten führt man diese Operation in einem Becherglas aus, welches sich in einem Ölbad befindet und mit einem Uhrglas bedeckt wird. Man erhält das Imid fast immer gelblich gefärbt. Um es ganz farblos zu erhalten, muß man sehr sorgfältig gereinigte und sublimierte Trichlorphtalsäure anwenden. Das Imid schmilzt bei 236° und läßt sich gut aus Alkohol in Nadeln krystallisieren. Es löst sich in sehr viel heißem Wasser und reichlich in Äther und Alkohol. Konzentrierte Alkalien regenerieren schon in der Kälte nach und nach die Säure und durch verdünnte Alkalien erfolgt diese Verseifung leicht beim Erwärmen.

	Berechnet für $C_9H_2O_2NCl_3$	Gefunden
N	5,60	5,72
Cl	42,47	42,35



Daß bei der Umwandlung der Trichlorphtalsäure das Carboxyl 2 und nicht das Carboxyl¹⁾ durch NH_2 ersetzt wird, geht aus der unten beschriebenen Bildung des 2,4,5-Trichloranilins hervor. Beim Behandeln von Trichlorphtalimid in alkalischer Lösung mit Natriumhypobromid wurden je nach den Versuchsbedingungen gar keine oder nur schlechte Ausbeuten

¹⁾ Man kann den Chloratomen in der 3,4,6-Trichlorphtalsäure auch die Bezeichnung 3,5,6 geben, was in diesem Falle zweckmäßig ist, da Stickstoff bei der Stellungsangabe vor Chlor zu setzen ist.

von Trichloranthranilsäure erhalten. Bei Anwendung von unterchlorigsaurem Natron betrug die Menge der gebildeten Trichloranthranilsäure 90% der theoretischen Ausbeute. Diese Beobachtung hat uns veranlaßt, eine Reihe vergleichender Versuche über die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium einerseits und unterchlorigsauren Salzen andererseits auf Amide und Imide, und zwar vor allem auf solche, die bei der Hofmannschen Reaktion keine guten Ausbeuten geliefert haben, durchzuführen; diese Versuche sollen den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden. Wir führen daher hier nur die Umwandlung des Imids in die Aminosäure mit Hilfe des Natriumhypochlorits an. Da das Imid der Trichlorphtalsäure leicht durch Ätznatron verseift wird, so wurde es durch Erwärmen mit einem Molekül Natronhydrat gelöst, dann die Lösung von Hypochlorit und die nötige Menge Ätznatron zugegeben. Für 5 g Imid wurden zum Lösen 0,9 g Ätznatron verwandt und nach dem Erkalten 45 g einer Lösung von Hypochlorit von 5,3% aktivem Chlor und 25 g einer Natriumhydroxydlösung von 10% hinzugefügt. Dann wurde ungefähr 15 Minuten lang auf 80—90° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, einige Tropfen einer Bisulfitlösung zugegossen und mit Salzsäure gefällt. Es war ziemlich schwierig, aus der gefällten Säure ein Produkt von ganz konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Am besten gelang es auf folgende Weise. Das Rohprodukt wurde in Alkohol gelöst, die zur Neutralisation nötige Menge konzentriertes Ammoniak hinzugefügt und etwas Chlorbariumlösung zugetropft. Das sich ausscheidende Chlorbarium schlug einen Teil der Verunreinigungen mit nieder. Nach dem Filtrieren wurde mit Salzsäure angesäuert und zu der auf 60—80° erwärmten Lösung Wasser zugegeben, wodurch ein Öl gefällt wurde. Aus der von demselben abdekantierten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten reine Trichloranthranilsäure, deren Schmelzpunkt bei weiteren Reinigungsversuchen sich nicht änderte.

	Berechnet für $C_7H_4O_2Cl_3$	Gefunden
Cl	44,28	44,60

Die Trichloranthranilsäure schmilzt bei 180°, löst sich leicht in den organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem und sehr schwer in kaltem Wasser. Sie löst sich leicht in

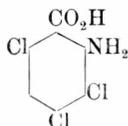
Alkalien, verbindet sich aber nicht mit Salzsäure. Mit der einzigen bekannten, von Beilstein und Ruhlberg dargestellten Trichloranthranilsäure ist sie, dem Schmelzpunkte nach, nicht identisch; diese schmilzt bei 210°.

Beim Erhitzen auf 180° wird die Trichloranthranilsäure quantitativ in *Trichloranilin* und Kohlensäure gespalten. Aus 50 procentigem Alkohol krystallisiert dieses in farblosen Nadeln, die bei 96° schmelzen. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch.

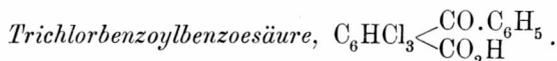
	Berechnet für C ₆ H ₄ NCl ₃	Gefunden
Cl	54,14	54,44

Durch Acetylierung liefert es ein bei 185—185,5° schmelzendes Acetylderivat. Die Eigenschaften des Trichloranilins stimmen also genau mit denen überein, welche von Lesimple für 2,4,5-Trichloranilin und von Beilstein und Kurbatow für das entsprechende Trichloracetanilid angegeben sind. Aus einer 3,4,5-Trichlorphtalsäure hätte sich entweder 2,3,4- oder das 3,4,5-Trichloranilin bilden müssen. Ersteres schmilzt bei 67,5° und letzteres bei 100°. Daß obiges Trichloranilin sich vom 1,2,4-Trichlorbenzol herleitet, wird noch dadurch bestätigt, daß durch Elimination der Aminogruppe ein flüssiges Produkt erhalten wurde. Die beiden anderen Trichlorbenzole sind fest.

Aus der Konstitution des Trichloranilins ergibt sich auch diejenige der Trichloranthranilsäure. Freilich ist das 2,3,5-Trichloranilin, welches aus einer 3,4,6-Trichloranthranilsäure,



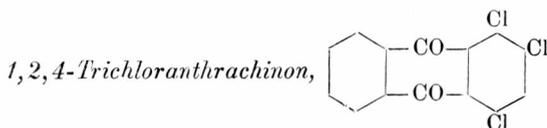
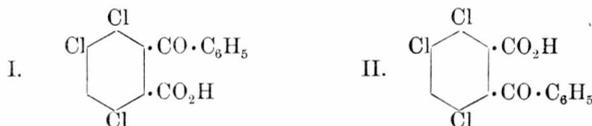
entstehen würde, nicht bekannt. Doch ist wohl kaum anzunehmen, daß die Schmelzpunkte desselben und seines Acetylderivates genau mit denjenigen des bekannten 2,4,5-Trichloranilins und des entsprechenden Trichloracetanilids übereinstimmen würden. Wir glauben daher mit Recht anzunehmen, daß unsere Trichloranthranilsäure als 3,5,6-Derivat aufzufassen ist.



1 Tl. Trichlorphtalsäureanhydrid, 6—8 Tle. Benzol und $1\frac{1}{2}$ Tle. Chloraluminium lieferten nach etwa einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade die Trichlorbenzoylbenzoesäure. Aus Chloroform krystallisiert, wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 177° erhalten. Diese Säure ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, läßt sich am besten aus Chloroform oder Benzol krystallisieren. Sie ist auch in Alkohol und Äther löslich. Alkalien und Carbonate lösen sie leicht. Die geschmolzene Säure erstarrte nur schwierig und erst nach längerem Stehen.

	Berechnet für $C_{14}H_7O_3Cl_3$	Gefunden
Cl	32,33	32,43

Welcher von beiden folgenden Formeln obige Säure entspricht, bleibt noch zu entscheiden.



Aus obiger Trichlorbenzoylbenzoesäure kann nur das 1,2,4-Trichloranthrachinon entstehen und zwar ebensowohl, wenn die Säure der Formel I wie der Formel II entspricht. Zur Umwandlung wurden für 1 g Säure 5,6 ccm konzentrierter Schwefelsäure angewandt. Bei zweistündigem Erwärmen auf 100° waren 14% und bei einer Reaktionszeit von 2 Stunden 25% in Trichloranthrachinon verwandelt, der Rest bestand aus unveränderter Säure. Bei 150° betrug die Ausbeute 50%; dagegen stieg sie bei 5 Minuten langem Erwärmen auf 200° bis auf 75%. In letzterem Falle war keine unveränderte Säure mehr vorhanden; es hat sich aber etwas Sulfonsäure gebildet. Das Trichloranthrachinon wurde durch Auskochen mit einer Natriumcarbonatlösung und Krystallisieren aus Chloroform oder

Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Krystalle, welche bei $185,5^{\circ}$ schmelzen, sich leicht in Benzol und Chloroform, weniger reichlich in Äther und Eisessig und schwer in Alkohol lösen.

	Berechnet für $C_{14}H_5O_2Cl_3$	Gefunden
Cl	34,12	34,40

Nach den Versuchen von Kirchner liefert dasjenige Tetrachloranthrachinon, dessen Chloratome alle in demselben Kern enthalten sind, beim Verschmelzen mit Alkalien nur Phtalsäure. Ebenso verhält sich obiges Trichloranthrachinon und auch dann, wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird. Das Schmelzen mit Ätznatron wurde in einem Metalltiegel vorgenommen, der in ein Ölbad eintauchte. Auch als die Temperatur des Ölbad es auf $145-150^{\circ}$ gehalten wurde, waren neben Phtalsäure nur äußerst geringe und nur durch die Färbung bemerkbare Spuren von Alizarin gebildet worden. Letzteres verdankt wohl seine Entstehung einer kleinen Menge von Dichlorbenzoylbenzoesäure. Aus 1,5 g Trichloranthrachinon wurden 0,7 g Phtalsäure erhalten; theoretisch hätten sich 0,79 g bilden können.

Genf, Universitätslaboratorium.

49.

Über Alizarindimethyläther.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38. 152—153 [1904].)

In Gemeinschaft mit Hrn. Aders hatte ich früher mitgeteilt, daß das Alizarin sich nicht direkt in einen Dimethyläther überführen läßt. Auch bei den Purpurinen, welche zwei Hydroxyle in 1,2-Stellung enthalten, ist es bisher nicht gelungen, eine vollständige Methylierung der Hydroxyle zu erreichen.

Es ist mir nun geglückt, durch Überführen des Alizarins in Desoxyalizarin, Methylieren des letzteren mittels Dimethyl-

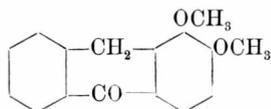
sulfat in alkalischer Lösung und Oxydieren des erhaltenen Produkts, zu dem Alizarindimethyläther zu gelangen. Zur Oxydation wurden chromsaures Natrium und Eisessig angewandt.

Der *Alizarindimethyläther* krystallisiert in goldgelben Nadeln. Er ist sehr wenig in kaltem Alkohol, ziemlich gut in heißem Alkohol und reichlich in Benzol und Chloroform löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 215° (Quecksilberfaden ganz im Bade). In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$	Gefunden	
C	71,60	71,60	71,62
H	4,45	4,45	4,50

Nach einer im Laufe dieses Jahres von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning eingereichten Patentanmeldung läßt sich der Alizarindimethyläther aus dem 2-Oxyanthrachinon erhalten. Letzteres wird in 1-Nitromethoxyanthrachinon übergeführt und dieses durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol in Alizarindimethyläther verwandelt. Der Freundlichkeit der genannten Fabrik verdanke ich eine Probe ihres Alizarindimethyläthers. Der Vergleich ergab, daß er mit dem von mir dargestellten vollkommen übereinstimmt.

Aus dem beim Methylieren des Desoxyalizarins erhaltenen Produkt läßt sich durch Krystallisieren aus Alkohol ein bei 150° schmelzender, in goldgelben Nadeln krystallisierender und in Alkohol reichlich löslicher Dimethyläther isolieren. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rötlichgelber Farbe. Da derselbe durch Oxydation sich glatt in Alizarindimethyläther verwandelt, so muß er die beiden Methoxyle in derselben Stellung enthalten wie im Alizarindimethyläther. Die Leichtigkeit, mit der er sich bildet, erklärt sich wohl am besten, wenn man annimmt, daß bei der Reduktion des Alizarins das Carbonyl, welches den Hydroxylen benachbart ist, angegriffen wird. Da nun ferner der *Desoxyalizarindimethyläther* schön gelb gefärbt ist, so erscheint es mir sehr wahrscheinlich, daß er sich von der Ketonformel herleitet:



In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Thode habe ich eine genauere Untersuchung desselben begonnen, um die Berechtigung obiger Formel durch weitere Versuche zu prüfen, und um festzustellen, in welchen Fällen Desoxyalizarin als Keton, und in welchen es als Trioxyanthracen reagiert.

Wir haben auch die obige Methode der indirekten Methylierung auf die Trioxyanthrachinone angewandt. Aus dem *Flavopurpurin* haben wir direkt nur einen *Dimethyläther* erhalten, durch Reduzieren, Methylieren und Oxydieren dagegen den *Flavopurpurintrimethyläther* dargestellt, welcher mit dem von Bistrzycki und Yssel de Schepper synthetisch aus Hemipinsäure gewonnenen übereinstimmt.

Wir haben die Absicht, in ähnlicher Weise wie das Alizarin alle höher hydroxylierten Anthrachinone vollständig zu methylieren, und werden dann die Resultate im Zusammenhang veröffentlichen.

Genf, Universitätslaboratorium.

50.

Über Methylierung der Oxyanthrachinone.

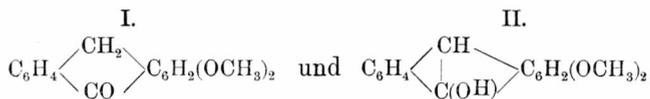
(Ann. Chem. **349**. 201—231 [1906].)

Im Anschlusse an die Mitteilung über Alizarindimethyläther¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Thode und Herrn Dr. Bernhard die Methylierung einiger Oxyanthrachinone und deren Reduktionsprodukte untersucht. Bei den ersteren hat sich allgemein ergeben, wie dies nach den Versuchen mit Jodmethyl zu erwarten war, daß die in 1-Stellung befindlichen Hydroxyle sich entweder nicht oder nur sehr unvollkommen methylieren lassen. Eine vollständigere Methylierung

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**. 152 [1905].

nung läßt sich aber in vielen Fällen bewerkstelligen, wenn man die Oxyanthrachinone erst in die betreffenden Desoxyderivate überführt und diese dann methyliert. Aus den so erhaltenen Äthern kann man dann durch Oxydation die Methyläther der Oxyanthrachinone darstellen, welche sich nicht oder nur in sehr geringer Menge direkt bilden. Dimethylsulfat verwandelt Flavon- und Anthrapurpurin nur in die Dimethyläther; mit Hilfe der indirekten Methode gelangt man aber zu den Trimethyläthern. Purpurin sowie Oxychrysazin und Oxyanthrarufin liefern direkt als Hauptprodukte die Monomethyläther. Aus Oxychrysazin, dem 1,2,8-Trioxyanthrachinon, kann man durch vorherige Reduktion zum Trimethyläther gelangen, während dies beim Oxyanthrarufin nicht der Fall ist. Es entspricht dies der Konstitution desselben als 1,2,5-Trioxyanthrachinon, da jedem der beiden Carbonyle ein Hydroxyl benachbart ist und dasjenige, welches nicht reduziert ist, die Methylierung des benachbarten Hydroxyls verhindert. Reduziert man Purpurin in alkalischer Lösung und methyliert das erhaltene Rohprodukt, so wird als Hauptprodukt der Xanthopurpurinmethyläther neben etwas Dimethyläther erhalten.

Von den beiden für den Desoxyalizarindimethyläther in Betracht zu ziehenden Formeln:

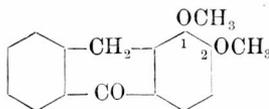


hatte ich in meiner vorläufigen Notiz schon die erstere vorgezogen. Da der Äther in Alkalien unlöslich ist, und sich nicht acetylieren läßt, so erscheint Formel I unbedingt als die wahrscheinlichste. Für den mittels Hemipinsäure erhaltenen Trimethyläther des Desoxyflavopurpurins haben Bistrzycki und Yssel de Schepper¹⁾ wegen seiner Unlöslichkeit in Kalilauge gleichfalls die Ketonformel angenommen.

Daß in dem Desoxyalizarin das reduzierte Carbonyl dem Hydroxyl in 1-Stellung benachbart sein muß, folgt aus dem Umstande, daß das Alizarin beim Methylieren als Hauptprodukt nur den Monomethyläther, das Desoxyalizarin aber den Di-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**. 2799 [1898].

methyläther liefert. Obige Formel I läßt sich daher in folgender Weise weiter auflösen:



Der das Methylieren erschwerende Einfluß eines zum Hydroxyl benachbarten Carbonyls wirkt merkwürdigerweise umgekehrt beim Entmethylieren. Während der Alizarindimethyläther durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure sich leicht in einen Alizarinmonomethyläther verwandelt, wird unter denselben Bedingungen der Desoxyalizarinmethyläther nicht entmethyliert.

Da beim Methylieren des in Alkalien gelösten Desoxyalizarins im höchsten Falle 50 bis 55% an reinem Dimethoxyanthron erhalten werden, so erscheint es sehr wahrscheinlich, daß das Desoxyalizarin in dieser Lösung aus einem Gemenge von Dioxyanthron und Trioxyanthracen besteht. Ähnliche Beobachtungen haben zu der gleichen Schlußfolgerung auch bei anderen tautomeren Verbindungen geführt. Ullmann und ich¹⁾ haben dieselbe in betreff des Verhaltens des Chlorids der Benzoylbenzoesäure früher ausgesprochen. Auch ist Wegscheider²⁾ kürzlich zur Ansicht gelangt, daß in den wässrigen Lösungen der Phtalaldehydsäure beide tautomere Formen vorhanden sind. Hiermit stimmt auch überein, daß Haller und Padavo³⁾ bei Einwirkung von Benzaldehyd auf in Pyridin gelöstes Anthranol nur 30% Benzylidenanthron erhalten haben. Während bei vielen Methoxyderivaten, wie z. B. bei dem Euxanthondimethyläther und der Trimethyläthergallussäure das Methyl, welches sich am leichtesten einführen läßt, auch am leichtesten wieder herauszunehmen ist, zeigt sich beim Alizarin das umgekehrte Verhalten. Der Alizarindimethyläther liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure den 2-Methyläther; es wird also das Methyl in 1-Stellung eliminiert. Daß der aus Alizarin direkt erhaltene Monomethyläther als 2-Methyläther

¹⁾ Ann. Chem. **291**. 10 [1896].

²⁾ Monatsh. f. Chem. **26**. 1231 [1905].

³⁾ Compt. rend. **141**. 857 [1905].

aufzufassen ist, wie es bisher als wahrscheinlich angenommen wurde, ist kürzlich von Decker und Laube¹⁾ bestimmt nachgewiesen worden; sie erhielten ihn aus 1-Chlor-2-methoxyanthrachinon.

Ganz dem Alizarindimethyläther entsprechend verhalten sich die Trimethyläther des Flavopurpurins und des Anthrapurpurins; sie werden durch Entmethylieren in dieselben Dimethyläther übergeführt, die auch direkt entstehen. Man darf daher auch bei diesen Farbstoffen annehmen, daß das schwer methylierbare und leicht zu entmethylierende Hydroxyl dasjenige ist, welches sich in 1-Stellung befindet. Der Oxychryszintrimethyläther liefert beim Entmethylieren einen Dimethyläther und einen Monomethyläther.

Nachdem der Alizarindimethyläther erhalten war, konnte auch die Frage, ob beim Methylieren des Alizarins neben dem 2-Methyläther sich nicht doch etwas Dimethyläther bilde, dessen Nachweis nur früher nicht gelungen war, wieder in Angriff genommen werden. Die Schwierigkeit, die beiden Äther zu trennen, beruhte auf dem Verhalten des 2-Methyläthers, welcher mit einem Überschuß von Alkali ein fast unlösliches Salz liefert, welches durch Wasser zersetzt wird. Folgendes Verfahren erlaubt nun die beiden Äther quantitativ zu scheiden, wofür die Belegzahlen in der folgenden Abhandlung angegeben sind. Man löst das Gemisch der Äther in Benzol und schüttelt mit überschüssiger Natronlauge, welche dem Benzol den Monomethyläther entzieht, wobei sich das Natronsalz ausscheidet, während die ganze Menge des Dimethyläthers im Benzol gelöst bleibt. Dieses wird dann mechanisch von dem Niederschlage und der alkalischen Flüssigkeit getrennt. Es ist zweckmäßig, das Schütteln mit Natronlauge so oft zu wiederholen, als diese sich färbt. Diese Methode hat auch beider Gewinnung der Äther der anderen Oxyanthrachinone gute Dienste getan, so z. B. bei der Trennung von 1-Methoxyanthrachinon von unverändertem Erythroxyanthrachinon. Statt Benzol kann man auch Chloroform anwenden, welches in manchen Fällen den Vorteil bietet, die Äther reichlicher zu lösen.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**. 112 [1906].

Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat sowie von Diäthylsulfat gelang es mit Hilfe dieser Methode nachzuweisen, daß neben den 2-Methyl- oder Äthyläthern auch in geringer Menge die Dimethyl- und Diäthyläther entstehen.

Unter den Trioxyanthrachinonen, die mit in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, befinden sich *Oxyanthrarufin* und *Oxychryszin*, die in der Literatur nicht bestimmt als verschieden aufgefaßt wurden. Aus diesem Grunde wurden die Schmelzpunkte der Farbstoffe und ihrer Triacetate bestimmt. Hierdurch ergab sich für mich die Möglichkeit, eine ältere Notiz über Bildung von Chinalizarin aus Alizarin¹⁾ zu ergänzen. René Bohn hatte durch Behandeln von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure und nachherigem Erhitzen mit ganz konzentrierter Schwefelsäure einen Farbstoff erhalten, den er mir zur Untersuchung übergab. Die Analyse zeigte, daß ein Gemenge eines Tri- und eines Tetraoxyanthrachinons vorlag. Von letzterem konnte ich nachweisen, daß er mit Chinalizarin identisch ist. Da kurz darauf Schmidt und Gattermann ausführlichere Mitteilungen über das so erhaltene Chinalizarin machten, bin ich nicht mehr auf dasselbe zurückgekommen und hielt es auch nicht mehr für nötig, die damals ausgeführten Beleganalysen zu veröffentlichen. Von dem in der betreffenden Notiz erwähnten Trioxyanthrachinon konnte ich früher die Konstitution nicht feststellen. Jetzt ist dies durch Vergleich mit *Oxyanthrarufin* und *Oxychryszin* möglich; es hat sich ergeben, daß es mit dem ersteren vollkommen übereinstimmt.

Um die beiden Anthrachinonderivate zu isolieren, wurde damals das Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure und Alizarin zuerst mit heißem Wasser ausgezogen, wobei eine Sulfonsäure in Lösung ging. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol erschöpft, in dem das Chinalizarin kaum löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Nitrobenzol konnte es leicht rein erhalten werden. Schwieriger war die Reindarstellung des im Toluol gelösten Trioxyanthrachinons. Die durch Krystallisation erhaltenen Produkte gaben bei der Analyse infolge einer Beimengung von Alizarin etwas zu viel Kohlen-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**. 3739 [1890]. Dieses Buch, Abhandl. **42**. S. 364.

stoff für ein Trioxyderivat; ihr Schmelzpunkt lag bei 260 bis 270°. Am besten gelang es, das Alizarin durch Sublimation zu entfernen. Der aus der Toluollösung erhaltene Farbstoff wurde während mehrerer Stunden auf 180—200° erhitzt und dann aus Eisessig krystallisiert. Es wurden schließlich rote Nadeln vom Schmelzp. 270—273° erhalten, welche sich in Natronlauge mit violetter und in konzentrierter Schwefelsäure gleichfalls mit violetter Farbe lösen und folgendes analytisches Resultat lieferten.

0,1696 g gaben 0,4100 CO₂ und 0,0488 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₅	Gefunden
C	65,62	65,99
H	3,12	3,18

Ein genauer Vergleich der Eigenschaften des damals isolierten Trioxyanthrachinons mit dem unten beschriebenen Oxyanthrarufin, sowie der Schmelzpunkt der Mischprobe beweisen, daß es mit diesem identisch ist.

Die durch Wasser dem rohen Farbstoff entzogene Sulfonsäure ist ein Derivat dieses 1,2,5-Trioxanthrachinons. Sie läßt sich am besten aus der hinreichend konzentrierten wässrigen Lösung durch Versetzen mit starker Salzsäure fällen. Sie scheidet sich in Form eines rotgelben Niederschlages aus. Sie ist in heißem Wasser reichlich, etwas weniger in kaltem Wasser löslich. Dem Aussehen und Verhalten nach zeigt sie große Ähnlichkeit mit der früher von mir beschriebenen Alizarinsulfonsäure. Sie leitet sich aber von Oxyanthrarufin ab. Beim Erhitzen liefert sie ein Sublimat von Oxyanthrarufin. Durch Salzsäure wird sie bei 180—200° ebenfalls in diesen Farbstoff verwandelt. Dagegen bildet sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 100% während mehrerer Stunden auf 200° Chinalizarin.

0,1731 g gaben 0,3176 CO₂ und 0,0407 H₂O. 0,1470 g gaben 0,0995 BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₅ S	Gefunden
C	50,00	50,02
H	2,53	2,59
S	9,52	9,31

Die neben Oxyanthrarufin und Chinalizarin gebildete Säure ist demnach *Oxyanthrarufinsulfonsäure*. In Alkalien löst sie

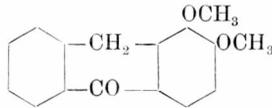
sich wie Oxyanthrarufin mit violetter Farbe, in Acetaten dagegen mit gelbroter.

In den folgenden Mitteilungen sind die Äther der Oxyanthrachinone und ihrer Reduktionsprodukte beschrieben. Mit Ausnahme des Alizarins, dessen Äthyläther auch dargestellt wurden, beschränken sich die Angaben auf die mittelst Dimethylsulfat erhaltenen Methyläther.

I. Äther des Alizarins, Flavopurpurins, Oxyanthrarufins und Oxychrylazins

von C. Graebe und Carlos Thode.

Desoxyalizarindimethyläther (1,2-Dimethoxyanthron),



Das Desoxyalizarin wurde nach den Angaben von Römer¹⁾ dargestellt, jedoch etwas weniger Flüssigkeit angewandt. 5,5 g Alizarin, 100 ccm Ammoniak von 25%, 500 ccm Wasser und 50 g Zinkstaub wurden in einem Kolben, der in siedendes Wasser eintauchte, erwärmt und dabei häufig gut umgeschüttelt. In einer halben Stunde war die Reduktion vollendet. Es wurde sofort mittels der Saugpumpe in verdünnte Salzsäure filtriert. Angewandt wurden 350 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,19 und 700 ccm Wasser. Bei ganz reinem Alizarin betrug die Ausbeute 5 g, also 96% der Theorie. Zum Methylieren verwendet man es am besten in feuchtem Zustande. Man kann entweder in einer Probe den Trockengehalt bestimmen oder auch von der obigen Ausbeute ausgehen. Auch ist ein Überschuß von Dimethylsulfat und Natron nicht schädlich. Wir haben von beiden 3,5 Mol. angewandt, also für 5 g Desoxyalizarin oder 5,5 g Alizarin

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1260 [1881].

32—33 ccm einer zehnpromzentigen Natronlauge und 7,5 ccm Dimethylsulfat.

Es ist zweckmäßig, beim Auflösen und Schütteln des Desoxyalizarins mit Dimethylsulfat einen Ballon anzuwenden, in dem man die Luft durch Leuchtgas verdrängt. Nachdem der größte Teil des Dimethylsulfates in Reaktion getreten ist, erwärmt man noch während einer halben Stunde auf dem Wasserbade. Man muß dafür sorgen, daß die Flüssigkeit bis zuletzt alkalisch reagiert. Die Menge des ausgeschiedenen Dimethyläthers betrug 3—3,5 g, entsprechend 55—64 % der Theorie; er schmolz bei ungefähr 135°. Man kann ihn durch Krystallisieren leicht rein erhalten. Am besten löst man ihn in Benzol und schüttelt mit etwas konzentrierter Natronlauge, wodurch dem Benzol einige Beimengungen entzogen werden. Zum Krystallisieren eignet sich Alkohol, in dem er kalt wenig und heiß leicht löslich ist. Äther, Benzol und Eisessig lösen ihn leicht. Der reine Desoxyalizarindimethyläther bildet schön gelb gefärbte Nadeln, die bei 150° schmelzen. Die Lösungen in Alkohol oder Benzol sind stark gelb gefärbt und zeigen nur in sehr verdünntem Zustande eine schwach blaue Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure liefert je nach der Menge des Äthers eine gelbe oder gelbbraune Lösung.

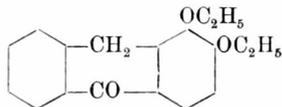
0,1439 g gaben 0,3995 CO₂ und 0,0709 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₃	Gefunden
C	75,59	75,71
H	5,51	5,51

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Desoxyalizarindimethyläther in Natronlauge nicht löslich und beim Kochen wird er nur sehr langsam angegriffen. Alkalien entziehen ihn nicht den Lösungen in Benzol. Während der Alizarindimethyläther durch Schwefelsäure von 78 % bei 100° leicht entmethyliert wird, bleibt der Desoxyalizarindimethyläther unter denselben Bedingungen ganz unverändert.

Ein Oxim konnte nicht erhalten werden; das Dimethoxyanthron verhält sich daher in dieser Beziehung wie andere Ringketone, wie z. B. das Xanthon und seine Derivate.

Weder durch Chloracetyl noch durch Essigsäureanhydrid konnte er in ein Acetylderivat verwandelt werden.

Desoxyalizarindiäthyläther (Diäthoxyanthron),

wurde genau so mittels Diäthylsulfat dargestellt, wie oben beim Dimethyläther angegeben und sofort rein erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 127° und der umkrystallisierte Äther bei 128° . Er bildet gelbe Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn gelb und bei etwas mehr Substanz gelbbraun.

0,1754 g gaben 0,4916 CO_2 und 0,1023 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gefunden
C	76,59	76,44
H	6,38	6,52

Durch Oxydation liefert er den Alizarindiäthyläther. Gegen Alkalien verhält er sich wie der Methyläther.

Alizarindimethyläther.

Zur Darstellung dieses Äthers wurde der Desoxyalizarindimethyläther ohne weitere Reinigung angewandt. Derselbe wurde mit dem dreifachen Gewicht gepulvertem Natriumbichromat und der 20—25fachen Menge Eisessig während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt und der Alizarindimethyläther durch Wasser gefällt. Es wurden so Ausbeuten bis zu 65% von dem als Ausgangsmaterial angewandten Alizarin erhalten, so daß auch die Beimengungen im rohen Desoxyalizarindimethyläther durch Oxydation in Alizarindimethyläther übergehen. Bei guten Operationen schmolz der gefällte Äther bei 212° . Nach dem Umkrystallisieren steigt der korrigierte Schmelzpunkt bis 215° . Der Alizarindimethyläther bildet schön gelbe Nadeln, ist wenig in kaltem Alkohol, ziemlich gut in heißem Alkohol und Benzol löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit roter Farbe. Die Analysen sind schon in der ersten Mitteilung angegeben. Auch wurde damals angeführt, daß der so aus Alizarin dargestellte Dimethyläther mit dem von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning¹⁾ aus

¹⁾ D. R. P. Nr. 158278; Chem. Zentralbl. 1905. I. 704.

1-Nitro-2-methoxyanthrachinon durch Kochen mit Kalihydrat und Methylalkohol erhaltenen identisch ist.

Wir haben noch festgestellt, daß der Alizarinmonomethylester, der sich durch weiteres Methylieren nicht in den Dimethylester überführen läßt, ebenso wie das Alizarin sich vollständig methylieren läßt, wenn man ihn zuerst reduziert und dann das Reduktionsprodukt methyliert und wieder oxydiert. Es wurde genau so verfahren wie beim Alizarin.

Mit Hilfe einer zweckmäßigen *Trennungsmethode des Mono- und Dimethyläthers des Alizarins* ist es uns gelungen nachzuweisen, wie schon oben angegeben ist, daß bei Einwirkung von Dimethylsulfat auf Alizarin neben dem Hauptprodukte, dem 2-Methyläther, auch in geringerer Menge der Dimethyläther sich bildet. Das Gemisch beider Äther wird in Benzol gelöst und mit Natronlauge geschüttelt. Man kann ebensogut eine Lösung von 10% wie von 15—25% Natriumhydrat anwenden, nur muß das Alkali im Überschuß sein. Das in Alkali unlösliche Salz des Alizarinmethyläthers scheidet sich aus und der Dimethyläther bleibt im Benzol gelöst. Dieses wird von dem Niederschlage und der wässrigen Flüssigkeit mechanisch getrennt. Durch Abdampfen des Benzols erhält man den Dimethyläther und durch Ansäuern des Niederschlages und der wässrigen Flüssigkeit den Monomethyläther.

0,9956 g Alizarindimethyläther und 1,003 g 2-Methyläther wurden in Benzol gelöst und durch Natronlauge getrennt. Es wurden 0,986 g Dimethylester und 0,999 g Methylester vom richtigen Schmelzpunkt zurückerhalten.

3 g Alizarin wurden in 20 g Natronlauge von 10% gelöst und mit 5 ccm Dimethylsulfat während einer halben Stunde geschüttelt und dann während einer Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde mit Salzsäure sauer gemacht und der Niederschlag zum Entfernen von unangegriffenem Alizarin mit einer Lösung von Natriumcarbonat zerrieben; das Ungelöste wurde gut ausgewaschen und mit Benzol und Ätznatron getrennt. Es hatten sich 0,9 g 2-Methyläther und 0,3 g Alizarindimethyläther, entsprechend 28% und 9% der theoretischen Ausbeute, gebildet.

Eine große Zahl von *Entmethylierungsversuchen* wurde angestellt, um von dem Dimethylester zu dem 1-Alizarinmethyl-

ester zu gelangen, der nach den Angaben von Perkin und Hummel in *Oldenlandia umbellata* vorkommt. Beim Erhitzen mit Lösungen von Alkalien wird bei 100° der Dimethylester nicht angegriffen, bei 130° wurde neben unveränderter Substanz nur der 2-Methylester oder Alizarin erhalten. Ebenso verhielt sich konzentrierte Bromwasserstoffsäure. Am besten gelingt ein partielles Verseifen, nach den Angaben des Patents der Höchster Farbwerke, durch Erwärmen mit Schwefelsäure von 60° Beaumé im Wasserbade. Es tritt erst Lösung ein und dann erstarrt die Masse infolge von Ausscheidung des 2-Methyläthers. Bei Anwendung von 2 g Dimethyläther und 5 ccm Schwefelsäure wurden 1,5 g Methyläther vom Schmelzp. 230° erhalten. Daß er mit dem direkt aus Alizarin dargestellten identisch ist, wurde noch speziell durch die Schmelzpunktsbestimmung einer Mischprobe nachgewiesen. Das Vorhandensein des isomeren, in Alkalien löslichen Methyläthers konnte nicht nachgewiesen werden. Die Synthese desselben ist also bisher nicht gelungen.

Durch *Reduktion* mittels Zinkstaub und Ammoniak läßt sich der Alizarindimethyläther zu dem oben beschriebenen Desoxyalizarinäther reduzieren. Beim Umkrystallisieren des letzteren bleibt in der Mutterlauge noch ein niedrig schmelzender Äther, der kohlenstoffreicher ist, den wir aber nicht rein isolierten. Derselbe entsteht auch aus dem Desoxyalizarinäther durch Reduktion und liefert beim Oxydieren mit Chromat und Eisessig wieder den Alizarindimethyläther. Die Analyse nähert sich der für ein Dimethoxyanthracen berechneten. Da wir aber die Verbindung nicht vollkommen rein erhielten, ziehen wir es vor, sie nicht in die chemische Literatur einzuführen.

Äthylierung des Alizarins.

Beim Äthylieren des Alizarins mit Diäthylsulfat in Natronlauge entsteht neben dem 2-Äthyläther auch Diäthyläther, doch sind die Ausbeuten beider erheblich geringer als beim Methylieren mit Dimethylsulfat, wie sich dies auch bei einer Reihe von Äthylierungsversuchen mit Diäthylsulfat im hiesigen Laboratorium ergeben hat. Bei einem Versuche, der genau so angestellt war, wie beim Methylieren, d. h. mit 3 Mol. Ätznatron und 3 Mol. Diäthylsulfat, mußte, damit Einwirkung

eintrat, länger geschüttelt werden und zwar bei 40—50°, worauf noch während einer Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die Ausbeute an 2-Äthyläther betrug 5% und die an Diäthyläther 2%. Auch bei der Darstellung des Diäthyläthers auf indirektem Wege durch Einwirkung von Diäthylsulfat auf Desoxyalizarin und nachherige Oxydation wurden nur 27% Diäthyläther erhalten, während die Ausbeuten an Dimethyläther 65% entsprechen.

Der *Alizarindiäthyläther* bildet schön gelbe Nadeln, welche bei 162° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse und dasselbe Verhalten zeigen, wie der Dimethyläther.

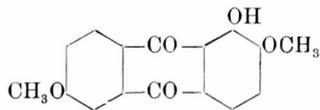
0,1322 g gaben 0,3534 CO₂ und 0,0628 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₄	Gefunden
C	72,96	72,91
H	5,40	5,30

Bei einstündigem Erwärmen mit Schwefelsäure von 78 bis 80° auf dem Wasserbade wurde er vollständig in den von Schunck und Marchlewski beschriebenen *Monoäthyläther* verwandelt. Wir haben festgestellt, daß letzterer auch mit dem Äther identisch ist, der bei der Einwirkung von Diäthylsulfat auf in Natronlauge gelöstes Alizarin entsteht.

Die in der Literatur (Beilstein III, 422) enthaltenen Angaben über Alizarindiäthyläther sind vollständig zu streichen. Die von Schützenberger aus Natriumalizarin und Jodäthyl erhaltene Verbindung kann der Analyse nach nur der Monoäthyläther gewesen sein. Auch der von Habermann aus Alizarin, Kalihydrat und äthylschwefelsaurem Kalium dargestellte Körper entspricht nicht dem Alizarindiäthyläther, da er nach den Angaben dieses Chemikers keinen Schmelzpunkt zeigt, sondern vor dem Schmelzen sich zersetzt.

Dimethyläther des Flavopurpurins,



Dieser Äther wurde aus dem Natriumsalz des Flavopurpurins, welches durch Zusatz von Natriumalkoholat zu einer

alkoholischen Lösung des Farbstoffs erhalten war, dargestellt. Das trockene Salz wurde mit einem Überschuß von Dimethylsulfat während einer Stunde auf 160° erhitzt und dann das nicht in Reaktion getretene Dimethylsulfat durch Erwärmen mit Wasser zerstört. Das erhaltene Produkt wurde zuerst mit Alkohol behandelt und das Ungelöste in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Alkohol gefällt. Der Niederschlag schmolz bei 230°. Krystallisieren läßt sich der Äther am besten aus einem Gemenge von Chloroform und Schwefelkohlenstoff und wird in Form gelber Nadeln erhalten. Ganz rein schmilzt er bei 239°. In Alkohol ist er kaum, dagegen reichlich in Chloroform und zwar mit gelber Farbe löslich. Der Lösung in Benzol oder Chloroform wird er vollständig durch Schütteln mit Ätznatronlösung entzogen. Es bildet sich ein roter Niederschlag, der beim Auswaschen mit Wasser in Alkali und freien Äther genau wie das Natriumsalz des Alizarin-2-methyläthers zerlegt wird.

0,1486 g gaben 0,3686 CO₂ und 0,0559 H₂O. 0,1360 g gaben 0,3361 CO₂ und 0,0535 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Gefunden	
C	67,60	67,65	67,40
H	4,22	4,18	4,40

Derselbe Dimethyläther entsteht auch beim Erwärmen von Flavopurpurindimethyläther mit Schwefelsäure von 80° B. auf 100°. Dem so dargestellten entspricht die zweite der obigen Analysen. Durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure während einer halben Stunde wird mit guter Ausbeute ein *Acetylderivat* erhalten, welches, aus Eisessig krystallisiert, bei 210° schmilzt.

0,1176 g gaben 0,2842 CO₂ und 0,0472 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₆	Gefunden	
C	66,23	66,02	
H	4,32	4,49	

Hierdurch wird gleichfalls obige Formel bestätigt.

Trimethyläther des Flavopurpurins.

Das Desoxyflavopurpurin ist in einem Patent (D. R. P. Nr. 117 923) der Farbwerke vorm. F. Bayer & Co. als eine in

konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlichgelber und in Natronlauge mit rötlichgelber Farbe lösliche Verbindung erwähnt. Wir haben es genau so dargestellt, wie oben beim Alizarin angegeben. Das gut ausgewaschene Produkt lieferte ohne Reinigung, bei 100—110° getrocknet, folgendes analytische Resultat.

0,1499 g gaben 0,3803 CO₂ und 0,0571 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	69,42	69,16
H	4,13	4,26

Es bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der bei 258° schmilzt.

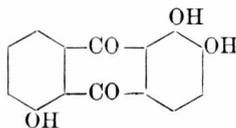
Zum Methylieren wurde es mit 4,5 Mol. Dimethylsulfat und 4,5 Mol. Ätznatron in zehnpromzentiger Lösung im Leuchtgasstrome erst geschüttelt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Der aus der noch mit etwas Alkali versetzten Lösung ausgeschiedene Äther wurde direkt durch Kochen mit der vierfachen Menge Natriumbichromat in Eisessiglösung oxydiert. Aus Alkohol krystallisiert, wurden bei 225—226° schmelzende Nadeln erhalten, was mit den Angaben von Bistrzycki und Yssel de Schepper für den aus Hemipinsäureanhydrid und Anisol erhaltenen Flavopurpurintrimethyläther übereinstimmt.

0,1301 g gaben 0,3294 CO₂ und 0,0537 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₅	Gefunden
C	68,45	69,00
H	4,69	4,42

Die Ausbeute entsprach 30% der Theorie.

Oxyanthrarufin,



Den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning verdanken wir eine schöne Probe von Oxyanthrarufin. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. Hepp wurde es auf folgende Weise erhalten. 2 kg Anthrarufin wurden mit 15 Liter

Natronlauge von 45° B. und 800 g Natronsalpeter 24 Stunden im Druckkessel auf 180—185° erhitzt. Der aus der Schmelze erhaltene Farbstoff wurde heiß in Sodalösung gelöst und dann nach dem Erkalten filtriert, um etwaige geringe Mengen unverändertes Anthrarufin zu entfernen. Durch Ansäuern fiel aus dem Filtrat das Oxyanthrarufin tief orangerot aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Eisessig krystallisiert, besteht es aus gelblich- oder bräunlichroten Nadeln, die bei 273 bis 274° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe, welche derjenigen, die Alizarin liefert, sehr ähnlich ist. Auch mit Barythydrat entsteht ein dem Alizarinbarium entsprechender violetter Niederschlag. Sehr charakteristisch ist, zum Unterschiede von Alizarin, sowie von den anderen Trioxyanthrachinonen, die violette Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, welche auf Zusatz von Borsäure in eine blaue übergeht. Das Spektrum des in wässrigen Alkalien gelösten Oxyanthrarufins besteht aus drei dunklen Bändern von 645—625, 590—570 und 545—530 Wellenlänge. Das erste ist am deutlichsten und das letztere am schwierigsten sichtbar. Mit gebeizter Baumwolle entstehen Färbungen, die denjenigen des Alizarins ähnlich sind, nur ist das mit Tonerde erhaltene Rot etwas bläulicher. Folgende Analyse zeigt, daß das von den Höchster Farbwerken uns übersandte Produkt einem reinen Trioxyanthrachinon entspricht.

0,1503 g gaben 0,3597 CO₂ und 0,0431 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₅	Gefunden
C	65,62	65,37
H	3,13	3,20

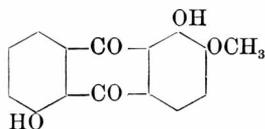
Zur weiteren Charakteristik haben wir das *Triacetat* dargestellt. Ein Teil Oxyanthrarufin wurde kurze Zeit mit 10 bis 15 Tln. Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und das gefällte Acetylderivat aus Alkohol krystallisiert. Es wurden gelbe Nadeln vom Schmelzp. 229° erhalten.

0,1560 g gaben 0,3574 CO₂ und 0,0523 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₄ O ₈	Gefunden
C	62,82	62,49
H	3,66	3,75

Wie schon angegeben, ist dies aus Anthrarufin in der Oxydationsschmelze erhaltene Oxyanthrarufin mit dem Trioxyanthrachinon identisch, welches der eine von uns vor 16 Jahren als eines der Produkte erwähnt hat, welches neben Chinizarin bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarin entsteht. Dieses Resultat stimmt mit dem Patent Nr. 156960 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.¹⁾ vollkommen überein. Doch ist in demselben nicht angegeben, daß das so erhaltene 1,2,5-Trioxanthrachinon mit dem Oxyanthrarufin identisch ist.

Oxyanthrarufin-2-methyläther,



Beim Methylieren von Oxyanthrarufin mit überschüssigem Dimethylsulfat und Natronhydrat war das erhaltene Produkt bis auf eine kleine Menge Substanz leicht in Alkalien löslich. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich ein voluminöser gelber Niederschlag aus, der sich nach dem Erwärmen der Flüssigkeit besser als vorher filtrieren läßt. Sein Schmelzpunkt lag bei 195° und stieg durch Umkrystallisieren aus Alkohol bis auf 202°, der gebildete Äther war also einheitlicher Natur. Die Analyse zeigt, daß sich ein Monomethyläther gebildet hat. Er besitzt keinen Farbstoffcharakter, was dafür spricht, daß das Methyl in das 2-Hydroxyl eingetreten und obige Formel anzunehmen ist.

0,1393 g gaben 0,3381 CO₂ und 0,0466 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Gefunden
C	66,66	66,20
H	3,70	3,74

1,2,5-Trioxanthron (Desoxyderivat des Oxyanthrarufins).

Oxyanthrarufin wird durch Zinkstaub in verdünnter ammoniakalischer Lösung sehr rasch reduziert. Es bleibt aber die Hauptmenge des Reduktionsproduktes mit dem Zinkstaube un-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905. I. 483.

gelöst zurück. Dieser wurde daher nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Natronlauge (ungefähr von 2%) ausgezogen und die rotgelbe Lösung in Salzsäure filtriert. Der entstandene Niederschlag war aschenhaltig und wurde deshalb in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wie die nochmals aus Alkohol von 50% krystallisierte Verbindung schmelzen bei 258°. Die Analyse zeigt, daß sich das Desoxyderivat des Oxyanthrarufins gebildet hat.

0,1169 g gaben 0,2963 CO₂ und 0,0449 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	69,42	69,13
H	4,13	4,29

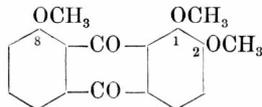
Das 1,2,5-Trioxyanthron wurde mit 4¹/₂ Mol. Natronhydrat und Dimethylsulfat methyliert. Der erhaltene Äther wurde aus Alkohol krystallisiert; er schmilzt bei 140°. Die Analyse entspricht einem Monomethyläther.

0,1638 g gaben 0,4200 CO₂ und 0,0724 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	70,81	69,93
H	4,68	4,94

Dieses Resultat erklärt auch, warum es nicht möglich war, das Oxyanthrarufin ebenso wie Flavopurpurin oder Oxychryazin in einen Trimethyläther zu verwandeln. Als Oxyanthrarufin zuerst reduziert, dann methyliert und der gebildete Äther mit Natriumbichromat und Eisessig gekocht wurde, erfolgte vollständiges Verbrennen. Bei einem Oxyanthrachinon, bei dem zu jedem der Carbonyle sich ein Hydroxyl in benachbarter Stellung befindet, liefert also die indirekte Methylierungsmethode keinen vollständig methylierten Äther.

Oxychryazintrimethyläther,



Der Freundlichkeit von Herrn Dr. Hepp verdanken wir ein sehr schönes Präparat von Oxychryazin, welches aus Chryazin in derselben Weise erhalten war, wie Oxyanthrarufin aus

Anthrarufin. Es besteht aus organgefärbten Nadeln, welche bei 230° (korrigiert) schmelzen. Bei weiterem Umkrystallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Daß es einem Trioxyanthrachinon entspricht, beweist folgende Analyse.

0,1328 g gaben 0,3197 CO₂ und 0,0412 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₅	Gefunden
C	65,62	65,65
H	3,13	3,44

Sein Triacetat schmilzt bei 218—219°, also etwas höher als das Triacetyloxychryszin von Liebermann und Giesel¹⁾, doch ist es zweifellos mit diesem identisch.

Die Farbe der Lösungen des Oxychryszins ist derjenigen des Anthrapurpurins sehr ähnlich. Die Färbungen mit gebeizter Baumwolle sind weniger rein und schön als die des Oxyanthrarufins. Tonerde liefert ein bräunliches Rot und Eisenbeize ein etwas violettstichiges Grau. Vom Oxyanthrarufin unterscheidet sich das Oxychryszin sehr charakteristisch durch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe ist rot und wird auf Zusatz von Borsäure violett, während Oxyanthrarufin sofort eine violette Lösung liefert, die durch Borsäure blau wird.

Das Oxychryszin läßt sich genau wie Alizarin und wie Flavopurpurin auf indirektem Wege vollständig methylieren. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak im Wasserbade wird es rasch reduziert; die ursprünglich violette Lösung wird gelb. Es wurden dieselben Verhältnisse benutzt, die oben beim Alizarin angegeben sind. Das noch feuchte 1,2,8-Trioxyanthron wurde im Leuchtgasstrome, da es sich sonst rasch oxydiert, in Natronlauge gelöst und mittels Dimethylsulfat methyliert. Der Methyläther wurde mit Eisessig und der vierfachen Menge Natriumbichromat während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt. Auf Wasserzusatz schied sich ein gelber Äther aus. Es wurden 55—60% vom angewandten Oxychryszin erhalten. Er wurde in Chloroform gelöst und mit etwas Natronlauge geschüttelt, welche der Lösung eine geringe Menge einer Beimengung entzog. Aus Methylalkohol krystallisiert, schmilzt

¹⁾ Ann. Chem. 183. 191 [1876].

er bei 157°. Die Analyse entspricht dem *Oxychryszintrimethyläther*.

0,1814 g gaben 0,4533 CO₂ und 0,0756 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₅	Gefunden
C	68,45	68,35
H	4,69	4,63

Er ist in Alkohol ziemlich schwer, besser in Benzol und Chloroform löslich. Schüttelt man den in einer der beiden letzteren Flüssigkeiten gelösten Äther mit Natronlauge, so tritt keine Färbung ein, was beweist, daß vollständige Methylierung des Oxychryszins erfolgt ist. Beim Erwärmen dieses Trimethyläthers mit Schwefelsäure von 60° B. auf dem Wasserbade erfolgt teilweise Entmethylierung. Löst man das mit Wasser gefällte Produkt in Chloroform oder Benzol und setzt Natronlauge hinzu, so scheidet sich ein roter Niederschlag aus. In Lösung bleibt höchstens etwas unveränderter Trimethyläther. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser aus, um gebildeten Monomethyläther, der aber bei kurzem Erwärmen mit der Schwefelsäure nur in geringer Menge entsteht, zu entfernen. Der Rückstand wird zum vollständigen Zersetzen des Salzes mit verdünnter Salzsäure behandelt und aus einem Gemenge von Chloroform und Methylalkohol krystallisiert. Es wurden gelbe oder bräunlichgelbe Krystalle erhalten, welche bei 193° schmelzen. Sie sind in Chloroform sehr leicht, wenig in Methylalkohol und Äthylalkohol löslich. Natriumcarbonat löst sie nicht. Gegen Alkalien verhalten sie sich wie 1-Oxyanthrachinon. Es wird nur wenig gelöst und das im Überschusse des Alkalis schwer lösliche Salz wird beim Auswaschen mit Wasser zersetzt. Die Analyse zeigt, daß das Hauptprodukt der Entmethylierung bei kurzer Reaktionszeit, 15—30 Minuten, ein *Dimethyläther des Oxychryszins* ist.

0,1311 g gaben 0,3243 CO₂ und 0,0484 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Gefunden
C	67,60	67,47
H	4,22	4,10

Das Verhalten des Trimethyläthers gegen Schwefelsäure stimmt mit dem des Alizarindimethyläthers und des 1-Methoxy-

anthrachinons überein. Ersterer wird viel leichter entmethyliert als letzterer, entsprechend den unten gemachten Angaben. Man ist deshalb auch berechtigt, den beschriebenen Dimethyläther als Oxychryszin-2,8-dimethyläther aufzufassen.

Aus der oben erwähnten alkalischen Lösung wurde durch Ausfällen mit Salzsäure in geringer Menge ein Produkt erhalten, welches mit dem 2-Monomethyläther identisch ist.

Oxychryszin-2-methyläther.

Beim direkten Methylieren des Oxychryszins in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat wurde als Hauptprodukt ein Monomethyläther erhalten. Die entstandenen Verbindungen wurden zum Entfernen von unverändertem Oxychryszin mit Natriumcarbonatlösung erwärmt, dann der Rückstand in Chloroform gelöst und nach Zusatz von Methylalkohol krystallisiert. Man erhält orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 220°. Sie sind in Chloroform leicht und schwer in Methylalkohol und Äthylalkohol löslich. Diese Lösungen sind gelbrot. In Natriumcarbonat lösen sie sich nicht, dagegen sind sie in Ätzalkalien mit gelblicherer Farbe löslich.

0,1793 g gaben 0,4400 CO₂ und 0,0606 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Gefunden
C	66,67	66,94
H	3,70	3,78

Es ist wohl auf Grund des Verhaltens der beiden Oxyanthrachinone und des Alizarins vollkommen gerechtfertigt, anzunehmen, daß dieser Monomethyläther das Methoxyl in 2-Stellung enthält.

Aus der Mutterlauge konnten geringe Mengen des in Natronlauge schwer löslichen Dimethyläthers, der dem oben beschriebenen entspricht, isoliert werden.

II. Methyläther des 2- und 1-Oxyanthrachinons, des Anthrapurpurins, des Purpurins und des Xantho- purpurins

von C. Graebe und Heinrich Bernhard.

2-Methoxyanthrachinon.

Kauffer¹⁾ hat das 2-Methoxyanthrachinon durch Einwirkung von Kaliummethylat auf 2-Nitroanthrachinon erhalten. Aus 2-Oxyanthrachinon läßt es sich leicht mittels Dimethylsulfat darstellen. 5 g Oxyanthrachinon wurden durch Erwärmen in 14 ccm Natronlauge von 10% gelöst und, nachdem die Flüssigkeit etwas abgekühlt war, aber nicht so weit, daß sich das feste Natriumsalz ausschied, mit 3,5 ccm Dimethylsulfat geschüttelt. Dann gibt man noch so viel Ätznatron zu, daß die Flüssigkeit stark alkalisch wird, und erhitzt während einer Stunde auf 100°. Es wurden 3,8—4 g in Natron unlöslicher Methyläther erhalten. Etwas besser wurde die Ausbeute durch vollständiges Eindampfen auf dem Wasserbade und Erwärmen während ein bis zwei Stunden auf 180—200°. Hierbei wurden 4,2—4,3 g Methoxyanthrachinon gebildet. Zum vollständigen Reinigen löst man es am besten in Benzol oder Chloroform und schüttelt mit Natronlauge, wodurch die unmethylierte Oxyverbindung extrahiert wird. Den Schmelzpunkt fanden wir in Übereinstimmung mit den Angaben von Kauffer an dem wiederholt umkrystallisierten Produkte bei 186,5°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 60° B. im Wasserbade war es selbst bei zwei- bis dreistündiger Reaktionsdauer ganz unverändert geblieben, während das 1-Methoxyanthrachinon unter diesen Bedingungen zum größten Teile entmethyliert wird.

1-Methoxyanthrachinon.

Nach einem Patente der Höchster Farbwerke¹⁾ läßt sich dieses Methoxyanthrachinon aus dem 1-Nitroanthrachinon durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge darstellen.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**. 65 [1904].

¹⁾ D. R. P. Nr. 75054.

Wie es nach den Erfahrungen beim Alizarin zu erwarten war, gelingt die direkte Methylierung des Erythroxyanthrachinons sehr schwierig. In wässriger Lösung wird sie dadurch erschwert, daß es ein in Natronlauge schwer lösliches Salz bildet, welches durch Wasser leicht zersetzt wird. Erythroxyanthrachinon wurde mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Ätznatronlösung von 10% über-gossen und mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Dimethylsulfat geschüttelt, dann die Masse auf dem Wasserbade abgedampft und mit Benzol extrahiert. Die Lösung wurde wiederholt mit konzentrierter Natronlauge ausgeschüttelt, um das unveränderte 1-Oxyanthra-chinon zu entfernen. Aus dem Benzol wurde durch Ver-dampfen eine geringe Menge bei 160—165° schmelzender Krystalle, also ziemlich reines 1-Methoxyanthrachinon erhalten. Die Ausbeute war aber sehr gering: 0,15 g Methyläther aus 5 g 1-Oxyanthrachinon. Auch bei Anwendung größerer Mengen von Alkali und Dimethylsulfat wurden keine günstigeren Re-sultate erhalten.

Etwas besser erfolgte die Darstellung der Methoxyver-bindung aus dem trockenen *Natriumsalz des Erythroxyantha-rchinons*. Dieses wurde durch Fällen einer gesättigten Auflösung des 1-Oxyanthrachinons in absolutem Alkohol mit Natrium-alkoholat dargestellt. Es bildet sich ein dunkelbrauner Nieder-schlag, der mit Alkohol etwas ausgewaschen, zuerst auf Ton-tellern und dann bei 100—110° getrocknet wurde. Die Ana-lyse ergab 9,99% Natrium an Stelle von 9,35%, welche der Formel $C_{14}H_7O_3Na$ entsprechen. Das Salz wurde bei ver-schiedenen Temperaturen mit Dimethylsulfat erhitzt. Die beste Ausbeute wurde bei längerem Erhitzen (etwa 5 Stunden) bei Wasserbadtemperatur erhalten; aus 5 g Natriumsalz ent-standen 0,6 g Methyläther vom Schmelzpunkt 167°. Umkry-stallisieren aus Alkohol lieferte ein bei 169,5° schmelzendes Produkt.

0,1768 g gaben 0,4685 CO_2 und 0,0661 H_2O .

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$	Gefunden
C	75,63	75,51
H	4,20	4,18

In dem oben zitierten Patente ist der Schmelzpunkt des 1-Methoxyanthrachinons zu niedrig angegeben.

Die Umwandlung des Erythroxyanthrachinons in seinen Methyläther erfolgt reichlicher beim Erhitzen des Natriumsalzes mit methylschwefelsaurem Kalium auf 200°. Es wurde so eine Ausbeute von 40—42% eines Methyläthers erhalten, der nach der Trennung von der unveränderten Oxyverbindung bei 168—170° schmolz. Annähernd gleich groß waren die Ausbeuten durch Reduktion des 1-Oxyanthrachinons, Methylieren und Oxydieren. Doch läßt sich in diesem Falle die Reduktion nicht gut mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak durchführen, so daß wir Eisessig und Zinkstaub anwendeten. Das Reduktionsprodukt des 1-Oxyanthrachinons unterscheidet sich von letzterem durch Leichtlöslichkeit in Alkalien. In Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt entsteht ein gelb gefärbter Äther, der bei 105° schmilzt und dessen Analyse dem *1-Methoxyanthron* entspricht.

0,1530 g gaben 0,4486 CO₂ und 0,0714 H₂O.

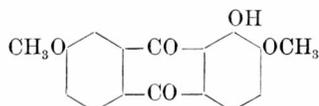
	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	80,36	80,00
H	5,36	5,22

Mit Natriumchromat und Eisessig oxydiert, wurde 1-Methoxyanthrachinon erhalten, doch war die Ausbeute nicht besser als bei der direkten Methylierung mittels methylschwefelsaurem Kalium, so daß letzteres Verfahren vorzuziehen ist.

Das *1-Methoxyanthrachinon* schmilzt bei 169,5°, ist gelb gefärbt und liefert in reinem Zustande schön gelbe Lösungen. Es ist in Methylalkohol und Äthylalkohol kalt wenig und etwas besser heiß löslich. Benzol und Chloroform lösen es reichlicher. Diese Lösungen liefern auf Zusatz von Alkali nur dann rote Fällungen und Flüssigkeiten, wenn dem Methyläther noch Erythroxyanthrachinon beigemischt ist. Schwefelsäure von 60° B. greift das 1-Methoxyanthrachinon weniger leicht und rasch an als den Alizarindimethyläther. Bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade, also bei einer Temperatur, die nur 80—90° betrug, wurden nur 20% entmethyliert. Ein Gemenge von 1-Methoxyanthrachinon mit der zehnfachen Menge obiger Schwefelsäure während 2 bis 3 Stunden in siedendem Wasser erwärmt lieferte 60—65% Erythroxyanthrachinon. Die ursprünglich gelbrote Lösung war vollständig erstarrt. Das

mit Wasser ausgewaschene Produkt wurde in Benzol gelöst und wiederholt mit Natronlauge geschüttelt, solange ein roter Niederschlag entstand; der unveränderte Methyläther blieb im Benzol gelöst.

2,7-Dimethyläther des Anthrapurpurins,



Wir haben als Ausgangsmaterial ein technisches Anthrapurpurin benutzt, dessen Schmelzpunkt bei 342° lag, welches aber noch nicht ganz rein war, da der Schmelzpunkt beim Reinigen noch etwas stieg. In der Literatur ist keine Schmelzpunktsangabe vorhanden. Um ihn festzustellen, wurde das Anthrapurpurin zuerst acetyliert. Für 20 g des Farbstoffes wurden 100 g Essigsäureanhydrid und einige Tropfen Schwefelsäure benutzt und während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt schmolz bei $205-213^{\circ}$. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt bis auf $223-224^{\circ}$, der dann konstant blieb. Die Analyse gab Zahlen, die einem *Triacetat* entsprechen.

0,1581 g gaben 0,3626 CO_2 und 0,0541 H_2O . 0,1337 g gaben 0,3054 CO_2 „ 0,0457 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8$	Gefunden	
C	62,83	62,56	62,31
H	3,66	3,83	3,82

Dieses Acetylderivat lieferte beim Verseifen mit Natronlauge ein Anthrapurpurin, welches bei 369° schmilzt.

Beim Methylieren mit einem Überschuß von Dimethylsulfat wurde nur ein Dimethyläther erhalten, der nach Analogie mit der Ätherbildung des Alizarins die beiden Methylgruppen in der Stellung 2,7 enthalten muß. Es wurden für 1 Mol. Anthrapurpurin 4 Mol. Ätznatron und 4 Mol. Dimethylsulfat angewandt. Das ausgezogene Produkt wurde mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und der Rückstand mit Salzsäure gewaschen. Das Rohprodukt schmolz bei 232° ; der aus Benzol umkrystalli-

sierte Äther bei 241°. Er ist in Alkalien kaum löslich; schüttelt man eine Benzollösung mit Alkali, so wird ein rotes Salz gefällt, welches sich beim Auswaschen mit Wasser vollkommen zersetzt.

Derselbe Dimethyläther bildet sich auch beim Entmethylieren des Purpurintrimethyläthers. Dieser wurde mit dem dreifachen Gewichte Schwefelsäure von 78% auf dem Wasserbade erwärmt, wobei er mit roter Farbe in Lösung geht; dann erfolgt nach einiger Zeit Ausscheidung des Dimethyläthers, so daß die ganze Masse fest wurde. Mit Wasser versetzt, ausgewaschen und aus Benzol krystallisiert, ist er mit obigem Äther vollkommen identisch.

0,1208 g gaben 0,2979 CO₂ und 0,0448 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Gefunden
C	67,60	67,27
H	4,23	4,32

Anthrapurpurintrimethyläther.

In dem zitierten Patente der Farbenfabriken vormals F. Bayer & Co. ist angegeben, daß aus Anthrapurpurin das Desoxyanthrapurpurin sich ebenso darstellen läßt wie das Desoxyalizarin. Wir verfahren genau so, wie oben für letzteres beschrieben; aus 5 g Anthrapurpurin wurden 4,2—4,5 g der Desoxyverbindung erhalten. Das aus der ammoniakalischen Lösung ausgefällte, gut ausgewaschene und bei 110° getrocknete Produkt gab ohne weitere Reinigung bei der Analyse Zahlen, die einem Trioxyanthron entsprechen.

0,3170 g gaben 0,8103 CO₂ und 0,1198 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	69,42	69,73
H	4,13	4,23

Das Desoxyanthrapurpurin wurde mit 4—5 Mol. Atznatron und 4—5 Mol. Dimethylsulfat im Leuchtgasstrome methyliert. Bei Anwesenheit von Luft entsteht ein weniger reines und harziges Produkt. Der aus der alkalischen Lösung ausgeschiedene Äther wurde in Eisessig gelöst und mit der vier-

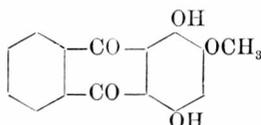
fachen Menge Natriumbichromat während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Durch Wasser wurde ein Äther gefällt, der bei 190—191° schmolz. Krystallisieren aus Alkohol liefert ihn rein und bei 201° schmelzend. Der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. Die Analyse beweist, daß auf diese Weise der Anthrapurpurintrimethylester erhalten wird.

0,1584 g gaben 0,3967 CO₂ und 0,0659 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₅	Gefunden
C	68,46	68,31
H	4,70	4,69

Der Anthrapurpurintrimethyläther löst sich reichlich in heißem, wenig in kaltem Alkohol und leicht in Benzol und Chloroform. Zum Krystallisieren eignet sich am besten Alkohol. Er wird in gelben Nadeln erhalten. Schwefelsäure von 60° B. verwandelt ihn bei 100°, wie oben schon angegeben, in den 2,7-Dimethyläther.

Purpurintrimethyläther,



Beim Schütteln von Purpurin mit 4 Mol. Ätznatron in zehnpromzentiger Lösung und ebensoviel Dimethylsulfat wurde neben unverändertem Purpurin nur der Monomethyläther erhalten. Die Ausbeute an letzterem war nur eine geringe. Reichlicher erhält man ihn durch Auflösen von Purpurin in 3 Mol. Ätznatron, Verdampfen der Lösung zur Trockne und Erhitzen des Salzes während einer Stunde mit 3 Mol. Dimethylsulfat auf 150—160°. Schon bei 100° ist eine Reaktion zu bemerken. Man fügt Wasser hinzu und trennt den gebildeten Äther von dem unveränderten Purpurin durch Behandeln mit Natriumcarbonat, welches nur letzteres löst. Der so erhaltene Äther schmilzt bei 228—230°; wiederholt aus Benzol krystallisiert, erhält man ihn ganz rein vom Schmelzp. 240°. Er ist orangerot gefärbt, löst sich ziemlich gut in Alkohol und Benzol.

In Carbonaten ist er unlöslich und in Alkalien mit bläulich-roter Farbe löslich. Er ist demnach identisch mit dem von Perkin aus Monokaliumpurpurin und Jodmethyl dargestellten Äther.

0,2487 g gaben 0,6081 CO₂ und 0,0824 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Gefunden
C	66,67	66,69
H	3,70	3,71

Es bildet sich also auch bei Überschuß von Alkali aus dem Purpurin nur der Monomethyläther.

Methylierung der Reduktionsprodukte des Purpurins.

Nach den in der Literatur vorhandenen Angaben liefert Purpurin je nach den Bedingungen Xanthopurpurin oder Desoxychinizarin, dagegen wurde bisher das demselben entsprechende Trioxyanthron nicht erhalten. In Übereinstimmung hiermit haben wir bei dem Methylieren der in alkalischer Lösung durch Reduktion entstehenden Verbindung ein Gemenge von Xanthopurpurinmethyl- und -dimethyläther erhalten. Purpurin wurde in derselben Weise reduziert, wie beim Anthrapurpurin angegeben ist. Aus 5 g des Farbstoffes entstanden 4,1 g eines bei 220—225° schmelzenden Produktes, aus dem durch Umkrystallisieren aus Benzol reines Purpur-oxanthin vom Schmelzpunkt 260—263° erhalten wurde. Das Rohprodukt wurde in 4 Mol. Ätznatron gelöst und mit Dimethylsulfat behandelt. Die gebildeten Äther wurden in Benzol gelöst und mit Natronlauge von 15% geschüttelt. Der größte Teil der Substanz hatte sich in das Natronsalz verwandelt. Nach dem Abtrennen des Benzols wurde die Natriumverbindung durch Salzsäure zersetzt und der in Freiheit gesetzte Äther aus Aceton krystallisiert. Die Analyse zeigt, daß er dem Monomethyläther eines Dioxyanthrachinons entspricht.

0,1662 g gaben 0,4330 CO₂ und 0,0575 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	70,87	71,05
H	3,94	3,85

Er schmilzt bei 193°. Seiner Bildung nach darf man ihn als den Xanthopurpurin-3-methyläther ansehen.

Im Benzol war ein in gelben Nadeln krystallisierender Äther enthalten, der sich nicht mit Natronlauge verbindet. Sein Schmelzpunkt lag bei 150—153°. Aus der Analyse geht hervor, daß er als Dimethyläther des Xanthopurpurins aufzufassen ist.

0,1629 g gaben 0,4261 CO₂ und 0,0657 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	71,64	71,35
H	4,48	4,42

Unter denselben Bedingungen, unter denen Flavopurpurin und Anthrapurpurin die Trimethyläther der Trioxyanthrone liefern, werden also beim Purpurin Äther des Xanthopurpurins erhalten. Das Auftreten eines Trimethyläthers eines Desoxy-purpurins haben wir nicht beobachtet.

Nachdem obige Versuche abgeschlossen waren¹⁾, ist eine Arbeit von Böck²⁾ erschienen, der einen bei 153° schmelzenden Methyläther durch wiederholtes Behandeln des Xanthopurpurins mit Jodmethyl und Kalihydrat erhalten hat. Er ist zweifellos identisch mit dem oben beschriebenen Dimethyläther.

Xanthopurpurin und Dimethylsulfat lieferten Böck einen bei 187° schmelzenden Äther, der sich mit Alkalien rot färbt; derselbe weist darauf hin, daß dieser Äther mit dem von Plath³⁾ aus Xanthopurpurin, Jodmethyl und Kalihydrat dargestellten, aber als Dimethyläther beschriebenen übereinstimmt. Der etwas tiefere Schmelzpunkt (178—180°), den Plath³⁾ fand, dürfte von einer Beimengung von etwas Dimethyläther herrühren. Aber trotzdem die Analyse dieses Chemikers besser einem Dimethyläther als einem Monomethyläther entspricht, erscheint es uns zweifellos, daß derselbe mit unserem Monomethyläther identisch ist. Hierfür spricht der Schmelzpunkt und das charakteristische Verhalten gegen Alkalien.

¹⁾ H. Bernhard, Dissertation Genève 1905.

²⁾ Monatsh. f. Chem. **26**. 587 [1905].

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**. 1204 [1876].

Wir haben auch versucht, aus dem Leukochinizarin, welches wir nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. durch Reduktion des Purpurins mit Zinkstaub und Eisessig dargestellt haben, durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung einen gut definierten Äther zu erhalten. Doch wurde der größte Teil des Leukochinizarins unverändert zurückgewonnen; der Rest war verharzt.

IV.

Derivate des Phenanthrens.

51.

Über einen neuen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5. 861—863 [1872].)

Bei dem Behandeln des Rohanthracens mit Lösungsmitteln, wie Benzol oder Schwefelkohlenstoff, geht in das Filtrat ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe über, von denen mit Sicherheit nur das Acenaphten isoliert und in Bezug auf seine Formel erforscht ist. Vielfache Versuche habe ich angestellt, die in Bezug auf Siedepunkt zwischen Acenaphten und Anthracen stehenden Körper zu isolieren; aber es war mir nicht möglich, sie so zu erhalten, daß sie den Charakter reiner Verbindungen besaßen.

Hrn. Dr. Glaser ist es nun bei der Verarbeitung des Anthracens im Großen geglückt, einen dieser Begleiter zu gewinnen, und er hatte die Freundlichkeit, mir den von ihm entdeckten Kohlenwasserstoff zur Untersuchung zu überlassen.

Durch einmalige Krystallisation aus Alkohol wurde derselbe so rein erhalten, daß er seinen Schmelzpunkt bei weiteren Reinigungsversuchen nicht ändert und einen konstanten Siedepunkt besitzt. Die Analyse und die Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_{14}H_{10}$, deren Richtigkeit durch die Untersuchung der Derivate ganz sicher festgestellt ist.

Es kommen demnach im Steinkohlenteer zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ vor. Die neue Verbindung steht aber in keiner Beziehung zu dem Photen von Fritzsche, welches meiner Ansicht nach wahrscheinlich auf ein unreines Anthracen zurückzuführen ist.

In Bezug auf das Verhalten zeigt der neue Kohlenwasserstoff viele Ähnlichkeiten mit Anthracen, aber auch wieder bemerkenswerte Verschiedenheiten. Ich hoffe daher, daß ein eingehendes Studium desselben uns neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe liefern wird.

Im Folgenden teile ich kurz einige zum Abschluß gekommene Resultate mit, welche die besprochene Verbindung hinreichend als eine bisher nicht bekannte charakterisieren werden.

Der neue Kohlenwasserstoff hat im äußeren Habitus große Ähnlichkeit mit Anthracen, krystallisiert in Tafeln und zeigt die blaue Fluorescenzerscheinung. Er schmilzt bei 105° und siedet bei 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). In kaltem Alkohol löst er sich wenig, reichlicher in heißem. In Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich. Er läßt sich weniger gut als Anthracen sublimieren.

Die Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf gleich 6,28 gefunden, während die Rechnung 6,16 verlangt. Mit Pikrinsäure verbindet er sich beim Auflösen beider Körper in heißem Alkohol oder Benzol und scheidet sich beim Erkalten in großen langen rötlich gelben Nadeln aus. Auch beim Zusammengießen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen derselben wird die Pikrinsäureverbindung gefällt. Die Farbe schwankt nach der Größe der Krystalle etwas; sie ist bald mehr gelb, bald mehr rötlich, ohne daß die Zusammensetzung sich änderte oder der Schmelzpunkt, welcher bei 144° liegt, ein anderer wäre. Die Analysen führen zur Formel $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Gegen Chromsäure verhält sich der neue Kohlenwasserstoff wie Anthracen, doch bedarf es einer sehr energischen Oxydation, um ihn in das *Chinon*, $C_{14}H_8O_2$, zu verwandeln. In Eisessig gelöst und 6—8 Stunden mit 3 Tln. chromsauren Kaliums gekocht, war noch viel Kohlenwasserstoff unverändert. Vermischt man die heißen Lösungen von Kohlenwasserstoff und von Chromsäure, so ist die Einwirkung weniger energisch als bei Anthracen; es gelingt aber auf diesem Weg die vollständige Umwandlung in das Chinon, wenn man die Lösung im Kochen hält. Auf Wasserzusatz fällt das Chinon als rötlichgelbe krystallinische

Masse aus. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man es in Form gelber Nadeln, deren Farbe viel dunkler ist als die des Anthrachinons und einen Stich ins rötliche hat. Es schmilzt bei 205° und sublimiert in Nadeln, aber ziemlich schwierig. In Alkohol löst es sich schwer, leicht in Benzol, besonders bei erhöhter Temperatur.

Mit konzentrierter Salpetersäure bildet es eine Lösung von dunkelroter Farbe und wird selbst bei anhaltendem Kochen nicht nitriert. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt es aber in ein Binitrochinon $C_{14}H_6(O_2)(NO_2)_2$, jedoch schwieriger, als es bei Anthrachinon der Fall ist.

Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich nicht so beständig wie Anthrachinon, indem es unter den Umständen, unter denen dieses Sulfosäuren bildet, wesentlich verkohlt.

Durch Zinkstaub und Natronlauge wird das Chinon reduziert. Während hierbei das Anthrachinon sofort mit schön roter Farbe in Lösung geht, tritt bei dem neuen Chinon zuerst eine grüne Farbe auf, die bei weiterer Reduktion sich in eine schmutzige rote verwandelt. Auch bei der Oxydation an der Luft beobachtet man diese Farbenwandlung; nur in umgekehrter Reihenfolge. Es scheidet sich schließlich das Chinon wieder aus.

In Bezug auf Chinonbildung zeigt sich also große Analogie zwischen Anthracen und dem neuen Kohlenwasserstoff. Abweichend verhält sich dieser dagegen in Bezug auf Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure. In Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. löst er sich unter Erwärmen auf und wird, ohne daß Erhitzen von außen nötig ist, in die gelbe krystallinische *Nitroverbindung* $C_{14}H_9NO_2$ übergeführt.

Schwefelsäure verwandelt den neuen Kohlenwasserstoff bei 100° ohne Spur von Verkohlung in die Monosulfosäure, deren Barytsalz analysiert und der Formel $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

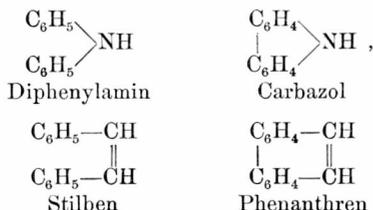
Königsberg i. Pr., 31. Oktober 1872.

52.

Über Synthese des Phenanthrens.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 125. 126 [1873].)

Im Anschluß an die Ansichten, die ich in der letzten Nummer¹⁾ dieser Berichte über Phenanthren ausgesprochen habe, teile ich heute eine synthetische Bildungsweise dieses Kohlenwasserstoffs mit, welche die Richtigkeit der damals nur als wahrscheinlich hingestellten Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH} \end{array}$ beweist. Nach dieser steht das Phenanthren zum Stilben offenbar in derselben Beziehung wie das Carbazol zum Diphenylamin. Folgende Zusammenstellung der betreffenden Formeln wird dies leicht erkennen lassen.



Da nun Carbazol, wie ich früher gezeigt habe²⁾, aus dem Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren entsteht, so war es mir wahrscheinlich, daß das Phenanthren in derselben Weise aus Stilben zu erhalten sei.

Ich habe deshalb Stilben durch eine mit Glasstücken angefüllte Glasröhre geleitet, welche auf einem Verbrennungsofen mit Bunsenschen Brennern stark geglüht wurde. Freier Wasserstoff trat bei diesem Versuch nicht auf, dagegen hatte sich viel Toluol gebildet, welches bei der Destillation des erhaltenen Produkts zwischen 110—120° überging. Dann stieg der Siedepunkt rasch bis gegen 300°, und die Hauptmenge der festen Körper destillierte zwischen 310—340°. Aus dieser Portion ließ sich durch nochmalige Destillation und Überführen in die Pikrinsäureverbindung ein Kohlenwasserstoff

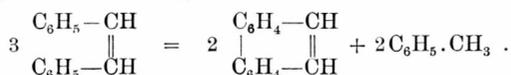
¹⁾ Dieses Buch, Abhandl. 35. S. 327.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5. 376 [1872].

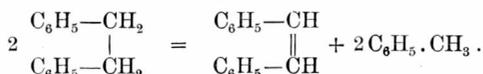
isolieren, der in seinen Eigenschaften vollkommen mit Phenanthren übereinstimmte. Diese Reindarstellung war bei geringer Menge immer schwierig und zwar um so schwieriger, je mehr Stilben unverändert geblieben war.

Der Nachweis des Phenanthrens ist sehr leicht, wenn man es durch Oxydation in das Chinon verwandelt. Man kann dazu direkt das erhaltene Gemenge fester Kohlenwasserstoffe benutzen, da Stilben hierbei Benzoesäure liefert, die sich leicht vom Chinon trennen läßt. Das aus dem künstlich erhaltenen Phenanthren gewonnene Chinon war in jeder Beziehung identisch mit dem, welches ich früher beschrieben habe. Die Analyse gab ferner Zahlen, die scharf der Formel $C_{14}H_8O_2$ entsprechen.

Da bei obigem Versuch kein Wasserstoff, aber Toluol auftrat, so läßt sich die Bildung des Phenanthrens aus Stilben durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Ich habe ferner konstatiert, daß das Phenanthren unter denselben Bedingungen auch aus Dibenzyl sich bildet. Es war dies nach obigem Resultat vorher zu erwarten, da Dreher und Otto¹⁾ schon früher nachgewiesen hatten, daß Dibenzyl beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Stilben und Toluol, entsprechend folgender Gleichung, liefert:



Der Versuch wurde einigemal wiederholt und immer neben Stilben auch Phenanthren erhalten. Toluol war reichlich entstanden, freier Wasserstoff trat dagegen auch hier nur in sehr geringer Menge auf. Als sich bei einem Versuch die Temperatur sehr hoch gesteigert hatte, gelang es auch Anthracen aufzufinden, welches sich aus dem Toluol, entsprechend der Berthelotschen Synthese gebildet hatte.

Die Ausbeute von Phenanthren aus Dibenzyl war natürlich geringer als aus Stilben, da sich nach obiger Gleichung aus ersterem nur halb so viel als aus letzterem bilden kann.

¹⁾ Ann. Chem. **154**. 176 [1870].

Die Reaktion, die zur Synthese des Carbazols und Phenanthrens geführt hat, und welche man als Diphenylbildung innerhalb des Moleküls bezeichnen kann, wird sich wahrscheinlich noch auf andere Verbindungen ausdehnen lassen. Ich vermute, daß sich in derselben Weise mit Leichtigkeit aus dem Diphenylmethan das Methylendiphenyl, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \rangle \text{CH}_2$, bilden wird und hoffe bald hierüber berichten zu können.

Das Verhalten des Benzophenons beim Durchleiten durch glühende Röhren habe ich gleichfalls mit in den Kreis dieser Untersuchung gezogen, doch scheint sich hier der Vorgang komplizierter zu gestalten.

Königsberg i. Pr., 13. Februar 1873.

53.

Über Phenanthren.

(Ann. Chem. 167. 131—166 [1873].)

Bei verschiedenen Untersuchungen des Rohanthracens hatte ich durch Destillieren der in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Teile wiederholt Kohlenwasserstoffe isoliert, deren Siedepunkt zwischen 330° und 360° lag. Da aber die untersuchten Proben keinen konstanten Schmelzpunkt und Siedepunkt besaßen und vor allem die Pikrinsäureverbindungen bei der Analyse wechselnde Resultate lieferten, hatte ich eine genauere Untersuchung in der Hoffnung verschoben, durch die technische Verarbeitung des Anthracens gelegentlich ein geeigneteres Rohmaterial zu erhalten.

Vergangenen Sommer ist es nun Herrn Dr. Glaser gelungen, aus dem Rohanthracen ein Produkt zu isolieren, aus dem sich verhältnismäßig leicht ein den Charakter der Reinheit besitzender Kohlenwasserstoff gewinnen läßt. Da derselbe mit keinem bekannten sich identifizieren ließ, so war Herr Dr. Glaser so freundlich, ihn mir zur Untersuchung zu über-

geben. In einer kurzen Abhandlung¹⁾ zeigte ich bald darauf, daß der neue Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Anthracen hat. Durch die Bestimmung der Dampfdichte, Analyse der Pikrinsäureverbindung, sowie einiger Derivate wurde die Formel $C_{14}H_{10}$ sicher festgestellt.

Infolge meiner ersten Notiz teilten Ostermayer und Fittig²⁾ mit, daß sie denselben Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlenteer isoliert hätten, und daß es derjenige sei, über den Fittig kurze Zeit vorher auf der Naturforscherversammlung in Leipzig vorgetragen habe. Wie ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (5, 968. 1872) ausführlich dargelegt habe, konnte weder Glaser noch ich damals vermuten, daß es sich um denselben Kohlenwasserstoff handle, da Fittig den Siedepunkt als bedeutend höher als den des Anthracens angegeben hatte und in Bezug auf Zusammensetzung in dem Bericht der Naturforscherversammlung nur die Vermutung steht, er sei Phenylnaphtalin, eine Ansicht, der die Formel $C_{16}H_{12}$ und nicht $C_{14}H_{10}$ entspricht. Aus der Veröffentlichung von Ostermayer und Fittig geht nun hervor, daß dieselben schon vor Erscheinen meiner ersten Publikation zur richtigen Formel gelangt waren. Demnach haben Ostermayer und Fittig einerseits, sowie Glaser und ich andererseits unabhängig voneinander im Rohanthracen den neuen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ aufgefunden und seine Zusammensetzung festgestellt.

Herr Prof. Fittig hat mir brieflich mitgeteilt, daß er für denselben den Namen *Phenanthren* gewählt habe, um gleichzeitig an die Beziehung zu Diphenyl und die Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Ich habe mich dieser Bezeichnung angeschlossen und werde sie daher schon in dieser Abhandlung benutzen.

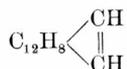
Im Laufe der weiteren Untersuchung ist es mir geglückt, das Phenanthren synthetisch zu erhalten, wodurch es im Zusammenhang mit den auf analytischem Wege gewonnenen Resultaten möglich ist, die Frage nach der Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs ziemlich erschöpfend zu beantworten.

Aus den Untersuchungen von Ostermayer und Fittig geht hervor, daß das Chinon des Phenanthrens sich zu einer

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5. 861 [1872].

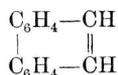
²⁾ Daselbst. 5. 933 [1872].

zweibasischen Säure, der Diphensäure, $C_{12}H_8(CO_2H)_2$, oxydieren läßt, welche sie als Diphenyldicarbonsäure betrachten. Wie unten angegeben ist, liefert ferner Phenanthrenchinon beim Erhitzen mit Natronkalk quantitativ Diphenyl. Das Phenanthren muß hiernach zweifellos ein Diphenylderivat sein, indem die zweiwertige Gruppe $—CH=CH—$ zwei Wasserstoffatome ersetzt. So führt die analytische Untersuchung zu der Formel:



Ein weiterer Schluß kann aber aus dem bisher bekannten Verhalten des Phenanthrens nicht hergeleitet werden. Es läßt sich nicht entscheiden, ob die Wasserstoffatome des Diphenyls, welche durch obige Gruppe ersetzt sind, einem oder beiden Kernen angehören.

Hierüber gibt aber die synthetische Bildung Aufschluß. Das Phenanthren entsteht, wie unten nachgewiesen wird, aus Silben, $C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$, durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff. Da nun das Phenanthren ein Diphenylderivat ist, so müssen sich hierbei die vorher direkt nicht verbundenen beiden Phenylgruppen unter sich vereinigen, und dies führt mithin für dasselbe zur Formel:



Um dieselbe ganz auflösen zu können, wäre noch die Frage zu beantworten: welche relative Stellung nimmt in den beiden Benzolkernen die Gruppe $(—CH=CH—)$ zu der Bindungsstelle derselben unter sich ein? Im Laufe meiner Untersuchung habe ich bisher keine Tatsachen zur Entscheidung dieser Frage aufgefunden. Es handelt sich darum, ob es wie beim Anthracen gelingt, aus einem Phenanthrenderivat durch Oxydation eine der Phtalsäuren zu erhalten.

Sollte sich so die Stellung 1, 2 ergeben, dann würde dem Phenanthren, wie Ostermayer und Fittig schon in ihrer ersten Publikation als sicher hinstellten, diejenige Formel¹⁾,

¹⁾ Daß ich mich jetzt auf Grund der von Dorpschen Synthese des Anthracens, sowie infolge des Verhaltens von Phenanthren und Anthracen zu der Ansicht bekenne, daß die zweite der von Liebermann

der ich früher in Gemeinschaft mit Liebermann für Anthracen den Vorzug gab, zukommen. Für diese Annahme spricht, daß das Phenanthren seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach jedenfalls richtiger als das Anthracen die dritte Stelle der Reihe Benzol, Naphtalin usw. einnimmt. Doch kann man dieselbe vorläufig nur als Vermutung hinstellen. Ich selbst halte sie für wahrscheinlich.

Ich habe die Derivate in Bezug auf Eigenschaften vorläufig nur so weit untersucht, um im Allgemeinen einen Vergleich mit Anthracen zu erhalten. Wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, zeigen sich in Bezug auf beide isomere Kohlenwasserstoffe ebenso charakteristische Analogien, wie Verschiedenheiten.

Gewinnung des Phenanthrens. Das Rohmaterial, aus welchem Glaser zuerst den Kohlenwasserstoff isoliert hat und welches ich jetzt auch zur Gewinnung des Phenanthrens benutzte, ist nach einem von Glaser aufgefundenen Verfahren aus Rohanthracen erhalten. Es bildet eine stark gelbbraun gefärbte krystallinische Masse, die etwas unter 100° schmilzt und der Destillation unterworfen, bei etwa $310\text{--}320^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz im Dampf) zu sieden beginnt und zum größten Teil unter 360° übergeht. Das Phenanthren läßt sich durch Destillation und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol, bis es den richtigen Schmelzpunkt und Siedepunkt zeigt, isolieren. Um ganz sicher zu gehen habe ich im Allgemeinen es vorgezogen, die gut krystallisierende Pikrinsäureverbindung darzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich das Rohmaterial mit etwa $1\frac{1}{3}$ Gewichtsteilen Pikrinsäure in Teeröl von $100\text{--}140^{\circ}$ Siedepunkt siedend aufgelöst, die beim Erkalten auskrystallisierende Verbindung abfiltriert, gut ausgewaschen und dann durch Ammoniak oder Ätznatron zerlegt. Es ist zweckmäßig, dieselbe erst gut trocknen zu lassen und dann zu zerreiben, ehe man die Base hinzugibt, da sonst leicht ein Teil der Pikrinsäureverbindung der Zerlegung entgeht. Der sorgfältig ausgewaschene Kohlenwasserstoff wurde entweder destilliert oder

und mir aufgestellten Anthracenformeln die richtige sei, habe ich schon in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (6, 65 [1873]) ausgesprochen.

aus Alkohol umkrystallisiert. Es haftet ihm fast immer noch etwas Pikrinsäure an.

Über die beste Methode, das Phenanthren direkt aus dem Rohanthracen zu isolieren, habe ich bisher zu wenig Erfahrung und habe ich auch deshalb keine eingehenderen Versuche angestellt, da Ostermayer und Fittig wohl hierüber Genaueres mitteilen werden. Um die Gegenwart des Phenanthrens in einem Kohlenwasserstoff nachzuweisen, unterwirft man am besten den zwischen 310° und 350° übergehenden Teil der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig und behandelt das erhaltene Oxydationsprodukt erst mit einer Lösung von Soda, um Säuren zu entfernen, und erwärmt dann das ungelöst Gebliebene mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natrium. Das Phenanthrenchinon löst sich auf und wird aus dem Filtrat durch Schwefelsäure oder Salzsäure wieder ausgeschieden. An seinen Eigenschaften ist es leicht zu erkennen.

Ich habe so nachgewiesen, daß die durch Behandeln verschiedener Proben des Rohanthracens mit Lösungsmitteln erhaltenen, leicht löslichen festen Kohlenwasserstoffe reichlich Phenantren enthalten.

Analysen und Dampfdichtebestimmung.

0,2374 g gaben 0,8200 CO_2 und 0,1227 H_2O . 0,2127 g gaben 0,7376 CO_2 und 0,1113 H_2O . 0,2200 g gaben 0,7591 CO_2 und 0,1158 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Gefunden		
C	94,38	94,25	94,58	94,10
H	5,62	5,74	5,81	5,85

Folgende Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf ausgeführt.

Gewicht des Glasballons mit Luft = 25,2410 g. Gewicht des Glasballons mit Dampf = 25,5896 g. Volum des Glasballons = 180,2 ccm. Luftblase = 0,2 ccm. Temperatur beim Wägen und Messen = $13,7^{\circ}$ C. Barometerstand 765,7 mm.

Die Ausdehnung des Glases wurde bei der Berechnung berücksichtigt.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	6,17	6,29

Eigenschaften des Phenanthrens. — Im äußeren Habitus hat das Phenanthren große Ähnlichkeit mit Anthracen. Es

krystallisiert aus den Lösungsmitteln in farblosen Tafeln, die in ganz reinem Zustand eine dem Anthracen ähnliche, aber sehr viel schwächere blaue Fluorescenzerscheinung zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 100° (Quecksilberfaden ganz im Bad). In meiner ersten Notiz hatte ich ihn durch ein Versehen etwas zu hoch (105°) angegeben. Bei 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedet das Phenanthren. Bei Thermometern, deren Faden nicht ganz vom Dampf umspült war, habe ich den Siedepunkt von $325\text{--}330^{\circ}$ beobachtet. In kaltem Alkohol löst sich der Kohlenwasserstoff wenig; nach zwei Bestimmungen bei $13\text{--}14^{\circ}$ sind 48—50 Tle. Alkohol von 95% nötig, um 1 Tl. Phenanthren zu lösen. Heißer Alkohol löst es sehr viel reichlicher. Von Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird es sehr leicht gelöst.

Das Phenanthren läßt sich in Blättchen sublimieren, aber nicht sehr leicht und liefert nur kleine Krystalle.

Das Verhalten des Phenanthrens gegen Chromsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Reduktionsmittel ist weiter unten bei den entsprechenden Derivaten genauer angegeben. Es geht daraus hervor, daß Phenanthren wie Anthracen bei der Oxydation mit Chromsäure leicht ein Chinon liefert. Bei Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure zeigt es aber größere Analogie mit Naphtalin, indem erstere es in Nitroderivate, letztere in Sulfosäuren verwandelt. Auch in Bezug auf die Leichtigkeit der Wasserstoffaufnahme ist das Phenanthren dem Naphtalin und nicht dem Anthracen an die Seite zu stellen. Durch Natriumamalgam wird es in alkoholischer Lösung nicht verändert, und Jodwasserstoffsäure von 127° wirkt erst bei 200° auf dasselbe ein. Es entsteht dann hauptsächlich ein Tetrahydrür. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Phenanthren habe ich schwierig zu reinigende Monosubstitutionsprodukte erhalten, die sich meist aus den Lösungsmitteln zuerst als Öl ausscheiden und langsam erstarrten. Ich habe diese Verbindungen vorläufig nicht hinreichend rein dargestellt, um sie genauer beschreiben zu können.

In Benzol gelöst und dem Sonnenlicht ausgesetzt zeigte sich keine der Paraanthracenbildung analoge Reaktion.

Phenanthren-Pikrinsäure, $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Dieser für das Phenanthren charakteristische Körper ist in Bezug auf Löslichkeit und Beständigkeit den entsprechenden Verbindungen von Naphtalin und Pyren an die Seite zu stellen.

Er scheidet sich beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen beider Körper in Alkohol (95%) in feinen Nadeln aus. Ferner erhält man ihn leicht durch Auflösen beider Bestandteile in siedendem Alkohol oder Benzol; er krystallisiert dann beim Erkalten in Form langer Säulen. Die Farbe schwankte bei verschiedenen Darstellungen von einem Rötlichgelb bis zu reinem Goldgelb. Etwas wird die Farbe von der Größe der Krystalle bedingt. Wesentlich hängt sie aber von Beimengungen ab, denn der ganz reine Kohlenwasserstoff liefert eine Pikrinsäureverbindung, deren Farbe goldgelb ist und höchstens einen schwachen Stich ins Rötliche besitzt. Der Schmelzpunkt liegt korrigiert bei 145°. Beim Schmelzen wird die Farbe dunkler und rötlicher.

Die Analysen führen zu obiger Formel.

1,6110 g lieferten 1,0092 $C_6H_2(ON_2)_3ONH_4$ und 0,7184 $C_{14}H_{10}$.
1,6101 g lieferten 0,9713 $C_6H_2(ON_2)_3ONH_4$ und 0,7002 $C_{14}H_{10}$. 0,7154 g lieferten 0,4363 $C_6H_2(ON_2)_3ONH_4$ und 0,3126 $C_{14}H_{10}$.

	Berechnet	Gefunden	
Pikrinsäure	56,23	56,54	56,17
Phenanthren	43,77	43,30	43,50
		43,50	43,39

Die Pikrinsäureverbindung kann mit einem großen Überschuß von Alkohol gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Wasser zersetzt sie langsam und Alkalien rasch in beide Bestandteile.

Nach zwei Versuchen erfordert die Phenanthren-Pikrinsäure bei 15° 36—38 Tle. Alkohol (95%) zur Lösung, so daß sie also löslicher ist als der Kohlenwasserstoff. Berücksichtigt man, wie oben angegeben, daß bei derselben Temperatur 1 Tl. Phenanthren 50 Tle. Alkohol erfordert, dieser eine Teil aber 2,284 Tle. Pikrinsäureverbindung liefert, welche 82—86 Tle. Alkohol zur Lösung nötig haben, so ist es verständlich, daß kalt gesättigte Lösungen von Phenanthren und Pikrinsäure eine Fällung geben; denn 1 Tl. Pikrinsäure ist bei 15—16° in 11 Tln. Alkohol (95%) löslich. Die also zur Bildung der Pikrinsäureverbindung richtigen Mengen beider Bestandteile

erhält man beim Vermischen von 51 Tln. der Phenanthrenlösung mit 18 Tln. der Pikrinsäurelösung. Es sind dann auf 2,284 Phenanthren-Pikrinsäure nicht ganz 97 Tle. Alkohol vorhanden und es muß demnach ein Teil der Verbindung gefällt werden. Aber auch wenn man eine größere Menge der Pikrinsäurelösung zugibt, so daß auf obige Menge der Phenanthren-Pikrinsäure mehr wie 86 Tle. Alkohol kommen, z. B. gleiche Volumina beider Lösungen vermischt, so findet doch Ausscheidung statt, weil alsdann Pikrinsäure im Überschuß vorhanden ist und die Phenanthren-Pikrinsäure von Alkohol, der freie Pikrinsäure enthält, sehr viel weniger gelöst wird, als von reinem. Löst man durch gelindes Erwärmen in einer bei 15–20° gesättigten alkoholischen Lösung von Phenanthren-Pikrinsäure etwas Pikrinsäure auf, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation der ersteren; auch als die Flüssigkeit nach dem Auflösen der Pikrinsäure mit Alkohol bis auf das Doppelte des ursprünglichen Volums verdünnt wird, tritt trotzdem Ausscheidung ein.

In heißem Benzol löst sich die Phenanthren-Pikrinsäure sehr leicht, in kaltem sehr viel weniger.

Phenanthrenchinon, C₁₄H₈(O₂)''.

Phenanthren wird durch Chromsäure leicht in ein Chinon verwandelt. Im Allgemeinen erfolgt diese Oxydation schwieriger als beim Anthracen. Es zeigt sich dies am deutlichsten bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf in Eisessig gelöstes Phenanthren. Während beim Anthracen die Flüssigkeit sich stark erwärmt und die Oxydation sich rasch vollendet, war nach 6–8 stündigem Kochen am aufsteigenden Kühler noch viel Phenanthren unverändert geblieben. Auch bei Anwendung von freier Chromsäure und Eisessig erfolgt die Chinonbildung schwieriger als beim Anthracen. Sie verläuft aber sehr glatt und ich halte daher für die Darstellung kleiner Mengen von Phenanthrenchinon folgendes Verfahren für das beste.

Phenanthren wurde in 4–5 Tln. Eisessig durch Erwärmen gelöst und zu der Flüssigkeit nach und nach eine Lösung von etwas über 2 Tle. (ungefähr 2,2) Chromsäure in 5–6 Tln. heißem Eisessig hinzugefügt. Es trat hierbei Temperaturerhöhung ein. Bei nicht zu raschem Vermischen ließ sich die

Flüssigkeit auf einer den Siedepunkt eben erreichenden Temperatur erhalten. Um die Reaktion zu vollenden wurde noch kurze Zeit am aufsteigenden Kühler gekocht und dann der größte Teil des Eisessigs durch Abdestillieren wieder gewonnen. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt; es schied sich eine rötlichgelbe Krystallmasse aus, die mit heißem Wasser ausgewaschen wurde. Sie bestand bei gut verlaufener Operation ganz überwiegend aus Chinon und enthielt nur wenig unveränderten Kohlenwasserstoff. Das Gewicht des erhaltenen Oxydationsprodukts übertraf dasjenige des angewandten Phenanthrens um $\frac{1}{8} - \frac{1}{10}$.

Durch Krystallisation und zwar am besten aus Eisessig wurde das Phenanthrenchinon leicht rein erhalten. Bequemer ist es, mit Hilfe von schwefligsauren Alkalien dasselbe von unverändertem Phenanthren zu trennen. Man erwärmt zu diesem Zweck das Oxydationsprodukt mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natrium. Das Phenanthrenchinon löst sich hierbei auf, indem die unten beschriebene Verbindung entsteht. Fügt man zu dem Filtrat Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu, so erhält man eine aus feinen gelben Nadeln bestehende Fällung von Phenanthrenchinon, während schweflige Säure frei wird. Es ist nicht zweckmäßig, durch Erwärmen die schweflige Säure zu verjagen, da in dem fein verteilten Zustand das Phenanthrenchinon sonst leicht in geringer Menge reduziert wird. Das abfiltrierte Phenanthrenchinon ist zur Darstellung von Derivaten hinreichend rein. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig wird es sofort frei von jeder Beimengung erhalten. Der unveränderte Kohlenwasserstoff bleibt beim Behandeln mit den schwefligsauren Alkalien ungelöst. Hat man das Phenanthrenchinon aus einem anthracenhaltigen Material dargestellt, so wird es gleichzeitig auch vom Anthrachinon getrennt, da dieses sich beim Erwärmen mit sauren schwefligsauren Alkalien nicht verändert und daher nicht in das Filtrat übergeht.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wurde neben dem Chinon nur eine äußerst geringe Menge von Säuren gebildet, die beim Auswaschen mit heißem Wasser sich vollständig lösten.

Zur Gewinnung größerer Mengen von Phenanthrenchinon

wird des Preises wegen das Verfahren von Ostermayer und Fittig mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure vorzuziehen sein. Die genannten Chemiker werden jedenfalls die geeigneten Verhältnisse mitteilen, weshalb ich in dieser Richtung keine Versuche angestellt habe. Ich ziehe mein Verfahren bisher vor, weil ich nach demselben das Phenanthrenchinon direkt viel reiner erhalten habe, als nach der Methode von Ostermayer und Fittig.

Daß das Phenanthren von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure selbst in dicken Stücken leicht oxydiert wird, während Anthracen, um es in dieser Weise in Chinon zu verwandeln, sehr fein verteilt sein muß, spricht nicht für eine leichtere Angreifbarkeit, sondern kommt nur daher, daß das Phenanthren bei der Oxydation schmilzt, während dies bei Anthracen nicht der Fall ist. Bei letzterem umhüllt deshalb das entstandene Anthrachinon leicht Anthracen und entzieht es der Einwirkung des Oxydationsgemisches. Mir scheint sonst das Anthracen auch durch Chromsäure in wässriger Lösung leichter angegriffen zu werden als das Phenanthren.

Die Analysen des Phenanthrenchinons führen zur Formel $C_{14}H_8O_2$.

0,2271 g gaben 0,6722 CO_2 und 0,0831 H_2O . 0,2026 g gaben 0,5966 CO_2 und 0,0751 H_2O . 0,244 g gaben 0,7183 CO_2 und 0,0871 H_2O .

	Berechnet	Gefunden		
C	80,77	80,63	80,31	80,16
H	3,85	4,07	4,11	3,96

Das Phenanthrenchinon hat eine dunkel rötlichgelbe Farbe; aus seinen Lösungen krystallisiert es in langen Säulen. Bei 205° schmilzt es und über 360° destilliert es unverändert. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt es sich sublimieren, doch sehr viel schwieriger als Anthrachinon. Kaltes Wasser löst das Phenanthrenchinon kaum, heißes etwas mehr, doch wenig. Beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung erhält man es in feinen Nadeln. In Alkohol löst es sich nicht sehr reichlich, leichter in heißem als in kaltem. Äther und Benzol lösen es etwas besser, ebenso Eisessig, der sich zum Umkrystallisieren am besten eignet.

Vom Anthrachinon unterscheidet es sich sehr auffallend durch die leichtere Reduzierbarkeit. *Wässrige schweflige*

Säure verwandelt es langsam und unvollständig in der Kälte, schneller bei 100° in das unten beschriebene Bioxyphenanthren. Von Schwefelammonium oder Schwefelkalium wird es bei gewöhnlicher Temperatur langsam aufgelöst und es entsteht eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die sich wie die folgende mit Zinkstaub erhaltene verhält.

Die Reduktion des Phenanthrenchinons mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge erfolgt sehr leicht. In der Kälte bildet sich zuerst ein grün gefärbter fester Körper, der sich bei weiterer Einwirkung mit schmutzigröter Farbe löst. Erwärmen befördert die Reaktion. Die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung scheidet in Berührung mit Luft zuerst wieder den grünen Körper aus, den ich, wie unten beim Phenanthrenhydrochinon genauer angegeben ist, für das Natriumsalz des Phenanthrenchinhydrons halte. Nach und nach verwandelt sich derselbe in Phenanthrenchinon.

Setzt man eine Säure zu der alkalischen Lösung, so wird meist etwas bräunlich gefärbtes Phenanthrenhydrochinon gefällt.

Durch *Zinkstaub* wird das Phenanthrenchinon, wie die Chinone überhaupt, zu dem Kohlenwasserstoff reduziert, von dem es sich herleitet. Das so erhaltene Phenanthren stimmt in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen überein. Sehr charakteristisch im Vergleich zum Anthrachinon ist das schon erwähnte Verhalten des Phenanthrenchinons zu den Lösungen von *sauren schwefligsauren Alkalien*. Es wird von denselben langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen gelöst, indem die unten beschriebenen Verbindungen entstehen.

Übergießt man Phenanthrenchinon mit konzentrierter *Schwefelsäure*, so geht es in Lösung. Es treten hierbei bald rötlichbraune, bald schmutziggrüne Farbentöne auf, und man erhält schließlich eine braune Flüssigkeit, aus der Wasser das Phenanthrenchinon unverändert ausscheidet. Erwärmt man es mit Schwefelsäure auf 100°, so entsteht noch keine Sulfosäure; stärker erhitzt tritt Zersetzung ein, es entweicht schweflige Säure, indem sich eine braune schmierige Masse bildet. Durch Schwefelsäureanhydrid läßt sich dagegen die Überführung des Phenanthrenchinons in Sulfosäuren bewirken. Bei 100° erhält man nach einer Analyse des Bariumsalzes wesentlich Bisulfosäure. Mit Kalihydrat geschmolzen trat keine der Alizarin-

bildung entsprechende Farbenreaktion auf und aus der Schmelze waren nur geringe Mengen farbloser Krystalle zu erhalten, die ich vorläufig noch nicht weiter untersucht habe. Konzentrierte Salpetersäure löst das Phenanthrenchinon beim Erwärmen mit roter Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Phenanthrenchinon wieder unverändert aus.

Durch ein Gemenge von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure wird es etwas schwieriger als Anthrachinon nitriert. Das Phenanthrenchinon wurde längere Zeit mit einem sehr großen Überschuß eines Gemenges aus gleichen Volumen der beiden Säuren gekocht und dann aus der roten Lösung durch Wasser eine gelbe Substanz gefällt. Diese wird aus Eisessig krystallisiert und so das in demselben sehr schwer lösliche Binitrophenanthrenchinon von dem leichter löslichen Phenanthrenchinon und dem vermutlich gleichzeitig entstandenen Mononitroderivat getrennt. Das *Binitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6\left\{\begin{matrix} O_2 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right.$, besteht aus gelben, seidenglänzenden Blättchen. In Alkohol und Benzol ist es sehr wenig, etwas reichlicher in Eisessig löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt es sich sublimieren. Sein Schmelzpunkt liegt über 280° .

0,2277 g lieferten 0,4655 CO_2 und 0,0441 H_2O . 0,2105 g lieferten 17,2 ccm N bei $12,9^\circ$ und 752,1 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_6O_8N_2$	Gefunden
C	56,38	55,76
H	2,00	2,13
N	9,40	9,55

Durch Schwefelnatrium wird es leicht reduziert und man erhält einen Körper, der dem Verhalten nach wahrscheinlich Biamidobioxyphenanthren ist.

Mit einer *Kalilösung* von 1,3 spezifischem Gewicht erwärmt verändert sich das Phenanthrenchinon rasch; die gelbe Farbe geht in eine schmutzigrüne über. Konzentriert man die Flüssigkeit, so löst sich ein Teil mit rotbrauner Farbe, indem, wie aus dem Verhalten beim Verdünnen mit Wasser hervorgeht, Phenanthrenhydrochinon entsteht. Es scheidet sich bei Wasserzusatz und Gegenwart der Luft das unten genauer besprochene grüne Kaliumsalz des Phenanthrenchinhydrons aus.

Erwärmt man noch stärker, so wird schließlich die Schmelze farblos und das Auftreten von Diphenyl ist deutlich durch den Geruch zu erkennen. Häufig geht dieser letzten Einwirkung nochmals eine Grünfärbung der Masse vorher.

Bei einer Wiederholung des Versuchs in einer Platinretorte destillierte eine ziemlich beträchtliche Menge von Diphenyl über. Diese Reaktion läßt sich noch leichter und vollständiger durchführen, wenn man statt Ätzkali *Natronkalk* anwendet. Phenanthrenchinon wurde mit der 15fachen Menge des letzteren innig gemengt, in eine Verbrennungsröhre gebracht und eine kurze Schicht Natronkalk vorgelegt. Die Röhre wurde dann allmählich zu starkem Glühen erhitzt. In dem vorderen, kalt gehaltenen Teil setzte sich ein rötlich gefärbter, krystallinisch erstarrender Körper an. Der Destillation unterworfen ging fast die ganze Masse beim Siedepunkt des Diphenyls über und wurde als farbloser Körper erhalten. Die rotgefärbte Beimengung war mit der geringen Menge höher siedender Substanz zurückgeblieben. Das Destillat lieferte aus verdünntem Alkohol krystallisiert Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 70° liegt, die den charakteristischen Geruch des Diphenyls besitzen und deren Analyse zur Formel C₁₂H₁₀ führte.

0,2420 g lieferten 0,8282 CO₂ und 0,1425 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀	Gefunden
C	93,51	93,27
H	6,49	6,54

Die Reaktion ist eine fast quantitative. 2 g Phenanthrenchinon lieferten etwas über 1,3 des fast nur aus Diphenyl bestehenden Produkts, während die Rechnung 1,48 verlangt. Durch folgende Gleichung läßt sie sich veranschaulichen:



Das Auftreten von freiem Wasserstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Wichtigkeit dieser leichten Überführung eines Phenanthrenderivats in Diphenyl für die Beurteilung der Konstitution des Phenanthrens selbst wurde schon in der Einleitung hervorgehoben. Interessant ist der Vergleich mit dem Verhalten des Anthrachinons unter denselben Umständen. Dieses liefert als

Hauptprodukt Benzol, was also dafür spricht, daß im Anthracen nicht wie im Phenanthren die beiden Benzolkerne unter sich zusammenhängen.

Das interessante, von Ostermayer und Fittig beobachtete Verhalten des Phenanthrenchinons gegen *Oxydationsmittel*, welche dasselbe in die Diphensäure $C_{12}H_8(CO_2H)_2$ verwandeln, habe ich qualitativ wiederholt, um die Identität des von den genannten Chemikern untersuchten Chinons mit dem von mir erhaltenen außer jeden Zweifel zu stellen. Ich erhielt eine in Wasser schwer lösliche Säure, deren Schmelzpunkt mit der Angabe von Ostermayer und Fittig übereinstimmend bei 226° beobachtet wurde.

Phenanthrenhydrochinon, $C_{14}H_8(OH)_2$.

Im Gegensatz zu Anthrachinon, welches sich schweflicher Säure gegenüber ganz indifferent verhält, läßt sich durch diese das Phenanthrenchinon verhältnismäßig leicht reduzieren. Eine wässrige Lösung dieser Säure wirkt schon in der Kälte auf Phenanthrenchinon, aber nur äußerst langsam ein. Leicht erfolgt die Reduktion beim Erhitzen beider Substanzen in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad.¹⁾ Hat man sehr wenig Phenanthrenchinon angewendet, so tritt bei 100° vollständig Lösung ein und beim Erkalten krystallisiert die Hydroverbindung in schönen langen farblosen Nadeln. Hat man eine größere Menge Phenanthrenchinon angewendet, so erhält man nur einen Teil in gut ausgebildeten Krystallen, die übrige Menge bildet eine krystallinische, mehr oder weniger grau gefärbte Masse. Leichter wie durch eine wässrige Lösung von schweflicher Säure gelingt die Reduktion durch eine alkoholische. Sie vollendet sich hier schon nach einigen Tagen in der Kälte. Übergießt man das in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Phenanthrenchinon mit einer alkoholischen Lösung von schweflicher Säure, so löst es sich nach und nach auf. Fügt man dann Wasser hinzu, so scheiden sich feine farblose Nadeln oder Säulen aus. Dieselben sind auch dann fast

¹⁾ Ostermayer führt dasselbe Verhalten in seiner Dissertation (Tübingen 1872) an, hat aber das Hydrochinon nicht vollkommen rein isoliert.

farblos, wenn die alkoholische Lösung noch bräunlich gefärbt ist, was selbst nach längerem Stehen immer noch der Fall war. Schneller läßt sich die Überführung in das Hydrochinon bewirken, wenn man Phenanthrenchinon mit Alkohol erwärmt und gleichzeitig schweflige Säure zuleitet, bis sich alles gelöst hat. Während des Erkaltens läßt man noch schweflige Säure zutreten. Zweckmäßig ist es, wenn die Lösung zur Vollendung der Reduktion dann noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Hat sich nicht alles gelöst, so filtriert man und fällt dann das Phenanthrenhydrochinon mit Wasser aus. Statt Alkohol läßt sich auch bei obigem Verfahren Eisessig anwenden.

Die auf die eine oder die andere Art erhaltenen Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, in welches man zum Verdrängen der Luft Kohlensäure eingeleitet hat. Auch ist es gut, in den Trichter Kohlensäure zu leiten, um jede Oxydation zu verhindern. Größere Krystalle lassen sich ganz farblos erhalten, feinere nehmen leicht eine schwach bräunliche Färbung an. Man trocknet dieselben über Schwefelsäure in einem luftleeren oder mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator. Die Analyse und mehr noch das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid beweisen, daß die durch Reduktion aus dem Phenanthrenchinon entstehende Verbindung Bioxyphenanthren ist.

0,2200 g gaben 0,6413 CO₂ und 0,0975 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	80,00	79,50
H	4,76	4,92

Trocken ist die Verbindung ziemlich beständig.

Mit Wasser bei Luftzutritt gekocht oxydiert sie sich nach und nach, indem zuerst ein braunschwarzes krystallinisches Chinhydron und dann Phenanthrenchinon entsteht. Die Schnelligkeit der Oxydation hängt wesentlich von der feinen Verteilung des Bioxyphenanthrens ab. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser frisch ausgefällt nimmt es leicht Sauerstoff auf; vorher getrocknet und dann mit Wasser gekocht, oxydiert es sich viel langsamer. In Wasser, besonders in heißem, ist das Phenanthrenhydrochinon nicht unbeträchtlich löslich. Alkohol, Äther und Benzol lösen es sehr leicht. Läßt

man eine solche Lösung an der Luft verdunsten, so scheiden sich mit unveränderten Krystallen von Phenanthrenhydrochinon braunschwarze von Phenanthrenchinhydrone aus. Der Schmelzpunkt des Phenanthrenhydrochinons ließ sich nicht bestimmen, da sich die Verbindung beim Erhitzen zersetzt. Übergießt man dasselbe bei vollkommener Abwesenheit von Luft mit Natron- oder Kalilauge, so löst es sich auf und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Die alkalische Flüssigkeit hat je nach der Reinheit des Phenanthrenhydrochinons eine mehr oder weniger dunkle, bräunlichgelbe oder rötliche Farbe. Sowie Luft hinzutritt, bildet sich ein grüner Niederschlag, der sich bei längerem Stehen an der Luft nach und nach in Phenanthrenchinon verwandelt. Säuren bilden aus diesem grünen Körper eine braune Verbindung, die durch Alkalien wieder grün wird. Dieselbe Farbe nehmen die oben erwähnten braunen Krystalle von Phenanthrenchinhydrone durch Alkalien an. Da nun dieses grüne Übergangsprodukt zwischen Phenanthrenchinon und Phenanthrenhydrochinon immer nur in alkalischer Lösung auftritt, so halte ich es für das Kalium- oder Natriumsalz des Phenanthrenchinhydrone.

Eine Ammoniaklösung wirkt auf das Phenanthrenchinon wie Kalium- oder Natriumhydroxyd; nur verwandelt sich die grüne Verbindung schneller an der Luft wieder in das Chinon.

Durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Salpetersäure und Chromsäure wird das Phenanthrenhydrochinon zuerst in das braune Chinhydrone und dann in Phenanthrenchinon verwandelt. In der Kälte erfolgt die Oxydation langsam, schneller beim Erwärmen. Durch Essigsäureanhydrid werden in das Phenanthrenhydrochinon zwei Acetylgruppen eingeführt und es entsteht folgende Verbindung.

Acetyläther des Phenanthrenhydrochinons, $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. — Das durch Reduktion des Phenanthrenchinons mit wässriger schwefliger Säure bei 100° erhaltene Produkt wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mit Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit auf 140 – 150° erhitzt. Während vorher das Bioxyphenanthren sich vollständig in dem Anhydrid gelöst hatte, war nach dem Erhitzen der Röhreninhalt erstarrt. Derselbe wurde mit Wasser versetzt, die feste Masse abfiltriert und aus Benzol umkrystallisiert.

0,2114 g gaben 0,5691 CO₂ und 0,0935 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Gefunden
C	73,47	73,45
H	4,76	4,91

Die Biacetylverbindung des Phenanthrenhydrochinons kristallisiert in farblosen Tafeln, löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol, weniger in kaltem.

Sie ist schwer zu sublimieren und schmilzt bei 202°.

Wie die Acetylverbindungen der Hydrochinone überhaupt ist sie sehr beständig. Sie läßt sich mit einer Lösung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure kochen, ohne sich zu verändern. Bei sehr energischer Oxydation aber liefert sie wieder Phenanthrenchinon; es erfolgt diese Umwandlung durch Kochen einer Lösung in Eisessig mit freier Chromsäure. Mit einer Kalilösung von 1,3 spezifischem Gewicht anhaltend erwärmt, verändert sich die Acetylverbindung nicht. Konzentriert man die Lösung, so tritt schließlich Zersetzung ein und man erhält auf Wasserzusatz denselben grünen Niederschlag, den Phenanthrenhydrochinon direkt mit Alkalien liefert und der sich unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft nach und nach wieder in Phenanthrenchinon verwandelt. Bei sehr energischer Einwirkung von Kaliumhydroxyd werden also die Acetylgruppen wieder herausgenommen und das entstandene Bioxyphenanthren oxydiert sich zum Teil weiter zu Phenanthrenchinhydrone.

Phenanthrenchinon-schwefligsaures Natrium,



Trägt man Phenanthrenchinon in eine Lösung von saurem schwefligsauren Natrium ein, so erfolgt in der Kälte langsam, ziemlich schnell beim Erwärmen vollständige Lösung. Ist dieselbe hinreichend konzentriert, so scheiden sich beim Erkalten farblose Blättchen aus, die sich schwer in reinem Zustand isolieren lassen, da, wenn der Überschuß von saurem schwefligsauren Natron entfernt ist, sie leicht durch Wasser zersetzt werden. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den bei über Schwefelsäure getrockneter Substanz gefundenen Analysenwerten ist keine gute, doch läßt sich keine andere

Formel aus denselben herleiten. Der Mindergehalt an Kohlenstoff erklärt sich aus der Schwierigkeit, das Salz vollkommen auszuwaschen, ohne daß Zersetzung eintritt. Die Krystalle wurden nur lufttrocken analysiert, da sie sich beim Erhitzen verändern.

0,2250 g lieferten 0,3795 CO₂ und 0,0779 H₂O. 0,2367 g lieferten 0,3973 CO₂ und 0,0804 H₂O. 0,1987 g lieferten 0,0407 SO₄Na₂.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ O ₇ NaS	Gefunden	
C	48,27	46,00	45,74
H	3,74	3,84	3,78
Na	6,61	6,64	—

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol reichlich. Viel Wasser zersetzt sie zum Teil in die beiden Verbindungen, aus denen sie entstanden ist. Auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer Lösung derselben wird Phenanthrenchinon in Form feiner Nadeln gefällt und das schwefligsaure Natrium durch die stärkere Säure zerlegt. Alkalien zersetzen es ebenfalls schon in der Kälte unter Ausscheidung von Phenanthrenchinon.

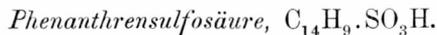
Auch das lufttrockene Salz verändert sich an der Luft allmählich, es nimmt eine gelbe Farbe an und enthält dann Schwefelsäure.

Mir scheint es nach dem ganzen Verhalten wahrscheinlich, daß durch die Addition von saurem schwefligsauren Natrium zu Phenanthrenchinon, wie bei der Bildung des thiochronsauren Kaliums, die Sauerstoffatome auseinander gerissen werden und die beschriebene Verbindung folgende Formel hat:



Bei der Abspaltung des schwefligsauren Salzes lagern sich die Sauerstoffatome wieder aneinander und die farblose Verbindung geht in das gefärbte Phenanthrenchinon über.

Phenanthrenchinon-schwefligsaures Kalium entsteht wie das Natriumsalz, bildet gleichfalls farblose Blättchen und verhält sich gegen Lösungsmittel und Reagentien in derselben Weise.



Die Phenanthrensulfosäure bildet sich aus dem Phenanthren unter denselben Umständen, wie die Naphtalinsulfosäure

aus Naphtalin, während Anthracen wesentlich schmierige und verkohlte Produkte liefert. Neben der Monosulfosäure entsteht immer etwas Bisulfosäure, welche die Reindarstellung der Salze sehr erschwert. Nach verschiedenen Versuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen. Phenanthren wurde mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit bei 100° erhitzt, mit Wasser verdünnt, von der immer beträchtlichen Menge unverändertem Phenanthren abfiltriert und dann das Blei-, Barium- oder Kalksalz dargestellt, welche durch Umkrystallisieren möglichst von der beigemengten Bisulfosäure befreit wurden. Aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, erhält man die Sulfosäure beim Eindampfen auf dem Wasserbad als Krystallmasse. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger in kaltem, als in heißem, Gegenwart anderer Säuren verringert die Löslichkeit in Wasser.

Mit Ätzkali geschmolzen, liefert die Sulfosäure einen in Nadeln krystallisierenden, in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslichen Körper, der sich wie ein Phenol verhält und genauer untersucht werden soll.

Das *Calciumsalz*, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 4H_2O$, krystallisiert in farblosen kleinen Tafeln, löst sich sehr leicht in heißem Wasser, etwas weniger in kaltem und ist auch in Alkohol leicht löslich. Aus dem Gemisch von Schwefelsäure und Sulfosäure direkt erhalten, wurde es durch Zusatz von Alkohol zu der konzentrierten Lösung von etwas Gips befreit und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser frei von bisulfosaurem Calcium erhalten. Die Analyse führt zu obiger Formel:

1,0502 g lufttrocken verloren bei 160° 0,1152 Wasser. 0,3952 g trockenes Salz lieferten 0,8704 CO_2 und 0,1180 H_2O . 0,2608 g lieferten 0,0650 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	60,65	60,04
H	3,25	3,32
Ca	7,22	7,33
$4H_2O$	11,50	11,23

Außerdem wurde eine größere Anzahl Analysen von nicht umkrystallisiertem oder nur einmal krystallisiertem Kalksalz erhalten, deren Calciumgehalt von 8,5—9,5 schwankt. Phenanthrenbisulfosaures Calcium erfordert 11,3 %.

Das Bleisalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 2H_2O$, ist in heißem Wasser etwas, aber nicht sehr viel löslicher als in kaltem Wasser, welches es reichlich aufnimmt. Auch in Alkohol ist es löslich. Es bildet undeutliche Krystalle.

0,9064 g verloren bei 180° 0,0425 H_2O . 0,2256 g trockenes Salz lieferten 0,0938 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	28,71	28,43
$2H_2O$	4,72	4,69

Das Bariumsalz ist in Wasser leicht löslich und, wie das vorige Salz, in heißem nicht viel mehr als in kaltem, so daß es durch Eindampfen in Form undeutlicher kleiner Krystalle erhalten wurde.

0,2560 g bei 160° getrocknet lieferten 0,0891 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	20,82	21,04

Reduktion des Phenanthrens.

Während Anthracen sehr leicht 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und sich dadurch von Benzol und Naphtalin wesentlich unterscheidet, verhält sich Phenanthren gegen Reduktionsmittel wie letzteres. Selbst bei anhaltendem Kochen von in Alkohol gelöstem Phenanthren mit Natriumamalgam hatte es sich nicht im Geringsten verändert. Bei mehrstündigem Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° war ebenfalls keine Reduktion eingetreten. Bei 200° dagegen nimmt Phenanthren Wasserstoff auf. Es entsteht hierbei wesentlich eine um 4 Atome Wasserstoff reichere Verbindung.

Die Röhren wurden mit 6 g Phenanthren, 7 g Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) und $1\frac{1}{2}$ g amorphem Phosphor gefüllt und 6—8 Stunden auf 210 — 240° erhitzt. Der aus der Röhre erhaltene Kohlenwasserstoff wurde zur Zerstörung jodhaltiger Beimengungen mit Natrium erhitzt und dann fraktioniert. Zwischen 300° und 310° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) ging ein Kohlenwasserstoff über, der der Formel $C_{14}H_{14}$ entsprechend zusammengesetzt ist.

0,2228 g gaben 0,7530 CO₂ und 0,1576 H₂O. 0,2490 g gaben 0,8359 CO₂ und 0,1804 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄	Gefunden	
C	92,31	91,94	91,56
H	7,69	7,55	8,05

Das Phenanthrentetrahydrür ist flüssig, löst sich leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol und sehr reichlich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Es besitzt einen eigentümlichen, aber schwachen Geruch. Durch Chromsäure in Eisessig oxydiert bildet es Phenanthrenchinon.

Die Reduktionsversuche bei 210—240° lieferten immer noch unverändertes Phenanthren. Es war nicht zu entscheiden, ob auch ein Phenanthrenbihydrür entstanden war, da die Trennung des Phenanthrens und des Tetrahydrürs des hohen Siedepunktes wegen viel Schwierigkeiten bietet.

Als die Reduktion bei einer über 240° liegenden Temperatur und mit einer größeren Menge Phosphor versucht wurde, entstanden noch wasserstoffreichere Verbindungen. Durch Destillation wurde als Hauptprodukt ein unter 300° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff erhalten, der der Formel C₁₄H₁₈ entsprechend zusammengesetzt war.

0,2104 g lieferten 0,6943 CO₂ und 0,1836 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₈	Gefunden	
C	90,3	90,0	
H	9,7	9,7	

Nitroderivate des Phenanthrens.

Die Untersuchung der Nitrosubstitutionsprodukte habe ich bisher nur soweit ausgeführt, um sowohl die Entstehung eines Mononitro- wie eines Binitroderivats bei direkter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenanthren nachzuweisen. Da die entstehenden Verbindungen schlecht krystallisieren und deshalb schwer zu trennen und zu reinigen sind, so konnte ich die physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, nicht mit Schärfe beobachten.

Trägt man Phenanthren nach und nach in Salpetersäure von 1,5 spez. Gewicht ein und verhindert die Erwärmung durch Abkühlen des Gefäßes, so entsteht hauptsächlich *Mono-nitrophenanthren*. Solange ein großer Überschuß von Salpeter-

säure vorhanden ist, löst sich das Phenanthren mit roter Farbe hierbei vollständig auf; fügt man mehr von dem Kohlenwasserstoff hinzu, so wird eine klebrige Masse ausgeschieden. Auf Wasserzusatz fällt die Nitroverbindung als gelber krystallinischer Körper aus und auch das nicht in Lösung gewesene nimmt dieselbe Beschaffenheit an. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisiert, scheidet sie sich meist anfangs ölförmig aus und wird erst nach und nach fest. Auch ist beim Umkrystallisieren die geringe Löslichkeitsdifferenz zwischen heißen und kalten Lösungen störend. Als gelben krystallinischen Körper erhält man die Nitroverbindung am leichtesten auf Wasserzusatz zu einer Lösung in Eisessig.

Der Schmelzpunkt derjenigen Substanz, die bei der Analyse folgende Zahlen gab, lag bei 70—80°.

0,2321 g gaben 0,6449 CO₂ und 0,0944 H₂O. 0,3004 g gaben 15,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet für C ₁₄ H ₉ O ₂ N	Gefunden
C	75,34	75,78
H	4,04	4,52
N	6,28	6,70

Hat man bei der Darstellung die Salpetersäure nicht hinreichend gekühlt, so entsteht gleichzeitig *Binitrophenanthren*. Ich habe dasselbe als Hauptprodukt durch längere Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Phenanthren bei 100° erhalten. Es wurde aus Eisessig in gelben Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt war nicht ganz konstant und lag bei 150 bis 160°.

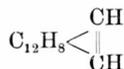
0,2102 g gaben 0,4874 CO₂ und 0,0673 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₄ N ₂	Gefunden
C	62,8	63,2
H	3,0	3,5

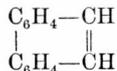
Beide Verbindungen beabsichtige ich genauer zu untersuchen; ich hoffe daß es gelingen wird, sie in reinem Zustand zu isolieren.

Synthese des Phenanthrens.

Die Vermutung, daß die aus der Untersuchung der Derivate des Phenanthrens für diesen Kohlenwasserstoff herleitbare Formel:

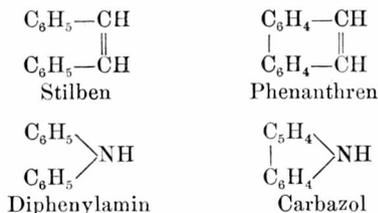


folgendermaßen weiter aufzulösen sein werde:



veranlaßte mich, die Synthese desselben aus Stilben und Dibenzyl zu versuchen.

Ein Vergleich folgender Formeln wird zeigen, daß das Phenanthren nach dieser Anschauung zum Stilben in derselben Beziehung steht, wie das Carbazol zum Diphenylamin.



Da nun, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, Carbazol aus Diphenylamin unter dem Einfluß der Hitze entsteht, so war es wahrscheinlich, daß das Phenanthren sich unter denselben Bedingungen aus Stilben bilden würde.

Wie aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht, lagern sich in der Tat, wenn letzteres durch eine glühende Röhre hindurchgeleitet wird, die beiden Phenylgruppen, die vorher nur indirekt verbunden waren, unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen aneinander und infolge dieser Diphenylbildung innerhalb des Moleküls entsteht Phenanthren. Freier Wasserstoff trat nicht oder nur in sehr geringer Menge auf, dagegen wurde Toluol reichlich erhalten. Es verläuft demnach die Reaktion nach folgender Gleichung:



Ich habe den Versuch zuerst einige Male mit 4–5 g Stilben ausgeführt. Es wurde dasselbe in das zugeschmolzene Ende einer Verbrennungsröhre gebracht, diese dann mit Glasstücken angefüllt und das offene Ende der Röhre in der Art ausgezogen und umgebogen, daß es in ein als Vorlage dienendes Fraktionierkölbchen hineingesteckt werden konnte. Die

Röhre wurde auf einem Verbrennungsofen mit Bunsenschen Brennern etwas stärker erhitzt, als es gewöhnlich bei Elementaranalysen nötig ist. In der Vorlage sammelte sich ein zum Teil festes, zum Teil flüssiges Produkt, dessen Gewicht nur wenig geringer war als das des angewandten Stilbens.

Bei der Destillation ging zuerst Toluol über, dann stieg die Temperatur ziemlich rasch bis 300° . Von 300 — 360° destillierte eine zweite größere Portion, während eine dunkel gefärbte, in Alkohol unlösliche Masse im Kölbchen zurückblieb. Bei zwei Versuchen lieferten 4 g Stilben jedesmal ungefähr 1,1 g Toluol, 0,4—0,5 g eines festen unter 300° übergegangenen Körpers und 1,4—1,5 gleichfalls fester Substanz, die von 300 — 360° überdestilliert war. Der Quecksilberfaden des Thermometers war hierbei nicht vollständig im Dampf, so daß der Siedepunkt des Phenanthrens ungefähr bei 330° lag. Über Stilben konnte ich keine Siedepunktangabe auffinden. Ich habe bei Stilben, welches nach der Methode von Limpricht und Schwanert dargestellt war, den Siedepunkt bei 306° bis 307° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) beobachtet.

Bei obiger Destillation würde er etwas unter 300° liegen. Das zwischen 300 — 360° übergegangene Produkt war reich an Phenanthren, wie sich am leichtesten durch Oxydation mit Chromsäure erkennen läßt. Die Isolierung des reinen Kohlenwasserstoffs gelang mit Hilfe der Pikrinsäureverbindung, doch wird sie durch die Gegenwart von unverändertem Stilben sehr erschwert. Dieses erhöht die Löslichkeit der Pikrinsäureverbindung in Alkohol und krystallisiert, wenn es reichlich vorhanden ist, mit letzterer zusammen aus. Bei einem dritten Versuch, den ich mit 16 g Stilben anstellte, verfuhr ich deshalb in der Art, daß ich das beim Durchleiten durch die glühende Röhre erhaltene Produkt durch Destillation vom Toluol befreite und dann den Rückstand nochmals durch eine erhitzte Röhre hindurchgehen ließ. Die alsdann bei 310 bis 360° übergehenden Körper enthielten weniger Stilben, doch trat bei dieser zweimaligen Operation ein großer Verlust an Substanz ein. Soweit ich es nach diesem einen Versuch beurteilen kann, halte ich aber doch dieses letztere Verfahren für zweckmäßig. Eine höhere Temperatur, wie sie ein Verbrennungsofen mit Bunsenschen Brennern bei nicht zu

starkem Gasdruck liefert, habe ich nicht angewendet, damit aus dem Toluol kein Anthracen entstehe. Bei den Versuchen mit Stilben habe ich auch das Vorhandensein von Anthracen, welches bei der Überführung in Chinon leicht aufzufinden ist, nicht beobachtet.

Die Pikrinsäureverbindung des synthetischen Phenanthrens wurde aus dem über 300° siedenden Produkt durch Auflösen mit dem doppelten Gewicht Pikrinsäure in Alkohol erhalten. Sie stimmte in Bezug auf Eigenschaften mit der oben beschriebenen überein, hatte eine gelbe Farbe, die nur einen schwachen Stich ins Rötliche besaß. Sie schmolz bei 142 bis 145° und lieferte bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ entsprechen.

1,0020 g gaben 0,6050 pikrinsaures Ammoniak und 0,4390 Phenanthren. 0,1561 g gaben 0,0959 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden	
Pikrinsäure	56,23	56,20	56,58
Kohlenwasserstoff	43,77	43,81	—

Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff krystallisierte in farblosen Blättchen mit schwach blauer Fluorescenz, schmolz gegen 100° und verhielt sich Lösungsmitteln gegenüber wie Phenanthren aus Steinkohlenteer.

Die Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel $C_{14}H_{10}$ führen.

0,2302 g lieferten 0,7907 CO_2 und 0,1185 H_2O .

	Berechnet für $C_{14}H_{10}$	Gefunden
C	94,38	93,72
H	5,62	5,72

Daß der künstlich erhaltene Kohlenwasserstoff mit dem Phenanthren aus Rohanthracen identisch ist, geht ferner zweifellos aus der Überführung in das Chinon hervor. Es wurde hierbei die durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig auf Wasserzusatz erhaltene gelbe Masse zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium behandelt und dann in eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium eingetragen. Es löste sich beim Erwärmen fast alles auf und aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Salzsäure feine rötlichgelbe Nadeln aus.

Dieselben wurden aus Alkohol, in dem sie sich ziemlich schwer lösten, umkrystallisiert. Das Chinon krystallisierte

beim Erkalten in Form schöner rotgelber Säulen, deren Schmelzpunkt bei 205° lag. Die Analyse gab Zahlen, die der Formel $C_{14}H_8O_2$ genau entsprechen.

0,2087 g lieferten 0,6174 CO_2 und 0,0755 H_2O .

	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$	Gefunden
C	80,77	80,68
H	3,85	4,01

Das so erhaltene Chinon wurde durch schweflige Säure leicht zu einer Hydroverbindung reduziert, welche, in Alkalien gelöst, bei Zutritt der Luft einen grünen Niederschlag lieferte, der nach und nach wieder in das Chinon überging. In konzentrierter Salpetersäure löste es sich mit roter, in Schwefelsäure mit brauner Farbe, wobei vorübergehend ein schmutziges Grün auftrat.

Die Identität des Phenanthrens aus Stilben mit dem aus dem Rohanthracen ist demnach ganz sicher erwiesen.

Es scheinen neben Phenanthren in geringer Menge noch andere Kohlenwasserstoffe beim Durchleiten von Stilben durch eine glühende Röhre aufzutreten. Bei der Oxydation der aus der letzten Mutterlauge erhaltenen Substanzen bildeten sich neben Phenanthrenchinon und Benzoesäure, die aus dem Stilben entstand, noch schmierige Produkte, über deren Natur ich nichts Näheres angeben kann.

Tolan, $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$, welches gleichfalls aus dem Stilben durch Verlust zweier Wasserstoffatome sich bilden könnte, scheint nicht aufzutreten. Bei verschiedenen Krystallisationsversuchen erhielt ich niemals Krystalle, deren Schmelzpunkt tiefer als 95° lag. Eine irgend erhebliche Quantität des bei 60° schmelzenden Tolans hätte aber Gemenge liefern müssen, die schon unter 90° in den flüssigen Zustand übergehen.

Auch aus dem Dibenzyl läßt sich das Phenanthren unter denselben Bedingungen wie aus Stilben darstellen. Nach den Beobachtungen von Dreher und Otto¹⁾ war dies zu erwarten, da dieselben gefunden hatten, daß Dibenzyl unter dem Einfluß der Hitze sich in Stilben und Toluol verwandelt. Ich habe in der oben beschriebenen Weise Dibenzyl einigemal durch eine glühende Röhre geleitet und bei jedem Versuch

¹⁾ Ann. Chem. 154. 176 [1870].

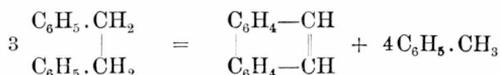
Phenanthren erhalten. Vermutlich war auch bei dem einen von Dreher und Otto beschriebenen Versuch dieser Kohlenwasserstoff entstanden, nur hatten sie den damals noch nicht bekannten Körper nicht isolieren oder nachweisen können.

Bei dem Durchleiten des Dibenzyls durch die glühende Röhre war das übergegangene Produkt flüssiger als bei Stilben. In Übereinstimmung hiermit wurde bei der Destillation relativ mehr Toluol erhalten.

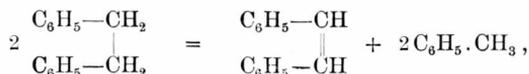
Die bei 280—310° übergegangenen festen Portionen lieferten durch Umkrystallisieren aus Alkohol Stilben vom richtigen Schmelzpunkt (119—120°) und in Form der charakteristischen großen Tafeln. Aus dem höher siedenden Teil wurde mit Hilfe von Pikrinsäure eine geringe Menge reiner Phenanthren-Pikrinsäure isoliert, die den richtigen Schmelzpunkt besaß, aus gelben Nadeln bestand und sich gegen Alkohol beständig zeigte. Der aus derselben ausgeschiedene Kohlenwasserstoff schmolz ungefähr bei 100°.

Sehr leicht konnte wieder das Phenanthrenchinon durch direkte Oxydation der festen, von 300—360° übergegangenen Substanzen in reinem Zustand erhalten werden. Bei Anwendung von 7 g Dibenzyl erhielt ich bei einem Versuch 0,6 g Phenanthrenchinon. Im Maximum hätten sich 2 g Phenanthren bilden können.

Entsprechend folgender Gleichung sind demnach zur Bildung von 1 Mol. Phenanthren 3 Mol. Dibenzyl nötig:



Hiermit steht auch die relativ sehr große Menge Toluol, die erhalten wurde, in Einklang. Vermutlich verläuft die beschriebene Reaktion in zwei Phasen und bildet sich zuerst nach der von Dreher und Otto gegebenen Gleichung:



Stilben und Toluol. Ersteres liefert dann, entsprechend obiger Synthese, das Phenanthren.

Das aus dem Destillationsprodukt des Dibenzyls erhaltene Chinon wurde gleichfalls mit dem Phenanthrenchinon genau

verglichen und die vollständige Übereinstimmung der Eigenschaften konstatiert.

Bei einem Versuch, bei dem die Röhre stärker als gewöhnlich erhitzt worden war, konnte auch eine geringe Menge Anthracen nachgewiesen werden, indem bei der Oxydation neben Phenanthrenchinon Anthrachinon entstand, welches beim Behandeln mit saurem schwefligsaurem Natron ungelöst blieb. Sublimiert lieferte es die charakteristischen hellgelben Nadeln.

Zum Schluß sage ich Hrn. R. Blochmann für die Hilfe, die er mir bei dieser Untersuchung geleistet, meinen besten Dank.

Nachschrift.

Aus dem vierten Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6. 168 [1873] ersehe ich, daß Fittig meiner Ansicht über die Konstitution der Chinone die Annahme gegenüberstellt, dieselben seien Doppelacetone. Zincke¹⁾ hat schon vorher in Bezug auf das Anthrachinon die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} < CO \\ > CO \end{matrix} C_6H_4$, welche dieser Anschauung entspricht, als wahrscheinlich hingestellt.

Das Phenanthrenchinon wäre hiernach nicht Phenanthren, in dem 2 Atome Wasserstoff durch die zweiwertige Gruppe (O_2) ersetzt sind, sondern das Doppelaceton der Diphensäure.

Vorläufig sind die Gründe, welche dafür sprechen, daß die Chinone zu den Acetonen gehören, für mich nicht entscheidend genug und bleibe ich deshalb speziell für das Phenanthrenchinon bei der Formel stehen, die ich oben aufgestellt habe. Ich füge hier nur kurz einige der Gründe an, welche mich hierzu veranlassen.

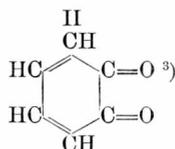
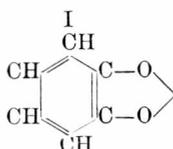
Es läßt sich, wie ich vollkommen zugebe, nicht leugnen, daß das von Kekulé und Franchimont beobachtete Auftreten des Anthrachinons beim Erhitzen von benzoesaurem Kalk, sowie die Bildung der Rufigallussäure und des Anthrachrysons einfacher durch die von Zincke und von Fittig ausgesprochene Ansicht zu erklären sind. Auch das Verhalten des Anthrachinons und Phenanthrenchinons beim Schmelzen mit Ätzkali und beim Erhitzen mit Natronkalk kann zugunsten

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 137 [1873].

dieser Ansicht angeführt werden, indem jenes sich dann etwas einfacher erklärt als nach meiner Hypothese. Doch bin ich der Ansicht, daß dies Verhalten auch mit meiner Anschauung ungezwungen in Übereinstimmung steht und nicht gegen dieselbe spricht. Ich habe auch in der betreffenden Mitteilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **6**. 63 [1873]¹⁾ meine Zuflucht nicht zur Annahme einer molekularen Umlagerung genommen.

Ich habe nur gesagt, daß es *nicht unmöglich* ist, daß die Bildung eines Doppelacetons durch Umlagerung der Zersetzung durch Natronkalk vorangehe.

Faßt man aber alle über Chinone bekannten Tatsachen zusammen, so glaube ich, daß die Hypothese, die ich über Chinon aufgestellt habe und der die Formel I entspricht, besser mit denselben in Übereinstimmung steht als diejenige, die es als ein Doppelaceton auffaßt. Für das Chinon wäre in letzterem Fall Formel II zu wählen, die ich auch schon in meiner Abhandlung über die Chinongruppe²⁾ mit in den Kreis der Betrachtung gezogen hatte.



Letztere ist mir erstens deshalb, wie ich schon früher entwickelt, weniger wahrscheinlich, weil dann das Chinon zu den sogenannten Additionsprodukten gehört. Mit unseren Kenntnissen über diese Verbindungen steht es aber nicht im Einklang, daß ein zu denselben gehörender Körper beständiger ist als diejenigen Benzolderivate, aus denen er entsteht oder in die er sich verwandelt. Die Chinone sind aber ausnahmslos beständiger als die Hydrochinone.

¹⁾ Dieses Buch, Abhandl. **35**. S. 328..

²⁾ Ann. Chem. **146**. 5 [1868]. Dieses Buch, Abhandl. **5**. S. 24.

³⁾ Ich bin bei diesen aufgelösten Formeln von der Ansicht ausgegangen, das Hydrochinon habe die Stellung 1, 2. Obwohl der eigentliche Beweis noch fehlt, indem es noch nicht gelungen ist, das Hydrochinon direkt auf Phtalsäure zu beziehen, so halte ich doch diese Ansicht für sehr wahrscheinlich und habe sie deshalb hier benutzt.

Auch ein Vergleich des Verhaltens der Chinone mit dem der Acetone fällt nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ebenso wie damals nicht zugunsten der Ansicht aus, daß die ersteren Doppelacetone sind.

Die Acetone nehmen bei der Reduktion für 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff auf und verwandeln sich in sekundäre Alkohole. Bei keinem Chinon ist eine analoge Reaktion bekannt, sondern immer kommt auf jedes Sauerstoffatom bei der Entstehung des Endprodukts nur ein Wasserstoffatom.

In den Acetonen läßt sich das eine Atom Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzen; in den Chinonen traten aber an Stelle der beiden Sauerstoffatome nicht 4, sondern nur 2 Atome Chlor.

Bei der Reduktion durch Zinkstaub und beim Anthrachinon auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei 150° werden die beiden Sauerstoffatome der Chinone durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt. In dem Diphenylenketon treten aber nach Fittigs Angabe für das eine Atom Sauerstoff zwei Wasserstoffatome ein.

Bei der Bildung der Chinone aus den Kohlenwasserstoffen werden 2 Atome Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff eingeführt. Die Acetone entstehen dagegen aus den Kohlenwasserstoffen durch Umwandlung der Methylengruppe in Carbonyl.

Betrachtet man demnach die Chinone als Doppelacetone, so muß man annehmen, daß ein Doppelaceton in vielen Beziehungen sich wesentlich verschieden verhält von den Körpern, die man bisher als Acetone bezeichnet hat. Es würde uns dies nach dem Stand unserer augenblicklichen Kenntnisse zu Voraussetzungen zwingen, für die die tatsächlichen Beweise noch fehlen.

Mir scheint sich vielmehr das Verhalten der Chinone einfacher durch die Annahme zu erklären, daß die Sauerstoffatome mit einem 2 und nicht 4 Atomen Wasserstoff entsprechenden Werte mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, und deshalb halte ich meine Ansicht über die Konstitution des Chinons augenblicklich für wahrscheinlicher. Ich betrachte sie aber in keiner Weise als ein Dogma, sondern bin jederzeit bereit, eine andere Ansicht anzuerkennen, wenn die Tatsachen sie richtiger erscheinen lassen.

54.

Über Synthese des Phenanthrens aus Toluol.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7. 48. 49 [1874].)

Beim Durchleiten von Toluol durch eine glühende Röhre erhielt Berthelot neben anderen Produkten Anthracen. Unseren jetzigen Ansichten nach müssen hierbei 2 Mol. Toluol in der Art zusammentreten, daß jede der beiden Methylgruppen sich mit dem anderen Benzolkerne vereinigt, während sie gleichzeitig auch unter sich in Zusammenhang treten.



Es schien mir nun sehr wahrscheinlich, daß neben dieser Reaktion noch jene stattfindet, die Liebermann und ich früher als der Anthracensynthese entsprechend angesehen haben, daß also neben Anthracen auch Phenanthren gebildet werde.



Ich habe deshalb die Versuche von Berthelot wiederholt und in Übereinstimmung mit demselben bei der Rektifikation bei 300—360° ein halb festes, halb flüssiges Destillat erhalten. Anthracen ließ sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol ziemlich leicht in reinem Zustande daraus erhalten. In betreff des Phenanthrens war es von vornherein nicht wahrscheinlich, daß es bei der leichten Löslichkeit in den öligen Beimengungen und der sehr geringen Ausbeute des zwischen 300—360° siedenden Anteils sich rein würde isolieren lassen. Ich zog es deshalb vor, zur Prüfung auf diesen Kohlenwasserstoff direkt die hochsiedende Fraktion zu oxydieren und mit Hilfe von saurem schwefligsauren Natron das entstandene Phenanthrenchinon zu extrahieren. Dieses wurde in der Tat sofort mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die Analyse bestätigte die Identität mit dem früher von mir beschriebenen Phenanthrenchinon.

In betreff der übrigen Produkte kann ich bisher nur im allgemeinen die Angaben von Berthelot bestätigen. Derselbe¹⁾ zählt folgende auf:

- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| 1. Benzol, | 4. Benzyl und Isomere, |
| 2. Unverändertes Toluol, | 5. Anthracen, |
| 3. Naphtalin, | 6. Chrysen, Benzerythren usw. |

Benzol erhielt ich in wesentlich geringerer Menge, was sich zum Teil dadurch erklärt, daß bei meinen Versuchen Diphenyl ziemlich reichlich auftrat.

Unverändertes Toluol bildete gleichfalls den wesentlichsten Teil des Destillates. Naphtalin habe ich dagegen nicht beobachten können, doch sind Berthelots Angaben in betreff dieses Kohlenwasserstoffs so bestimmt, daß ich beim Wiederholen der Versuche noch bestimmter auf dasselbe achten will. Das Hauptprodukt der Reaktion bestand wie bei Berthelot aus flüssigen, zwischen 270—280° siedenden Kohlenwasserstoffen, aus denen sich in der Kälte noch geringe Mengen von Krystallen ausschieden, die sich als Diphenyl erwiesen. Nach Oxydationsversuchen bestehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus einem oder wahrscheinlicher zwei Ditolylen. Benzyltoluol konnte ich bisher nicht nachweisen. Ich beabsichtige, gelegentlich die Versuche in größerem Maßstabe zu wiederholen, um die Frage, weche Ditolye entstehen, genauer beantworten zu können.

55.

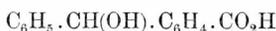
Über die Reduktion einiger aromatischen Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 1054—1056 [1875].)

Im Anschluß an die vor einigen Monaten veröffentlichte Notiz über die Reduktion aromatischer Ketone teile ich im folgenden kurz die Resultate weiterer Beobachtungen mit, da es mir noch nicht möglich war, die Arbeit ganz abzuschließen und ausführlich zusammenzufassen.

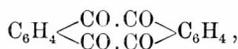
¹⁾ Ann. chim. phys. IV. 12. 130 [1867].

Die leichte und glatte Überführung des Benzophenons in Diphenylmethan machte es wahrscheinlich, daß diese Methode auch zur Reduktion von Verbindungen sich eignen würde, welche sich vom Benzophenon herleiten. Zinke hat die von ihm aufgefundene *Benzoylbenzoesäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, vom Schmelzpunkt 194° in die entsprechende Benzylbenzoesäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, verwandelt, indem er sie zuerst in Benzhydrylbenzoesäure,

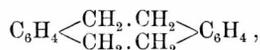


überführte und diese mit Jodwasserstoff reduzierte. Sehr leicht und fast quantitativ erfolgt die direkte Reduktion der Benzoylbenzoesäure zu Benzylbenzoesäure, wenn man erstere mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 6—8 Stunden auf 160 — 170° erhitzt. Da nun die Darstellung der Benzhydrylbenzoesäure nach Zincke schwierig auszuführen ist, so ist die direkte Reduktion jedenfalls am geeignetsten, um die Benzylbenzoesäure darzustellen.

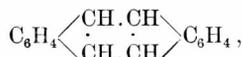
Von Interesse erschien es mir ferner, das den Ketonen und speziell dem Anthrachinon ähnlich konstituierte *Diphtalyl*,



von Ador Reduktionsversuchen zu unterwerfen. Es war möglich, daß sich entweder ein Kohlenwasserstoff,

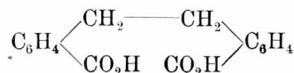


oder eine wasserstoffärmere Verbindung,



bilden würde, welche wohl Analogien mit Anthracen zeigen müßte.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verläuft aber in der Hauptsache in anderer Weise. Neben sehr geringen Mengen eines Kohlenstoffs tritt als Hauptprodukt eine Säure auf, der die Formel $C_{16}H_{14}O_4$ zukommt und welche nach Analyse der Silber- und Bariumsalze zweibasisch ist. Es lag die Vermutung nahe, daß diese Säure als Benzyldicarbonsäure



zu betrachten sei, welche sich in einfacher Weise vom Diphtalyl herleiten würde. Durch Erhitzen mit Natronkalk entstand aber ein Kohlenwasserstoff, der sich bisher mit keinem bekannten identifizieren läßt. Da derselbe aber nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, so wird dieser Versuch noch in größerem Maßstab wiederholt werden müssen, ehe es sich entscheiden läßt, ob obige Säure eine andere Konstitution oder vielleicht ein höheres Molekulargewicht besitzt.

Von Aldehyden habe ich bisher nur das Bittermandelöl reduziert. Berthelot hatte schon früher gefunden, daß dasselbe beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° Toluol liefert. Diese Reaktion wird schon durch Jodwasserstoff von 127° Siedepunkt und Phosphor bei $130\text{--}140^{\circ}$ hervorgerufen. Neben dem Toluol als Hauptprodukt waren noch geringe Mengen hochsiedender Körper aufgetreten.

Ebenso leicht wie Ketone und Aldehyde lassen sich aromatische *Alkohole* in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandeln.

Benzylalkohol liefert bei 140° wesentlich Toluol und sehr geringe Mengen hochsiedender Körper. Es läßt sich diese Reduktion bei Gegenwart von Phosphor selbst mit einer zur Bildung von Benzyljodid ungenügenden Menge Jodwasserstoff ausführen, wenn bis auf $170\text{--}180^{\circ}$ erhitzt wird.

Das *Benzpinakon*, welches wohl jetzt allgemein als zweiatomiger Alkohol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, betrachtet wird, zeigt sich etwas beständiger. Bei 6—8 stündigem Erhitzen geht es aber in *Tetraphenyläthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, über, welches sich durch Ausziehen mit Alkohol leicht von noch etwas unverändertem Benzpinakon trennen läßt. In Alkohol, selbst in heißem, ist es wenig löslich; Äther und kalter Eisessig lösen es in geringer Menge, kochender Eisessig ziemlich leicht und Benzol und Toluol beim Erwärmen reichlich. Es krystallisiert in schönen, großen Säulen, schmilzt bei 206° und läßt sich leicht sublimieren, wobei es in breiten Nadeln oder Blättchen erhalten wird. Mit Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte.

Reduktion des Phenanthrens. Früher hatte ich mitgeteilt, daß beim Erhitzen von Phenanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor ein Phenanthrentetrahydrür entstehe. Barbier gab

nun vor einiger Zeit an, daß es ihm bei einer Wiederholung meiner Versuche nicht gelungen sei, dasselbe darzustellen, und glaubt, daß das von mir beschriebene Phenanthrentetrahydrür ein Gemenge von Phenanthren und dem bei 250° siedenden gesättigten Kohlenwasserstoff, C₁₄H₃₀, sei. Obwohl ich keine Ursache hatte, an der Richtigkeit meiner Beobachtung zu zweifeln, wiederholte ich nochmals meine Versuche und erhielt wie früher beim Erhitzen auf 200—210° einen bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher gegen 310° siedet (bei einem Thermometer, dessen Quecksilberfaden nicht ganz, aber zum größten Teil im Dampf war, destillierte er bei 300—304°). Durch mehrmalige Destillation konnte er vollkommen von unter 300° siedenden Teilen und auch frei von Phenanthren erhalten werden, wie sich durch Prüfen mit Pikrinsäure ergab. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff erstarrte unter 0° und schmolz etwa bei dieser Temperatur. Sein spezifisches Gewicht bei 10,2° betrug 1,067. Die Analyse beweist, daß er die Zusammensetzung eines Tetrahydrürs hat.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄	Gefunden
C	92,31	92,29
H	7,69	7,73

56.

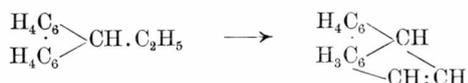
Über die Bildung von Phenanthren aus Fluoren.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37. 1145. 1146 [1904].)

Werner und Grob haben in dem Ferienheft der „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“ (S. 2887 [1904]) die interessante Umwandlung von Benzoylphenylfluoren in Diphenylphenanthren beschrieben. Es veranlaßt mich dies, über eine schon vor einiger Zeit beobachtete Bildung von *Phenanthren* aus *Methyl-* und *Äthylfluoren* zu berichten.

Unter den wenigen Teerbestandteilen, welche bisher nicht synthetisch erhalten wurden, befindet sich das *Fluoranthren* (*Idryl*). Ich habe nun auf Grund der von Fittig aufgestellten

Konstitutionsformel versucht, es durch pyrogene Reaktion aus 9-Äthylfluoren darzustellen:

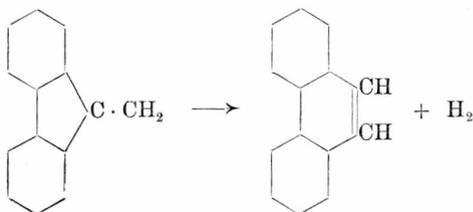


Beim Durchleiten des Äthylfluorens durch eine ganz schwach rotglühende Röhre wurde aber als Hauptprodukt Phenanthren erhalten, und zwar in einer für pyrogene Reaktionen sehr guten Ausbeute. Der Versuch wurde in einer Glasröhre ausgeführt, in der sich etwas Kohle absetzte. 12 g Äthylfluoren lieferten 10,5 g Destillat, welches bei ungefähr 80° schmolz. Beim Fraktionieren ging der größte Teil desselben bei 310—340° über, und in dem Kölbchen blieb ein stark gefärbter Rückstand, welcher bei 360° noch nicht destillierte. Aus dem übergegangenen Anteil ließen sich mit Hilfe der Pikrinsäureverbindung 3 g reines Phenanthren isolieren. Die Mutterlaugen enthielten neben Phenanthren noch *Fluoren*, und zwar, nach dem daraus gewonnenen Fluorenon berechnet, 0,8 g. Diese Fluorenmenge dürfte aber zum Teil in dem Äthylfluoren vorhanden gewesen sein, da sich dieses sehr schwer von ersterem vollkommen trennen läßt.

Das erhaltene Phenanthren schmolz bei 99° und sein Pikrat bei 145°. Letzteres gab bei der Analyse 55,95 und 56,12% Pikrinsäure (Theorie 56,2%). Mit Chromsäure und Eisessig wurde reines Phenanthrenchinon erhalten.

Derselbe Versuch wurde dann mit 9-Methylfluoren ausgeführt, und auch dieses wurde beim Durchleiten durch eine schwach rotglühende Röhre der Hauptmenge nach in Phenanthren verwandelt.

In beiden Fällen wird also, wie bei der Beobachtung von Werner und Grob, der Fünfring aufgespalten, und es erfolgt dann die Bildung eines Sechsrings:



Gleichzeitiges Auftreten von Fluoranthren ließ sich nicht nachweisen. Es wurde deshalb, um so vielleicht zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs zu gelangen, Äthylfluoren mit Bleioxyd erhitzt; bei 300—310° trat Reaktion ein und verflüchtigten sich Wasserdämpfe. Diese Masse wurde mit Chloroform ausgezogen und das in Lösung gegangene destilliert. Das Destillat lieferte ein bei 156° schmelzendes, sehr beständiges und in Alkohol schwer lösliches Pikrat; der daraus in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff schmolz bei 99—100°. Die Analyse des Pikrats zeigte, daß der Kohlenwasserstoff wie das Fluoranthren 15 Atome Kohlenstoff enthält, doch entsprechen die Schmelzpunkte weder dem Fluoranthren noch dem Goldschmiedtschen Idryldihydrür.

Vielleicht ist der aus Äthylfluoren durch Bleioxyd erhaltene Kohlenwasserstoff ein 9-Methylphenanthren. Eine eingehendere Untersuchung, welche ich in Angriff nehmen will, wird wohl diese Frage lösen.

v.

Pyren, Picen und Chrysen.

57.

Über Pyren.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3. 742—746 [1870].)

Der Inhalt dieser vorläufigen Mitteilung findet sich im wesentlichen in der folgenden Annalenabhandlung 58 wiedergegeben.

58.

Über Pyren.

(Ann. Chem. 158. 285—299 [1871].)

Wie ich in Gemeinschaft mit Liebermann vor einiger Zeit mitteilte¹⁾, erhielten wir aus der Braunschweiger chemischen Fabrik in Braunschweig ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe, welches bei der Destillation des Steinkohlenteers bis auf Koks aus den zuletzt übergehenden Anteilen gewonnen war. Dasselbe hatte einen mittleren Schmelzpunkt von ungefähr 150°, eine intensivere gelbe Farbe, als dem rohen Anthracen eigentümlich ist, begann erst über 360° zu destillieren und ging der Hauptmenge nach bei einer höheren Temperatur als dem Siedepunkt des Anthracens entspricht über. Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff blieb ein hoch schmelzender Kohlenwasserstoff ungelöst, der sich durch dieses Lösungsmittel leicht

¹⁾ Dieses Buch, vorhergehende Abhandlung.

von den anderen Bestandteilen trennen ließ. Liebermann untersuchte denselben und konstatierte seine Identität mit dem von Laurent¹⁾ entdeckten und später von Galletly²⁾ schärfer charakterisierten Chrysen. Ich übernahm die Bearbeitung der in den Schwefelkohlenstoff übergegangenen Substanzen, die den größeren Teil des ursprünglichen Materials ausmachten. Nachdem eine Reihe von Versuchen, die dahin zielten, durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln und durch Destillation reine Körper zu gewinnen, erfolglos geblieben waren, gelang es durch Benutzen der Beobachtung, daß ein Teil des Gemenges mit Pikrinsäure eine gut krystallisierende Verbindung liefert, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{10}$ zu isolieren.

In einer kurzen Abhandlung³⁾, welche die ersten Resultate dieser Untersuchung enthält, habe ich demselben den von Laurent einem Begleiter des Chrysens gegebenen Namen Pyren beigelegt. Ich ziehe es vor, diese Bezeichnung und keine neue zu wählen, da der von Laurent beschriebene Körper¹⁾ nach der Art der Gewinnung und nach den angegebenen Eigenschaften zweifellos als ein Gemenge zu betrachten ist, dessen wesentlichsten Bestandteil der von mir in reinem Zustand isolierte Kohlenwasserstoff ausmacht. Durch die Anwendung dieses Namens verschwindet aus der chemischen Literatur eine in jeder Beziehung unsicher erforschte Verbindung und ihre Stelle wird von einer genau charakterisierten eingenommen, während die ursprüngliche Zusammengehörigkeit der Bezeichnungen Chrysen und Pyren erhalten bleibt. Daß Laurent für das Pyren zur Formel $C_{15}H_{12}$ gelangte, während ich dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{10}$ diesen Namen beilege, kann keinen Einwand bieten, da Laurents Analysen wertlos sind. Sie ergeben bei Berücksichtigung des richtigen Atomgewichts des Kohlenstoffs für dieses Element und Wasserstoff zusammen nur 98^o/_o.

Ich habe das Pyren nicht so ausführlich untersuchen können, wie ich es beabsichtigte, weil die Ausbeute an reiner

¹⁾ Ann. de Chim. **66**. 136 [1837].

²⁾ Jahresber. f. Chem. **1864**. 532.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**. 742 [1870].

Substanz eine sehr geringe ist. Die im folgenden mitgeteilten Angaben werden aber wohl genügen, um diesen Kohlenwasserstoff als ein bestimmtes chemisches Individuum zu charakterisieren und ihm mit einiger Wahrscheinlichkeit seine Stellung im chemischen System anzuweisen.

Darstellung des Pyrens. — Aus der oben erwähnten, vom Chrysen abfiltrierten Lösung der Kohlenwasserstoffe in Schwefelkohlenstoff wurde der letztere durch Destillation entfernt und als Rückstand eine braune feste Masse erhalten, der nur wenig ölige Substanzen beigemischt waren. Dieselbe löst sich ziemlich leicht in heißem, viel weniger in kaltem Alkohol und sehr reichlich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Eine Reihe von Krystallisationen lieferten Kohlenwasserstoffe von unter 100° bis über 200° Schmelzpunkt. Durch Pikrinsäure entstand sowohl in der heiß wie in der kalt gesättigten alkoholischen Lösung ein roter Niederschlag. Ursprünglich stellte ich die zum Isolieren des Pyrens benutzte Pikrinsäureverbindung durch Zusammenschütten heiß gesättigter alkoholischer Lösungen beider Bestandteile dar. Die nach dem Erkalten erhaltene Krystallmasse wurde so oft aus Alkohol umkrystallisiert, bis den roten Nadeln der Pyren-Pikrinsäure keine Krystalle von Kohlenwasserstoffen, die sich in einer Lösung von überschüssigem 95 prozentigem Alkohol nicht mit Pikrinsäure verbinden, mehr beigemischt waren und bis der aus einer Probe ausgeschiedene Kohlenwasserstoff bei fortgesetztem Krystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Bei späteren Versuchen ergab es sich aber als zweckmäßiger, kalte gesättigte Lösungen von Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure zusammenzuschütten. Es werden bei diesem Verfahren zwar sehr große Mengen von Alkohol erfordert, aber die Pikrinsäureverbindung wird sofort fast rein erhalten. Ich blieb daher bei dieser im folgenden genauer beschriebenen Darstellungsweise stehen.

Durch Erwärmen der von Schwefelkohlenstoff befreiten Kohlenwasserstoffe mit Alkohol, Abkühlen und Filtrieren werden kalt gesättigten Lösungen dargestellt und diesen dann so eine heiße oder kalte alkoholische Pikrinsäurelösung zugefügt, als sich der entstehende rote krystallinische Niederschlag noch vermehrt. Derselbe wird abfiltriert, gut mit Alkohol ausgewaschen und durch Erwärmen mit Ammoniak

zersetzt. Den ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff befreit man durch Waschen mit Wasser vom pikrinsauren Ammoniak und krystallisiert ihn aus Alkohol um, bis er bei 140—142° schmilzt. Da die alkoholischen Lösungen, aus denen die Pikrinsäureverbindung gefällt wurde, nicht gleich zusammengesetzt waren, so wurde bei den verschiedenen Versuchen das Pyren nicht gleich leicht vollkommen rein erhalten. Bei den meisten genügten wenige Krystallisationen aus Alkohol, bei einigen war aber eine nochmalige Überführung in die Pikrinsäureverbindung nötig. Zur Darstellung der Derivate ist Pyren, welches nach obiger Methode gewonnen ist und bei ungefähr 130° schmilzt, hinreichend rein; auch wurde selbst bei noch niedrigerem Schmelzpunkt keine Differenz in den Analysen erhalten.

Zusammensetzung des Pyrens. — Die Analysen des Pyrens führen zur Formel $C_{16}H_{10}$, welche durch die Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung und der unten beschriebenen Derivate bestätigt wird.

0,2530 g gaben 0,8795 CO_2 und 0,1164 H_2O . 0,2120 g gaben 0,7351 CO_2 und 0,0984 H_2O . 0,2110 g gaben 0,7316 CO_2 und 0,0960 H_2O . 0,2014 g gaben 0,7025 CO_2 und 0,0891 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_{10}$	Gefunden				
C	95,05	94,81	94,57	94,58	95,13	
H	4,95	5,11	5,14	5,05	4,92	

Eigenschaften des Pyrens. — Beim Erkalten einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung krystallisiert das Pyren in Blättchen, die große Ähnlichkeit mit dem unter gleichen Umständen erhaltenen Anthracen haben. Wie diesem haftet ihnen häufig eine gelbliche Färbung sehr energisch an. Diese läßt sich durch Bleichen einer Lösung des Pyrens in Benzol durch Sonnenlicht und nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol entfernen. Aus Benzol und Äther oder beim langsamen Krystallisieren aus Alkohol wird das Pyren wie das Anthracen in ziemlich großen rhombischen Tafeln erhalten. Es schmilzt bei 142°, läßt sich nur schwierig sublimieren, wobei es kleine Tafeln, die sich zuweilen spießförmig aneinander gruppieren, bildet. Bei einer wesentlich höheren Temperatur wie 360° destilliert es unverändert. In kaltem Alkohol löst sich das reine Pyren wenig; mit anderen leichter löslichen Kohlenwasserstoffen gemengt, wird es in größerer Menge von Alkohol

aufgenommen. Heißer Alkohol löst es ziemlich reichlich, und Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff sehr leicht. Sehr charakteristisch ist für das Pyren seine Pikrinsäureverbindung, durch welche es sich von allen auf ihr Verhalten gegen Pikrinsäure untersuchten Kohlenwasserstoffen unterscheidet. Nach Berthelots¹⁾ Versuchen lieferte bisher beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen von Kohlenwasserstoffen und Pikrinsäure nur das Naphtalin eine Fällung, während die der Naphtalinpikrinsäure entsprechenden Derivate anderer Kohlenwasserstoffe sich in alkoholischer Lösung entweder gar nicht bilden oder nur aus heiß gesättigtem Alkohol sich beim Erkalten ausscheiden. Der Naphtalinpikrinsäure stellt sich nun die Pyrenpikrinsäure an die Seite. Während aber erstere eine gelbe Farbe besitzt, besteht letztere aus roten Nadeln. Von der orangeroten Acenaphtenpikrinsäure, mit welcher sie einige Ähnlichkeit hat, unterscheidet sie sich erstens durch die viel geringere Löslichkeit in Alkohol und zweitens wesentlich durch die Farbe.

In Bezug auf das Verhalten schließt sich das Pyren im allgemeinen dem Anthracen und Naphtalin an. Es ist mir bisher nicht gelungen, durch Oxydation aus demselben eine Säure zu erhalten. Bei Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure bilden sich nur Nitroderivate, durch Chromsäure dagegen entsteht ein Chinon. Jodwasserstoff verwandelt das Pyren in den Anthracenhydrüren entsprechende Hydroverbindungen.

Brom bildet die unten beschriebenen Derivate. Durch Schwefelsäure wird das Pyren beim Erwärmen leicht in Sulfosäuren verwandelt. Bei den geringen Mengen, die ich bisher in Arbeit nehmen konnte, gelang es mir nicht, reine Verbindungen zu erhalten. Die Analysen des Barytsalzes stehen in der Mitte zwischen den für die Mono- und die Bisulfosäuren berechneten Zahlen.

Pyrenpikrinsäure, $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, entsteht, wie oben angegeben, durch Vermischen der alkoholischen Lösungen beider Bestandteile, oder durch Auflösen der berechneten Mengen von Pyren und Pikrinsäure in siedendem Alkohol. Aus heißem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in langen, glänzenden roten Nadeln aus. In derselben Form wird sie

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1867, 604.

aus Äther, Benzol und anderen Lösungsmitteln erhalten. Sie löst sich sehr wenig in kaltem Alkohol, leichter in heißem und ist in Äther und Schwefelkohlenstoff ziemlich reichlich und in Benzol sehr leicht löslich. In Bezug auf Beständigkeit verhält sie sich wie die entsprechende Naphtalinverbindung; sie kann mit einem stark wasserhaltigen Alkohol gekocht werden, ohne sich zu verändern. Heißes Wasser dagegen zerlegt sie langsam und Alkalien oder Ammoniak rasch in ihre beiden Bestandteile.

Die Analyse führt zu obiger Formel.

0,2071 g gaben 0,4631 CO₂ und 0,0634 H₂O.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₃ O ₇ N ₃	Gefunden
C	61,25	60,98
H	3,04	3,39

Zu derselben Zusammensetzung gelangt man auch durch Zerlegen der Pyrenpikrinsäure mittels Ammoniak und Wägen des ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs und des durch Eindampfen des Filtrates erhaltenen pikrinsauren Ammoniaks.

1,0770 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,5025 Pyren und 0,6150 pikrinsaures Ammoniak. 0,6386 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,3017 Pyren und 0,3652 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₃ O ₇ N ₃	Gefunden
C ₁₆ H ₁₀	46,88	46,56 47,04
C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	53,12	53,14 53,25

Die Pikrinsäureverbindung liefert also eine Bestätigung für die aus der Analyse des Pyrens hergeleitete Formel und stimmt mit den entsprechenden Derivaten aller anderen Kohlenwasserstoffe darin überein, daß sie aus gleichen Molekülen beider Bestandteile gebildet ist. Daß die von Limpricht¹⁾ beschriebene, von dieser Regel abweichende Verbindung des Anthracens als ein Gemenge anzusehen ist, hat schon Fritzsche ausgesprochen, und ich schließe mich dieser Ansicht vollkommen an, da ich ebenfalls das Auftreten zweier verschiedenen Anthracenpikrinsäuren nicht beobachten konnte.

Nitroderivate des Pyrens.

Pyren wird durch Salpetersäure außerordentlich leicht nitriert; schon eine Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., die mit

¹⁾ Ann. Chem. 13. 309 [1866].

ihrem vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, verwandelt beim Kochen dasselbe in Nitropyren. Durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure werden Binitropyren und Tetranitropyren gebildet. Das Auftreten einer Säure ließ sich weder beim Behandeln mit verdünnter noch mit konzentrierter Salpetersäure nachweisen.

Nitropyren, $C_{16}H_9(NO_2)$. — Pyren wird mit einem aus ungefähr gleichen Volumen Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und Wasser bestehenden Gemisch 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es färbt sich dabei rötlich und schmilzt zu einer Masse, die beim Erkalten erstarrt. Dieselbe wird mit Wasser ausgewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln, bei langsamem Krystallisieren zuweilen dicke gelbe Säulen des Nitropyrens aus. Es schmilzt wie der Kohlenwasserstoff bei $140-142^\circ$, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, so daß sich nur kleine Mengen unverändert sublimieren lassen. In kaltem Alkohol löst es sich wenig, etwas reichlicher in heißem und leicht in Äther und Benzol.

0,2280 g gaben 0,6527 CO_2 und 0,0827 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_9O_2N$	Gefunden
C	77,74	78,07
H	3,64	4,03

Binitropyren, $C_{16}H_8(NO_2)_2$, wird durch Kochen von Pyren mit Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. erhalten. Es bildet sich nach kurzer Zeit eine in der Wärme geschmolzene dunkle Masse, die sich bei einem großen Überschuß von Salpetersäure zum Teil löst. Sie wird mit Wasser gewaschen und mit Alkohol, in dem sie fast unlöslich ist, heiß extrahiert, um etwas beigemengtes Nitropyren zu entfernen, und dann aus siedendem Eisessig krystallisiert. Beim Erkalten erhält man sie als feine gelbe Nadeln.

0,2316 g gaben 0,5580 CO_2 und 0,0627 H_2O . 0,2569 g gaben 0,6168 CO_2 und 0,0753 H_2O . 0,3005 g gaben 23 ccm N bei 10° und 768 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_8O_4N_2$	Gefunden	
C	65,75	65,70	65,48
H	2,74	3,00	2,93
N	9,59	9,89	—

Beim Erwärmen geht die gelbe Farbe des Binitropyrens bei ungefähr 150° in eine braune über und höher erhitzt zersetzt es sich zum Teil, so daß sich ein Schmelzpunkt nicht sicher beobachten ließ. Binitropyren löst sich wenig in Alkohol, Äther und Benzol, reichlicher in Eisessig. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure von 1,5 spez. Gewicht wird es in Tetranitropyren verwandelt.

Tetranitropyren, $C_{16}H_6(NO_2)_4$. — Die durch längeres Kochen von Binitropyren mit konzentrierter Salpetersäure erhaltene feste Substanz wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig krystallisiert. Es bildet glänzende gelbe Blättchen oder breite Nadeln, löst sich kaum in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und kaltem Eisessig, etwas mehr, doch immerhin wenig, in siedendem Eisessig. Etwas über 300° schmilzt es und läßt sich nur schwierig unzersetzt sublimieren.

0,1650 g gaben 0,3007 CO_2 und 0,0260 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_6O_8N_4$	Gefunden
C	50,26	49,76
H	1,57	1,75

Bromderivate.

Brom wirkt auf Pyren ähnlich wie auf Anthracen. In Dampfform verwandelt es den gepulverten Kohlenwasserstoff in Dibrompyrenbibromid, so daß gleichzeitig Substitution und Addition stattfindet. Auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Pyren wirkt es nur substituierend und bildet im Überschuß angewendet Tribrompyren.

Bibrompyrenbibromid, $C_{16}H_8Br_2, Br_2$. — Fein gepulvertes Pyren wird in dünner Schicht mit einem Schälchen, in dem sich das Brom befindet, unter einer Glasglocke einen Tag stehen gelassen. Man muß so viel Brom anwenden, daß nach Verlauf dieser Zeit noch ein Überschuß unabsorbiert vorhanden ist. Diesen läßt man an der Luft sich verflüchtigen und krystallisiert das erhaltene Produkt aus siedendem Nitrobenzol. Es scheiden sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte Nadeln aus, welche sich in Nitrobenzol und Anilin ziemlich reichlich lösen, in Alkohol, Äther und Benzol aber fast unlöslich sind.

0,2640 g gaben 0,3645 CO₂ und 0,0408 H₂O. 0,2400 g gaben 0,3445 AgBr.

	Berechnet für C ₁₆ H ₈ Br ₄	Gefunden
C	36,92	37,65
H	1,54	1,71
Br	61,54	61,08

Tribrompyren, C₁₆H₇Br₃. — Läßt man Brom zu einer Auflösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff tropfen, so verschwindet es rasch, während Bromwasserstoff entweicht und ein fester Körper sich ausscheidet. Man fügt so lange Brom zu, bis der Schwefelkohlenstoff deutlich durch dasselbe gefärbt ist und diese Färbung beim Schütteln nicht mehr verschwindet.

Der gebildete Körper wird abfiltriert, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und in siedendem Nitrobenzol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln aus, welche man durch Äther von anhängendem Nitrobenzol befreit.

0,2621 g gaben 0,4180 CO₂ und 0,0440 H₂O. 0,2039 g gaben 0,2596 AgBr.

	Berechnet für C ₁₆ H ₇ Br ₃	Gefunden
C	43,74	43,51
H	1,59	1,87
Br	54,67	54,19

Das Tribrompyren ist in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, löst sich wenig in siedendem Benzol und leicht in heißem Nitrobenzol und Anilin. Beim Erhitzen lassen sich nur schwierig kleine Mengen unverändert überdestillieren, während der größte Teil sich zersetzt.

Pyrenchinon, C₁₆H₈(O₂)'.

Pyrenchinon bildet sich bei Einwirkung von Chromsäure auf Pyren. Diese Oxydation erfolgt viel schwieriger wie bei Anthracen. Während letzteres, wie Liebermann und ich fanden, in Eisessig gelöst bei gelindem Erwärmen mit Kaliumbichromat schon in Anthrachinon verwandelt wird, verändert sich das Pyren selbst bei lange fortgesetztem Kochen unter diesen Umständen nicht. Freie Chromsäure in viel Eisessig gelöst wirkt nur schwierig. Trägt man aber die Chromsäure in fester Form in eine heiße Lösung von Pyren in Eisessig,

so tritt sofort Reaktion ein, die bei einigen Grammen Substanz und raschem Zufügen der Chromsäure sehr heftig wird. Man muß daher ein geräumiges Gefäß anwenden und das Eintragen der Chromsäure so regulieren, daß kein zu heftiges Aufschäumen hervorgebracht wird. Der größte Teil des gebildeten Pyrenchinons scheidet sich während der Reaktion aus und durch Wasserzusatz fällt man das noch in Lösung befindliche. Das erhaltene rote Pulver wird mit Wasser gewaschen, und aus Eisessig umkrystallisiert.

0,2083 g gaben 0,6324 CO₂ und 0,0724 H₂O. 0,2119 g gaben 0,6473 CO₂ und 0,0726 H₂O. 0,2270 g gaben 0,6904 CO₂ und 0,0839 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₈ O ₂	Gefunden		
C	82,76	82,80	83,28	83,04
H	3,45	3,88	3,86	4,10

Das Pyrenchinon wird aus Eisessig in Nadeln oder Säulen erhalten, die je nach der Dicke der Krystalle eine hell- oder dunkelrote Farbe besitzen. Aus essigsaurer Lösung durch Wasser gefällt scheidet es sich als ziegelroter Niederschlag aus. Es löst sich sehr wenig in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heißer Essigsäure und sehr leicht in Nitrobenzol. Beim Erhitzen sublimiert es in roten Nadeln, doch zersetzt sich dabei ein großer Teil. Von dem sehr ähnlichen Chrysochinon Liebermanns läßt es sich durch das Verhalten gegen Schwefelsäure unterscheiden. Es löst sich in derselben in der Kälte mit brauner Farbe, während für das Chrysochinon nach Liebermann eine intensiv blaue Farbe der Lösung charakteristisch ist.

In Bezug auf Verhalten ist es dem Anthrachinon an die Seite zu stellen. Durch glühenden Zinkstaub wird es zu Pyren reduziert. Beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge geht es mit roter Farbe in Lösung und scheidet sich aus derselben beim Stehen an der Luft wieder aus.

Pyrenhydrüre.

In Bezug auf die Leichtigkeit der Wasserstoffaufnahme steht das Pyren in der Mitte zwischen Naphtalin und Anthracen. Natriumamalgam reduziert beim Erwärmen in Alkohol gelöstes Pyren nicht. Selbst nach lange fortgesetzter Ein-

wirkung hatte sich das Pyren nicht verändert, wie aus den Eigenschaften hervorging und außerdem durch die Analyse bestätigt wurde. Jodwasserstoffsäure verwandelt dagegen das Pyren in Pyrenhydrüre. Bei diesen Versuchen wurde wässrige Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt in großem Überschuß angewandt und auf 1 Gewichtstl. Kohlenwasserstoff etwa $\frac{1}{2}$ Tl. amorphen Phosphors zugefügt. Bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° verschwand ein Teil des Phosphors und das Pyren war teilweise reduziert. Die gebildeten Körper ließen sich aber weder voneinander trennen, noch frei von Pyren erhalten. Beim Erhitzen auf 200° während 8—10 Stunden war kein Pyren den Hydrüren mehr beigemischt. Auch in diesem Falle entstanden verschiedene Reduktionsprodukte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich ein in Säulen oder Nadeln krystallisierender Kohlenwasserstoff isolieren, dessen Analyse zur Zusammensetzung des *Pyrenhexahydrürs*, $C_{16}H_{16}$, führt.

0,2002 g gaben 0,6746 CO_2 und 0,1441 H_2O . 0,2213 g gaben 0,7432 CO_2 und 0,1603 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_{16}$	Gefunden	
C	92,3	91,9	91,6
H	7,7	8,0	8,1

Dasselbe löst sich sehr leicht in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol und schmilzt bei 127°.

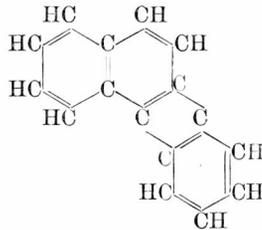
Vom Pyren unterscheidet es sich wesentlich dadurch, daß eine alkoholische Lösung mit Pikrinsäure versetzt keine Verbindung beider Körper liefert. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre verwandelt sich das Pyrenhexahydrür wieder in Pyren. Daß gleichzeitig noch wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe entstehen, beweist folgende Analyse eines aus der Mutterlauge des vorigen erhaltenen, bei 70—80 schmelzenden Körpers.

0,1997 g gaben 0,6670 CO_2 und 0,1530 H_2O , entsprechend 91,08% C und 8,51% H.

Konstitution des Pyrens.

Die angeführten Tatsachen werden wohl die Ansicht rechtfertigen, daß die Struktur des Pyrens eine ähnliche ist, wie die von Naphtalin und Anthracen. Das Verhalten gegen Chrom-

säure und verdünnte Salpetersäure spricht in erster Linie dafür, daß in dem Pyren keine Seitenketten vorkommen, sondern daß es aus geschlossenen Systemen von Kohlenstoffatomen besteht. Ich glaube daher, die schon in meiner ersten Publikation ausgesprochene Vermutung, daß das Pyren als Phenylennaphthalin, $C_{10}H_6(C_6H_4)$, anzusehen ist, als wahrscheinlich beibehalten zu dürfen. Es würde dann demselben folgende oder eine ähnliche Formel zukommen, welche die Analogie mit Naphtalin, Anthracen und Chrysen deutlich zur Anschauung bringt.



Daß das Pyren verschieden von dem isomeren Diacetylphenyl, $C_6H_5.C:C.C:C.C_6H_5$, von Glaser¹⁾ ist, geht auf das bestimmteste aus einem Vergleich der Eigenschaften derselben hervor. Diese beiden Verbindungen zeigen, wie dies schon Glaser für das Diacetylphenyl hervorhob, von allen bekannten Kohlenwasserstoffen den relativ größten Kohlenstoffgehalt.

Königsberg i. Pr., 1. April 1871.

59.

Über Chrysochinon.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7. 782—785 [1874].)

Im vergangenen Jahre teilte ich mit²⁾, daß das Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk eine ähnliche Zersetzung erleidet wie Phenanthrachinon, und daß die Analyse des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs zur Formel $C_{16}H_{12}$ führt. An-

¹⁾ Ann. Chem. 155. 159 [1871]

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 63 [1873]. Dieses Buch, Abhandl. 35. S. 328.

fangs durch Mangel an Material, dann durch verschiedene Umstände verhindert, habe ich die Untersuchung noch nicht zum Abschluß bringen können, und es wird dazu noch einige Zeit erforderlich sein, da die Arbeit eine mühsame geworden ist. Gegen meinen Wunsch sehe ich mich vorher zu einer zweiten Notiz über obigen Kohlenwasserstoff veranlaßt, da sonst infolge der Abhandlung von Ernst Schmidt¹⁾ über Anthracen und Chrysen es leicht den Anschein haben könnte, daß ich auf die weitere Untersuchung desselben verzichte.

Bei meinen Versuchen, Chrysochinon durch Erhitzen mit Natronkalk in einen Kohlenwasserstoff zu verwandeln, war die Schwierigkeit zu überwinden, daß neben dem Hauptprodukt, dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$, noch ein höher schmelzender (ungefähr bei $200-204^{\circ}$) auftrat, der die Reindarstellung des ersteren erschwerte und die Vermutung nahe legte, daß der bisher als Chrysen beschriebene Kohlenwasserstoff aus zwei isomeren oder in betreff der Zusammensetzung nahe stehenden Bestandteilen gebildet werde. Ich habe bisher aber auch bei sorgfältigst gereinigtem Chrysen vom Schmelzpunkte $248-250^{\circ}$ beide Kohlenwasserstoffe erhalten, was mehr dafür spricht, daß der hochsiedende Kohlenwasserstoff ein Nebenprodukt ist. Doch muß ich die Frage noch offen lassen, da ich die Formel noch nicht endgültig feststellen konnte; sie stimmt besser auf $C_{17}H_{12}$ als auf $C_{16}H_{12}$. Die Pikrinsäureverbindung ist schwer rein zu erhalten und enthielt stets 2 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff. Die Vermutung, daß der hohe Schmelzpunkt von einer Beimengung von Chrysen herrühre, welches sich aus Chrysochinon zurückgebildet habe, hat sich nicht bestätigt. Es gelang mir niemals, Chrysen zu isolieren oder es mit Hilfe des Chinons nachzuweisen.

Ich habe zu den Versuchen Chrysochinon benutzt, welches durch Überführung in Chrysohydrochinon oder in die Verbindung mit schwefligsaurem Natron vollständig von Chrysen befreit war.

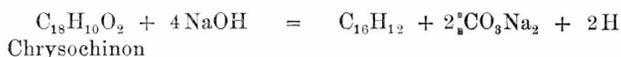
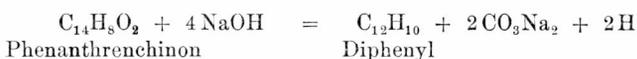
Das Hauptprodukt bestand, wie erwähnt, aus dem Kohlenwasserstoff, dessen Analyse zu Formel $C_{16}H_{12}$ führt. Derselbe schmilzt bei $104-105^{\circ}$, löst sich leicht in siedendem, etwas

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 55 [1873].

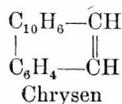
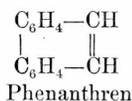
weniger, doch ziemlich reichlich in kaltem Alkohol und sehr leicht in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Daß obige Formel nicht nur der procentischen Zusammensetzung entspricht, sondern in der Tat die richtige Molekulargröße ausdrückt, habe ich durch Dampfdruckbestimmungen im Schwefeldampf festgestellt. Dieselbe verlangt die Dichte 7,07, während die Beobachtungen 7,26 und 7,35 ergeben, also etwas zu hoch, wie es ausnahmslos bei meinen Dampfdruckbestimmungen organischer Körper im Schwefeldampf der Fall war.

Es verläuft also die Reaktion beim Chrysochinon wie beim Phenanthrenchinon:



Versuche, die Konstitution des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ zu ermitteln, haben bisher noch nicht das gewünschte Resultat erreicht; ich verschiebe deshalb die Mitteilung derselben, bis sie gründlicher durchgearbeitet sind. Ich verzichte auch vorläufig darauf, demselben einen Namen zu geben, da sich hoffentlich ein Name aus der Konstitution herleiten läßt. Vielleicht bestätigt sich die Vermutung, daß er als Phenylnaphtalin zu betrachten ist. In diesem Falle würde dem Chrysen wohl eine dem Phenanthren analoge Konstitution zukommen, indem es sich von dem Phenylnaphtalin so herleitet, wie dieses vom Diphenyl.



Die Vermutung findet eine Stütze in dem Verhalten der Chinone. Das Chrysochinon entspricht vollständig dem Phenanthrenchinon und nicht dem Anthrachinon.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es farblose, in Wasser lösliche Verbindungen. Die Bildung erfolgt nicht ganz so leicht, wie beim Phenanthrenchinon. Behandelt man getrocknetes Chrysochinon mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron, so löst es sich nur äußerst schwierig, übergießt man es aber vorher mit Alkohol, so geht es vollständig bei

gelindem Erwärmen in Lösung. Die aus der konzentrierten Lösung sich ausscheidenden Krystalle werden beim Auswaschen mit Wasser in der Art zersetzt, daß wieder Chrysochinon frei wird. In einer Lösung, die saures schwefligsaures Salz im Überschuß enthält, sind sie beständig. Vermutlich haben sie, analog der Phenanthrenchinonverbindung sowie der Thiochronsäure, die Zusammensetzung $C_{18}H_{10} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_3 \text{Na} \end{matrix}$. Stärkere Säuren fällen das Chrysochinon in Form mikroskopischer gelbroter Nadeln. Wie beim Phenanthrenchinon eignet sich diese Verbindung sehr gut zum Trennen des Chrysochinons von unverändertem Chrysen. Ihre Anwendung ist hierzu viel geeigneter als die Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge, die ich anfangs benutzte, ehe ich fand, daß ein Zusatz von Alkohol obige Verbindung leicht darstellbar macht. Das Anthrachinon wird auch bei Gegenwart von Alkohol nicht durch saure schweflige Salze gelöst.

Die Analogie mit Phenanthrenchinon zeigt sich ferner in Bezug auf das Verhalten gegen schweflige Säure. Das Chrysochinon wird durch dieselbe zu farblosen Nadeln von Chrysohydrochinon reduziert, wenn man es mit wässriger schwefliger Säure auf 100° erhitzt. Alkoholische schweflige Säure bewirkt die Umwandlung schon in der Kälte, aber dann weniger leicht. Anthrachinon wird selbst beim Erhitzen über 200° durch dieses Reagens nicht verändert.

Von wässrigem Ammoniak wird Chrysochinon beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohr auf 180° angegriffen und in stickstoffhaltige Körper verwandelt. Es verhält sich auch in dieser Beziehung wie Phenanthrenchinon, welches, wie ich aus einer angefangenen Untersuchung mitteile, durch wässriges und alkoholisches Ammoniak in stickstoffhaltige Derivate übergeführt wird. Bisher habe ich zwei der letzteren rein isoliert, die Analysen führen zu den Formeln



Anthrachinon zeigt auch in dieser Beziehung seine große Beständigkeit.

Nach diesen Beobachtungen ist es wohl zweifellos, daß Chrysochinon mit dem Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon

threnchinon¹⁾ in eine Klasse von Verbindungen gehört. Vom Anthrachinon dagegen wird es mir infolge des Studiums obiger Chinone immer wahrscheinlicher, daß es nicht in so naher Beziehung zu denselben steht und daß dasselbe, entsprechend der von Zincke ausgesprochenen und später von Fittig vertretenen Ansicht, als Doppelketon zu betrachten sei. In betreff der übrigen Chinone scheint mir dagegen die Formel, der ich in meiner Arbeit über die Chinongruppe den Vorzug gab, immer noch diejenige zu sein, welche dem Verhalten am besten Rechnung trägt. Diese Anschauung wurde schon auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung sowohl von Wislicenus wie von mir gelegentlich einer Debatte über Chinone vertreten.

Universitätslaboratorium Königsberg i. Pr.

60.

Über eine Synthese des Chrysens

von C. Graebe und H. Bungener.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 1078—1079 [1879].)

Da das Chrysen seinem Verhalten nach mehr Ähnlichkeit mit dem Phenanthren als mit dem Anthracen hat und da ferner Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Phenyl-naphthalins liefert, so erschien uns folgende Chrysenformel als sehr wahrscheinlich:

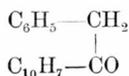


Nach derselben würde Chrysen zu einem der beiden theoretisch möglichen Phenyl-naphthaline in derselben Beziehung

¹⁾ Auch Pyrenchinon verbindet sich mit sauren schwefligsauren Salzen. Ich habe dieses Chinon wegen Mangel an Material noch nicht genauer in obiger Richtung untersuchen können.

stehen, wie Phenanthren zum Diphenyl. Diese Ansicht veranlaßte uns, die Synthese des Chrysens nach derselben Methode zu versuchen, welche die Überführung von Stilben und Dibenzyl in Phenanthren möglich gemacht hat.

Es kam nun in erster Linie darauf an, eine dem Stilben oder dem Dibenzyl analoge Verbindung darzustellen, welche sich von einem Benzol- und einem Naphtalinmolekül herleitet. Unter den verschiedenen Wegen, die sich zu diesem Zwecke ausdenken lassen, haben wir die Überführung der Phenylelessigsäure in Benzylnaphtylketon $C_6H_5CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ und Reduktion dieses Ketons zu einem Kohlenwasserstoff, $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ gewählt. In ein Gemenge gleicher Moleküle des Chlorids der Phenylelessigsäure und von Naphtalin wurde allmählich und so lange Aluminiumchlorid eingetragen, bis keine merkliche Reaktion mehr eintrat. Die Einwirkung war recht heftig und unter schwacher Erwärmung entstand schließlich eine zähe, schwarze, teerartige Masse. Dieselbe wurde mit Wasser behandelt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wurde mit einer großen Menge kalten Alkohols ausgezogen, wobei eine gefärbte, schmierige Masse ungelöst blieb. Das in Lösung Gegangene wurde durch Destillation und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es wurden so tafelförmige Krystalle erhalten, welche bei 57° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Äther lösen. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel



entsprachen.

Das so erhaltene Benzylnaphtylketon wurde mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei $150-160^\circ$ reduziert. Den Kohlenwasserstoff $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ haben wir noch nicht rein isoliert, da er noch mit sauerstoffhaltigen Körpern gemengt war. Das Gemisch der Reduktionsprodukte wurde direkt durch eine rotglühende Röhre geleitet. Aus dem erhaltenen Produkte schieden sich sofort feste Teile aus, die durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Krystallisieren aus Alkohol eine geringe Menge von Krystallen lieferten. Dieselben stimmen in ihren Eigen-

schaften vollkommen mit Chrysen überein. Sie sind in Alkohol und Benzol sehr schwer löslich und schmelzen etwa bei 245°. Mit Eisessig und Chromsäure oxydiert, lieferten sie ein gelblich rotes Chinon, welches sich mit der für Chrysochinon charakteristischen blauen Farbe in Schwefelsäure löst.

Nach dieser Synthese dürfen wir wohl obige Formel als unseren augenblicklichen Kenntnissen über Chrysen am besten entsprechend hinstellen. Weiter aufgelöst, läßt sie das Chrysen als aus 4 Benzolkernen bestehend erscheinen; doch weicht die Formel etwas von der ab, die früher Liebermann aufgestellt hat.

Der aus Chrysochinon entstehende Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ ist hiernach als Phenylnaphtalin aufzufassen. Wir werden versuchen, ihn direkt aus Naphtalin und Benzol zu erhalten.

Um noch weitere Beweise für die Analogie von Chrysen und Phenanthren zu finden, haben wir Chrysochinon mit wässriger alkoholischer Kalilauge behandelt und vorläufig konstatiert, daß sich hierbei ähnlich wie beim Phenanthrenchinon Säuren bilden.

61.

Über Picen

von C. Graebe und J. Walter.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14. 175—178 [1881].)

Im Anschluß an die Arbeit des Hrn. O. Burg¹⁾ über den von ihm aus dem Braunkohlenteer erhaltenen neuen Kohlenwasserstoff teilen wir einige Beobachtungen über denselben Körper mit.

Das zu unseren Versuchen benutzte Material stammt aus Kalifornien; wir verdanken es der Freundlichkeit des Hrn. O. Witt, der uns über seine Gewinnung folgendes mitteilt. Das erwähnte Produkt wird erhalten, wenn der bei der

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13. 1834 [1880].

Rektifikation des kalifornischen Petroleums in der Blase bleibende Rückstand bei starker Glut der trockenen Destillation unterworfen wird. Es könnte, wenn sich eine Verwendung für dasselbe finden würde, in großer Menge gewonnen werden.

Die so erhaltene Substanz ist krystallinisch, schmilzt nicht ganz gleichmäßig, aber im Durchschnitt etwa bei 250°. Sie besitzt eine grüngelbe Farbe. Die Krystallblättchen sind oft intensiv grün; das Pulver mehr gelblich. Beim Destillieren geht der größte Teil unverändert über und bildet nach dem Erstarren eine feste Masse von schwefelgelber Farbe. Durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und hochsiedendem Benzol und Krystallisation aus letzterem Lösungsmittel erhielten wir einen immer noch etwas gelblich gefärbten Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation ein dunkel orangerotes Chinon liefert. Nach den Analysen des Kohlenwasserstoffs und des Chinons waren wir anfangs zweifelhaft, ob die Formel $C_{21}H_{14}$ oder $C_{22}H_{14}$ zu wählen sei. Vor Mitteilung unserer Versuche wollten wir daher neue Derivate darstellen. Durch Hrn. Liebermann erfuhren wir, daß Hr. Burg mit einem ähnlichen Kohlenwasserstoff aus dem Braunkohlenteer beschäftigt sei.

Nachdem wir Kenntnis von seinen sorgfältigen und genauen Versuchen erhalten hatten, suchten wir vor allem der Frage der Identität des aus dem Petroleum erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit dem Picen von Hrn. Burg zu entscheiden. Nach sehr lange fortgesetzten Reinigungsversuchen erhielten wir auch unseren Kohlenwasserstoff farblos und vom Schmelzpunkt 330° bis 335°. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des daraus erhaltenen Oxydationsproduktes entsprechen vollkommen dem Picenchinon.

Besonders beweisend für die Identität ist die gut krystallisierende Bromverbindung. Hr. Burg war so freundlich, uns eine Probe seines Bibrompicens zu schicken. Wir haben bei beiden Proben den Schmelzpunkt 294—296° gefunden. Hr. Burg teilt uns brieflich mit, daß er 293—295° beobachtet hat. Krystallform und Löslichkeit stimmen vollkommen überein.

Es scheint uns daher keinem Zweifel zu unterliegen, daß der von uns aus dem oben erwähnten Petroleumrückstand erhaltene Körper mit dem Picen identisch ist.

Unser Rohmaterial enthält neben den Kohlenwasserstoffen indifferente, sehr beständige sauerstoffhaltige Körper. Selbst nach sehr häufig wiederholtem Krystallisieren und auch nach Destillieren über Zinkstaub wurde, solange der Kohlenwasserstoff gefärbt war, immer zuwenig Kohlenwasserstoff und Wasserstoff gefunden. Die Analysen ergaben für beide Elemente zusammen 98%, im Maximum 99,5%. Die Substanz war vollkommen stickstofffrei.

Es ist sehr möglich, daß unser Rohmaterial mit demjenigen übereinstimmt, welches Smith¹⁾ in seinem Bericht über Petroleum anführt. Er spricht daselbst von einem von Hrn. Henri Morton daraus isolierten Kohlenwasserstoff, Thallen, der den Analysen nach mit dem nicht ganz reinen Picen übereinstimmt. Da aber dies Thallen nicht hinreichend charakterisiert ist, so können wir die Frage nicht entscheiden, ob es sich um denselben Kohlenwasserstoff handelt, doch halten wir es für sehr wahrscheinlich.

Wir ziehen aber den Namen Picen vor, da er einer bestimmten chemischen Verbindung gegeben wurde.

Bei Dampflichtbestimmungen nach Victor Meyers Methode erhielten wir zuerst Werte, die für die Formel $C_{22}H_{14}$ etwas zu niedrig waren. Ein Teil der Substanz war aber immer verkohlt. Wir glaubten anfangs, daß dies noch durch beigemengte Verunreinigungen bedingt sei. Als wir später mit ganz reinem Material die Bestimmung in einem sehr weiten Glaszylinder wiederholten, war die Verkohlung viel bedeutender und die Gasmenge viel zu groß. Es war bei der hohen Temperatur die zur Bestimmung nötig ist, offenbar eine Verbrennung eingetreten. Wir wiederholten daher die Bestimmung nach vorherigem Füllen des Apparates mit Stickstoff. Jetzt trat keine Verkohlung ein und die Bestimmung konnte bei schwacher Rotglut ausgeführt werden, doch mußten Gefäße aus schwerschmelzbarem Glas gewählt werden, da Zylinder aus leicht schmelzbarem Glas im Bleibad zusammengereißt wurden.

Drei Dampflichtbestimmungen ergaben die Werte 9,75, 9,80 und 9,90, während der Formel $C_{22}H_{14}$ die Zahl 9,56 entspricht.

¹⁾ *Moniteur scient.* 1880. 85.

Der Freundlichkeit des Hrn. Crafts verdanken wir die Möglichkeit, den Siedepunkt des Picens zu bestimmen. Mit Hilfe des ausgezeichneten von Hrn. Crafts konstruierten Luftthermometers ergab sich, daß das Picen bei 518—520° siedet; also bei beginnender Rotglut. Es ist also das Picen der höchstschmelzende und höchstsiedende bisher bekannte Kohlenwasserstoff, dessen Formel festgestellt ist.

Nach dem Siedepunkte wie nach den Eigenschaften des Chinons, welches leicht veränderlich ist, gehört das Picen in die Reihe von Phenanthren und Chrysen. Dieselbe besteht demnach aus folgenden Kohlenwasserstoffen.

	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Benzol	80,5°		
Naphthalin	217,0°	136,5	18,5
Phenanthren	335,0°	118	17
Chrysen	436,0° (Crafts)	101	17
Picen	520,0°	84	—

Den Siedepunkt des Phenanthrens hatte der eine von uns früher bei Anwendung eines Quecksilberthermometers aus gewöhnlichem Glas zu 340° gefunden; es würde dies ungefähr 335° des Luftthermometers entsprechen. Hiermit stimmt auch eine von Hrn. Crafts mit seinem Luftthermometer gemachte Bestimmung ziemlich gut. Doch soll diese Bestimmung noch mit einer größeren und sorgfältigst gereinigten Menge Phenanthren wiederholt werden.

Nach den für die Siedepunkte gefundenen Werten scheint die Abnahme der Differenzen eine regelmäßige zu sein.

Für die Reihe Benzol, Diphenyl, Diphenylbenzol und Triphenylbenzol ist Hr. Crafts zu einem ähnlichen Resultat gelangt.

Genf, Universitätslaboratorium.

62.

Über Chrysen und Chrysofluoren.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. 952—955 [1894].)

Nachdem Möhlau und Berger¹⁾ im vergangenen Jahr das α -Phenylnaphtalin als flüssigen Körper erhalten hatten, war auch die Frage nach der Natur des von mir vor 20 Jahren aus dem Chrysochinon dargestellten Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{12}$ nicht mehr zweifelhaft; derselbe konnte nur noch dem β -Phenylnaphtalin entsprechen. Die Abweichungen in den Schmelzpunkten $104\text{--}105^\circ$, wie ich es beobachtet, während Zincke $101\text{--}102^\circ$ und Möhlau und Berger 102° angeben, sind nicht bedeutend. Daß Bamberger und Burgdorf denselben Kohlenwasserstoff beim Erhitzen des Chrysochinons mit Natronkalk nicht erhalten hatten, schien mir nicht dagegen zu sprechen, da bei derartigen Reaktionen häufig die Qualität des Natronkalks von Einfluß ist und da ich nicht nur bei der Analyse, sondern auch bei den Dampfdichtebestimmungen²⁾ mit der Formel $C_{16}H_{12}$ übereinstimmende Werte gefunden hatte. Ferner war auch J. Schmidt unabhängig von mir zu demselben Resultat gelangt. Ich hatte mir nach dem Erscheinen der Arbeit von Möhlau und Berger vorgenommen, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, aber vorher zu versuchen, die Konstitution des Chrysens vollkommen aufzuklären. Inzwischen haben Bamberger und Chattaway³⁾ gleichfalls aus Chrysochinon beim Destillieren mit Natronkalk unter vermindertem Druck β -Phenylnaphtalin erhalten und durch einen direkten Vergleich die Identität mit dem von Möhlau und Berger dargestellten kontrolliert. Bei einer Wiederholung meiner früheren Versuche konnte ich auch bei normalem Druck das Auftreten von β -Phenylnaphtalin von neuem konstatieren.

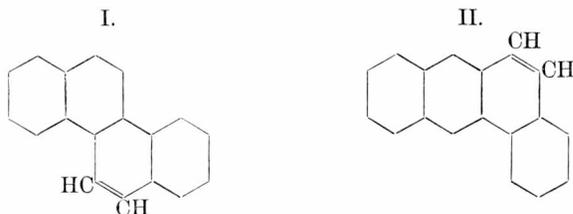
In Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Darier habe ich mir nun die Aufgabe gestellt, die synthetischen Ver-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 1198 [1893].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7. 782 [1874]. Dieses Buch, Abhandl. 59. S. 490.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 1748 [1893].

suche über Chrysen wieder aufzunehmen und, wenn möglich, mit Hilfe derselben die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs definitiv festzustellen. Wie Bamberger und Chattaway in ihrer letzten Publikation anführen, bleibt jetzt noch die Frage zu entscheiden, welche Stellung die beiden Kohlenstoffatome, welche die Ringbildung zwischen dem Naphtalin und dem Benzol bewirken, einnehmen und ist nur die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln zu treffen.



Wir haben nun zuerst versucht, das vom Chrysen sich herleitende Chrysofluoren, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2$, synthetisch darzustellen, um zu entscheiden, ob das Methylen eine α - oder β -Stellung des Naphtalins ersetzt, wodurch auch obige Frage über die Konstitution des Chrysens sich entscheiden läßt.

Isochrysofluoren (1,2 oder 1,8-Naphtylenphenylenmethan).

Um zu prüfen, ob das Methylen der α -Stellung entspricht, wurde α -Benzylnaphtalin durch eine glühende Röhre geleitet. Das erhaltene Produkt wurde fraktioniert destilliert und der bei 360—400° destillierende Anteil in die Pikrinsäureverbindung übergeführt. Diese, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und durch Ammoniak zersetzt, lieferte einen bei 76° schmelzenden Kohlenwasserstoff, welcher in kaltem Alkohol wenig und leicht in heißem löslich ist und in Blüten krystallisiert.

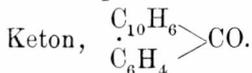
Die Analyse entspricht der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$	Gefunden
C	94,40	94,18
H	5,60	5,58

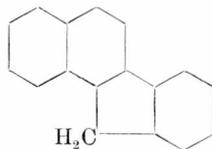
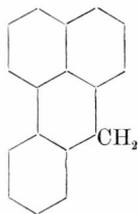
Die Pikrinsäureverbindung ist gelblichrot, ist beständig gegen Alkohol und schmilzt bei 122,5°.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{12} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	Gefunden
Pikrinsäure	51,46	51,41

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhält man einen roten Körper, der nur schwer fest wird und einen niedrigen Schmelzpunkt hat. Die Analyse stimmte annähernd auf ein



Bei obiger Synthese des Isochrysofluorens haben wir das Auftreten eines mit dem Chrysofluoren identischen Körpers nicht beobachtet. Das so erhaltene Resultat läßt es nun wenig wahrscheinlich erscheinen, daß das Chrysofluoren sich vom α -Benzylnaphtalin herleite und daß also das Chrysen nach Formel I zusammengesetzt sei. Immerhin entscheidet dasselbe die Frage nicht endgültig, da das Isochrysofluoren ebensogut ein 1,8 wie ein 1,2-Derivat des Naphtalins sein kann.



Synthese des Chrysofluorens.

Um weiteres Material zur Beurteilung des Chrysens zu erhalten, haben wir alsdann das β -Benzylnaphtalin der pyrogenen Reaktion unterworfen. Um letzteres sicher frei von beigemengtem α -Benzylnaphtalin zu haben, wurde es durch Reduktion von β -Naphtylphenylketon mittels Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt, durch eine rotglühende Glasröhre geleitet und das Produkt fraktioniert; der zwischen 370—400° übergegangene Anteil erstarrte. Wiederholt aus Alkohol krystallisiert, schied es sich in farblosen Blättchen aus, welche bei 186—187° schmolzen. Nach Bamberger und Kranzfeld schmilzt Chrysofluoren bei 187—188°. Der synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff wurde mit Eisessig und Natriumbichromat erwärmt und dadurch in eine ziegelrote Substanz verwandelt. Aus Alkohol krystallisiert, bildet sie mikroskopische Nadeln und schmilzt bei 130°. Chrysoketon hat dieselbe Farbe, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmilzt vollkommen rein bei 132,5°; anfangs hatten Bamberger und

Kranzfeld auch den Schmelzpunkt bei 130° gefunden. Demnach erscheint es mir kaum zweifelhaft, daß der aus β -Benzyl-naphtalin durch pyrogene Synthese entstandene Kohlenwasserstoff wirklich mit Chrysofluoren identisch ist.

Dasselbe Chrysofluoren haben wir auch aus den höher schmelzenden Anteilen des Produkts isoliert, welches aus Chrysochinon und Natronkalk entsteht. Eine ältere Probe, welche bei 186–188° schmolz, hatte früher Zahlen gegeben, welche der Formel $C_{17}H_{12}$ entsprechen (Gef. C 94,53 und H 5,89). Wir haben auch dieses oxydiert und gleichfalls ein Oxydationsprodukt erhalten, welches beim Umkrystallisieren ziegelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 130° liefert.

Dieser aus Chrysochinon erhaltene Kohlenwasserstoff und der synthetisch dargestellte hatten genau dasselbe Aussehen.

Infolge dieser Resultate glaube ich die zweite der obigen Chrysenformeln als die wahrscheinlichste erklären zu dürfen. Immerhin halte ich es für wichtig, dieses Ergebnis noch weiter zu kontrollieren und habe in Gemeinschaft mit Hrn. Darier das Studium der Chrysensynthese von Graebe und Bungener wieder aufgenommen. Wir sind damit beschäftigt, sowohl das α - wie das β -Naphtylphenyläthan vollkommen rein darzustellen und dann jedes derselben der pyrogenen Reaktion zu unterwerfen. Im Laufe des Sommersemesters hoffen wir über diese Versuche berichten zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

63.

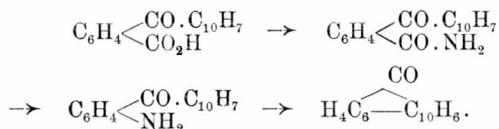
Über Synthese des Chrysoketons (Naphtofluoren) und Konstitution des Chrysens.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29. 826—828 [1896].)

Die glatte Bildung von Fluorenon aus o-Aminobenzophenon, die von Staedel sowie von Ullmann und mir aufgefunden wurde, veranlaßte mich, die Frage nach der Konstitution des Chrysens wieder aufzunehmen. Auf Grund der pyrogenen

Synthese des Chrysofluorens aus β -Benzylnaphtalin erschien es wahrscheinlich, daß dieser Kohlenwasserstoff und also auch das Chrysen selbst ein 2,3-Derivat des Naphtalins sei.¹⁾ Doch hatte ich schon damals darauf hingewiesen, daß dieses Resultat noch weiterer Bestätigung bedürfe. Die Ausbeute war eine so geringe, daß das Auftreten von Chrysofluoren beim Durchleiten von β -Benzylnaphtalin durch eine ziemlich stark glühende Röhre auch auf einem Zerfallen in Toluol und Naphtalin und darauf folgender Kondensation dieser beiden Spaltungsprodukte beruhen kann.

Die Darstellung des Chrysofluorenonens aus einem Aminonaphtylphenylketon von bekannter Konstitution bot mehr Aussicht, zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen. In Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Dr. Schestakow habe ich es nun unternommen, die Synthese des Chrysoketons, von der aus Phtalsäure und Naphtalin entstehenden Naphtoylbenzoesäure ausgehend, und zwar entsprechend folgender Formel durchzuführen:

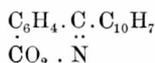


Wir sind nun so in der Tat zu einem Ringketon gelangt, welches mit dem Chrysoketon von Bamberger und Kranzfeld identisch ist. Es kam nun vor allem darauf an, zu entscheiden, ob die obige Naphtoylbenzoesäure ein α - oder β -Derivat ist. Schon vor längerer Zeit hat in meinem Laboratorium J. Montfort sich mit dieser Frage beschäftigt. Beim Schmelzen der Naphtoylbenzoesäure hat er ein Gemenge von Benzoesäure und α -Naphtoesäure, aber keine β -Naphtoesäure erhalten. Um auch dieses Ergebnis noch sicherer festzustellen, haben wir, entsprechend den Angaben von Thorp²⁾ über Umwandlung der *o*-Benzoylbenzoesäure in Phtalanil, die Naphtoylbenzoesäure mit Hydroxylamin behandelt. Das erhaltene und

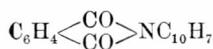
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 952 [1894]. Dieses Buch, Abhandl. **62**. S. 500.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**. 1261 [1893].

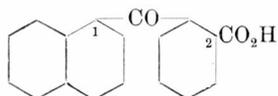
längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder rasch bei 100° getrocknete Oxim entspricht der Formel:



Es bildet farblose Nadeln, welche bei 175—176° schmelzen, sich nicht in Carbonaten, aber in Ätznatron lösen. Aus diesen Lösungen fällt Salzsäure ein Produkt, welches anfangs in Carbonaten löslich ist, diese Eigenschaft aber beim Trocknen verliert. Erhitzt man dieses Oxim bis zur Sublimation, so geht es in das von Vanni entdeckte und genauer von Piutti beschriebene α -Naphthylphthalimid



vom Schmelzpunkt 181° über, welches sich dadurch vom Oxim unterscheidet, daß es beim Lösen in Alkalien Naphthylphthalaminsäure liefert. Erhitzt man das Oxim mit Salzsäure auf 130°, so wird es in Phtalsäure und α -Naphthylamin zerlegt. Eine Beimengung von β -Naphthylamin konnten wir nicht auffinden. Danach glaube ich bestimmt annehmen zu dürfen, daß die aus Naphtalin und Phtalsäure entstehende Säure ein α -Derivat ist, d. h. 1-Naphthylphenylketon-2'-carbonsäure¹⁾:

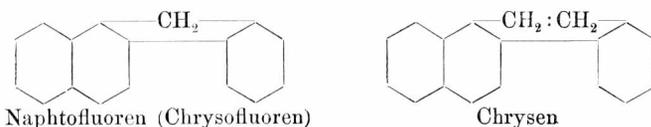


Das aus dem Amid dieser Säure erhaltene Amin $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ist also 2'-Aminonaphthylphenylketon. Es krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, welche bei 140,5° schmelzen. Zum Azotieren wurde es in Alkohol gelöst und mit Salzsäure und einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich eine rote ölige Substanz aus, welche beim Erkalten fest wird. Dieselbe ist zum größten Teil in Natronlauge unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert, lieferte dieser Anteil lange rote Nadeln, welche bei 130° schmelzen und in allen Eigenschaften mit dem Chrysoketon von Bamberger

¹⁾ Hierdurch wird auch bestimmt bewiesen, daß das Naphtanthra-chinon von Elbs, wie dieser Chemiker schon als wahrscheinlich annahm, ein 1,2-Derivat ist.

und Kranzfeld übereinstimmen. Um die Identität genau festzustellen, haben wir sowohl unser synthetisches Keton wie das Chrysoketon aus Chrysen in Oxime verwandelt. In beiden Fällen wurden gelbe Krystalle erhalten, welche bei 190° schmelzen und deren Zusammensetzung der Formel $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ entspricht. Ferner wurde noch das synthetische Keton durch Jodwasserstoff und Phosphor reduziert; es entstand das bei 186° schmelzende Chrysofluoren.

Aus diesen Versuchen, welche ich für beweisender als die pyrogenen Reaktionen halte, geht also hervor, daß das Chrysofluoren, welches wohl richtiger als Naphtofluoren zu bezeichnen wäre, sowie das Chrysen 1,2-Derivate des Naphtalins sind. Bamberger hatte schon diese Ansicht als die wahrscheinlichere hingestellt.



Die näheren Details der Versuche sowie die Analysen sollen Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung von Schestakow und mir bilden.

Die zuerst von O. Fischer und H. Schmidt beim Aminodiphenylmethan, dann von Ullmann und mir sowie von Staedel beim Aminobenzophenon beobachtete Synthese von Biphenylderivaten aus o-Aminoverbindungen, welche zwei vorher nicht direkt gebundene aromatische Kerne enthalten, ist ganz kürzlich auch durch die analoge Synthese der Phenanthrencarbonsäure aus Phenylaminozimtsäure von R. Pschorr¹⁾ bereichert worden. Wie in einer in Kürze in den Annalen erscheinenden Mitteilung von Ullmann und mir angegeben ist, läßt sich auch, doch nicht so direkt, das Carbazol aus o-Aminodiphenylamin erhalten. Es sind daher auf diesem Wege Fluoren, Fluorenon, Carbazol, Phenanthrencarbonsäure und Chrysoketon durch Biphenylbildung im Molekül synthetisch erhalten worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

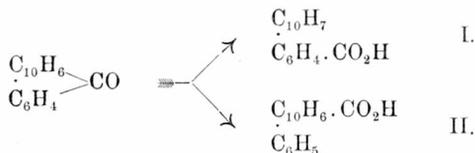
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**. 496 [1896].

64.

Über die Konstitution der Chrysensäure.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33. 680, 681 [1900].)

Gelegentlich einer Arbeit über Chrysen, welche ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Höhnigsberger ausgeführt habe und die wir nächstens in den Ann. d. Chem. publizieren werden, hatten wir gefunden, daß die Darstellung der Chrysensäure nach Bamberger und Burgdorf durch Schmelzen des Chrysochinons mit Ätzkali eine wesentlich bessere Ausbeute liefert, wenn man der Schmelze ein Oxydationsmittel und zwar am besten Bleisuperoxyd zusetzt. Bamberger und Burgdorf geben nur das Auftreten einer Säure an, und auch Höhnigsberger und ich hatten anfangs nur den Zweck verfolgt, die Darstellungsmethode dieser Säure auszuarbeiten. Ich habe nun bei einer Wiederholung dieser Versuche gefunden, daß sowohl aus Chrysochinon, wie aus Chrysoketon bei Einwirkung von Kalihydrat oder Natronhydrat gleichzeitig die beiden Säuren entstehen, welche durch Aufspalten sich bilden können:



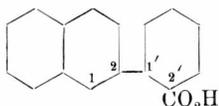
Die eine dieser Säuren schmilzt bei 190° (korr.) und ist die von Bamberger und Burgdorf aufgefundene; die zweite Säure schmilzt bei 114° und ist leichter löslich. Oxydationsversuche mit beiden Säuren, welche unternommen wurden, um zu entscheiden, welche derselben der Formel I und welche der Formel II entspricht, sind noch nicht zum Abschluß gelangt. Beide Säuren liefern durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte wieder Chrysoketon. Aus dieser Reaktion läßt sich also nicht schließen, welche Säure das Carboxyl im Naphtalin enthält, wie dies Bamberger

und Burgdorf für die Chrysensäure als wahrscheinlich annehmen.

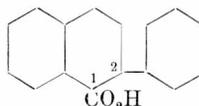
Mit Hilfe von Esterifikationsversuchen ist es aber gelungen, diese Frage zu entscheiden. Diejenige Säure, welche der Formel I entspricht, muß sich leicht esterifizieren, während nach der V. Meyerschen Regel die Säure II sich nicht oder nur schwierig in Ester verwandeln soll.

Aus vergleichenden Versuchen hat sich nun ergeben, daß die hochschmelzende Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur einen Ester liefert, dessen Analyse mit der Formel $C_{16}H_{11} \cdot CO_2CH_3$ übereinstimmt, während unter genau denselben Bedingungen die niedriger schmelzende Chrysensäure vollkommen unverändert bleibt.

Demnach entspricht die Formel I der Chrysensäure von Bamberger und Burgdorf und die Formel II der von mir aufgefundenen Säure, für welche ich vorläufig die Bezeichnung β -Chrysensäure wähle, da der Name Isochrysensäure für eine andere, von derselben verschiedene Säure aus Chrysochinon gewählt ist.



Chrysensäure,
Schmelzpunkt 190° .



β -Chrysensäure,
Schmelzpunkt 114° .

Die Chrysensäure ist also 2-Phenylnaphtalin-2'-carbonsäure, während die β -Chrysensäure der 2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure entspricht.

Ich beabsichtige, die aus der Esterifikation hergeleitete Schlußfolgerung durch das Studium der Oxydationsprodukte beider Säuren sowie der aus diesen durch Ersatz des Carboxyls durch Amid entstehenden Aminophenylnaphtaline zu kontrollieren.

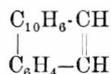
65.

Über die Oxydationsprodukte des Chrysens

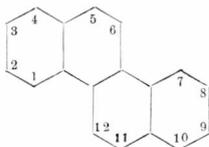
von C. Graebe und F. Hönigsberger.

(Ann. Chem. 311. 257—275 [1900].)

Durch den Nachweis, daß das von dem Einen von uns zuerst aus dem Chrysochinon erhaltene Phenylnaphtalin ein β -Derivat¹⁾ ist und durch die Synthese des Chrysoketons aus dem Aminophenyl- α -naphtylketon wurde es möglich, die aus den älteren Versuchen hergeleitete Formel



endgültig weiter aufzulösen²⁾:



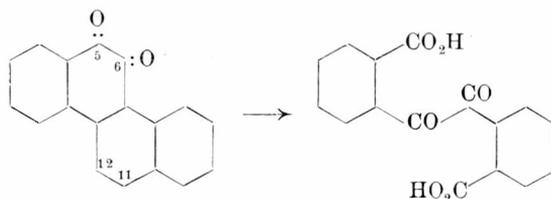
In dem Chrysen existiert daher kein Unterschied zwischen einer Naphtylen- und einer Phenylengruppe, wie es nach der nicht vollständig entwickelten Formel der Fall zu sein scheint. Ein derartiger Unterschied tritt erst beim Übergange des Chrysens in Chrysochinon ein, wobei entweder die Kohlenstoffatome 5 und 6 oder 11 und 12 sich mit Sauerstoff verbinden.³⁾ Das Chrysen erscheint hiernach als aus zwei Naphtalinringen mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen gebildet. Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir unsere Untersuchung

¹⁾ Bamberger und Chattaway, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 1745 [1893] und Graebe, ebenda 27. 952 [1894]. Dieses Buch, Abhandl. 62. S. 500.

²⁾ Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29. 216 [1896]. Dieses Buch, Abhandl. 63. S. 503.

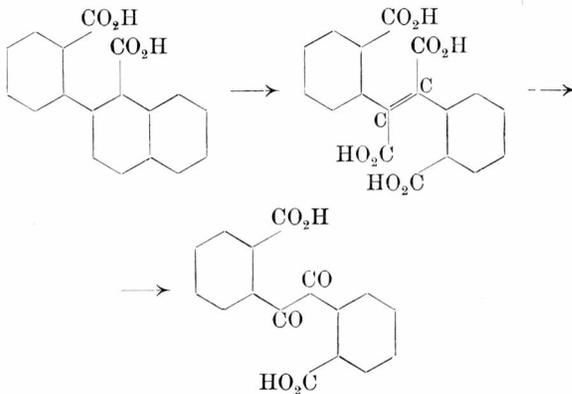
³⁾ Zur Bezeichnung der Derivate des Chrysens scheint uns obige Numerierung der mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome geeignet.

des Chrysens in Angriff genommen. Während aus den früheren Arbeiten und auch aus den ausführlichen Untersuchungen von Bamberger und seinen Schülern wesentlich die Analogie mit dem Phenanthren in den Vordergrund tritt, haben wir unser Augenmerk auf die Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe gerichtet. Dieselbe zeigt sich am deutlichsten bei den Versuchen, das Chrysochinon weiter zu oxydieren. Liebermann hat bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat nur Phtalsäure erhalten; Bamberger und Burdordf beobachteten bei gewissen Versuchsbedingungen das spurenweise Auftreten einer zweiten Säure neben Phtalsäure, ohne deren Natur feststellen zu können. Wir haben nun gefunden, daß die Oxydation des Chrysochinons so verläuft, daß die beiden Naphtalinringe in derselben Weise verwandelt werden. Wir erhielten als charakteristisches Oxydationsprodukt des Chrysochinons eine Säure, welche mit der Diphtalylsäure identisch ist:

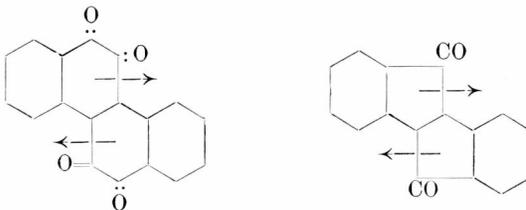


Es werden also die Kohlenstoffatome 6 und 12 abgespalten, 5 und 11 liefern die beiden Carboxyle und die den beiden Naphtalinringen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome die Gruppe CO-CO. Die Bildung der Diphtalylsäure aus Chrysen entspricht also vollkommen derjenigen der Phtalsäure aus Naphtalin.

Über die Art und Weise, wie diese Oxydation verläuft, kann man sich verschiedene Vorstellungen machen. Man kann annehmen, daß, wie bei dem Übergange von Phenanthrenchinon in Diphensäure, sich zuerst eine Phenylnaphtalindicarbonsäure bilde, welche dann weiter oxydiert wird, da sie noch einen Naphtalinkern enthält, der in analoger Weise verwandelt wird, so daß eine Tetracarbonsäure entsteht. Unter Verlust von 2 Mol. CO₂ und Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen geht diese in Diphtalylsäure über:



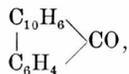
Doch kann man sich auch vorstellen, daß als Zwischenprodukte zwischen Chrysochinon und Diphtalsäure sich ein Dichinon oder ein Diketon



bilden, welche durch weitere Oxydation entsprechend den Pfeilen aufgespalten werden. Beweise für die eine oder die andere Auffassungsweise haben sich aus unseren Versuchen bisher nicht ergeben. Die Bildung einer Phenylnaphtalindicarbonsäure haben wir weder beim Oxydieren mittels Bichromat noch mittels Kaliumpermanganat beobachten können.

Das Auftreten von Phtalsäure bei der Oxydation des Chrysochinons erfolgt durch weitere Einwirkung des Oxydationsmittels auf Diphtalylsäure.

Wie das Chrysochinon, so wird auch, und zwar erheblich leichter, das Chrysoketon,



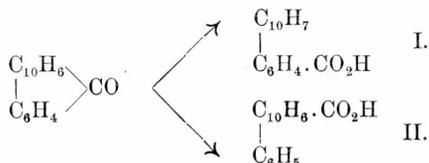
durch Permanganat in Diphtalylsäure verwandelt.

Gleichzeitige Oxydation und Aufspalten eines der Naphthalinringe erfolgt, wie Bamberger und Burgdorf fanden, bei

der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Chrysochinon. Doch bilden sich hierbei Nebenprodukte, unter denen sich Chrysohydrochinon befindet und ist infolgedessen die Ausbeute an Säure keine reichliche. Wir haben nun gefunden, daß diese Umwandlung des Chrysochinons fast quantitativ erfolgt, wenn man dem Ätzkali ein Oxydationsmittel hinzufügt:



Als Zwischenprodukt bildet sich jedenfalls in der Hauptsache Chrysoketon, wie schon Bamberger und Burgdorf annahmen; es gelang uns in der Schmelze das Vorhandensein dieses Ketons nachzuweisen. Bamberger und Burgdorf hatten sowohl aus Chrysochinon wie aus Chrysoketon nur eine Chrysensäure erhalten, und auch wir hatten ursprünglich unser Augenmerk nur auf die Darstellung dieser Säure gerichtet. Bei der Wiederaufnahme dieser Versuche hat nun der eine von uns konstatiert, daß sowohl aus Chrysochinon, als auch aus Chrysoketon die beiden Säuren entstehen, welche durch Aufspalten sich bilden können:



Die Formel I entspricht der Chrysensäure von Bamberger und Burgdorf, während II einer leichter löslichen und niedriger schmelzenden zukommt.¹⁾

Um vielleicht ein Urteil über die Konstitution der hochschmelzenden Chrysensäure zu erhalten, hatten wir dieselbe mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion in das entsprechende Aminophenylnaphtalin verwandelt; doch waren die Ausbeuten an dieser Base zu gering, um sie eingehender studieren zu können.

Da bei den Oxydationsversuchen des Chrysochinons die Phenylnaphtalindicarbonsäure nicht erhalten wurde, so haben wir noch versucht, dieselbe aus dem Chrysochinonoxim mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung in derselben Weise

¹⁾ Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 680 [1900]. Dieses Buch, Abhandl. **64**. S. 507.

darzustellen, wie Wegerhoff vom Phenanthrenchinonoxim zum Diphenimid und der Diphensäure gelangt ist.

Wir erhielten hierbei die beiden Amidosäuren:



ohne aber dieselben in die gesuchte Phenylnaphtalindicarbonsäure verwandeln zu können. Wird die Umlagerung bei 130° bis 140° ausgeführt, so entsteht auch gleichzeitig eine Chrysoketoncarbonsäure.

Der experimentelle Teil unserer Arbeit umfaßt folgende Abschnitte:

1. Darstellung und Eigenschaften des Chrysochinons.
2. Oxydation des Chrysochinons und Chrysoketons zu Diphthalsäure, sowie einige Angaben über Tautomerie der Diphthalsäure.
3. Darstellung der Chrysensäure.
4. Überführung der Chrysensäure in Aminophenylnaphtalin.
5. Umlagerung des Chrysochinonoxims.

1. *Darstellung und Eigenschaften des Chrysochinons.*

Liebermann, welcher das Chrysochinon entdeckt hat, erhielt es durch Oxydation von Chrysen mittels Chromsäure; nach demselben Verfahren stellten es Bamberger und Burgdorf dar, welche zu fast quantitativer Ausbeute gelangten. Dasselbe hat aber das Unangenehme, daß sehr große Mengen Eisessig erforderlich sind, für 50 g Chrysen 2 Liter dieses Lösungsmittels. Wir haben nun gefunden, daß man vorteilhaft die Chromsäure durch Natriumbichromat ersetzen kann; es ist dann nur $\frac{1}{4}$ obiger Essigsäuremenge nötig und auch das Einfüllen kann auf einmal geschehen.

Man erwärmt 50 g gut gepulvertes Chrysen, 500 g Eisessig und 200—220 g käufliches Natriumbichromat am aufsteigenden Kühler bis zum Kochen. Man kann alles auf einmal zugeben, nur ist darauf zu achten, daß das Bichromat nicht an die Glaswände anbackt. Gibt man dieses grob gepulvert auf einmal zu, so erwärmt man zweckmäßig anfangs einige Minuten auf dem Wasserbade und dann auf einem Asbestnetz. Auch kann man zuerst Chrysen und Eisessig

erwärmen und darauf das Bichromat in gepulvertem Zustande unter Umschwenken des Kolbens nach und nach in dem Maße eintragen, als es sich löst, was in 10—15 Minuten erreicht ist. Beim Erhitzen beobachtet man, daß das nicht vollkommen gelöste Chrysen allmählich verschwindet und eine Ausscheidung roter Krystalle von Chrysochinon eintritt. Bei gut gepulvertem Chrysen ist nach acht- bis neunstündigem Kochen die Oxydation vollendet. Man gießt das Reaktionsgemisch in ungefähr das gleiche Gewicht heißes Wasser, also für obige Mengen in 700—800 ccm. Man wäscht das ausgeschiedene Chrysochinon mit heißem oder auch kaltem Wasser aus. Das Gewicht betrug im Durchschnitt 105 % vom angewandten Kohlenwasserstoff, also 95—96 % der theoretischen Ausbeute. Das Chrysochinon ist bei gut verlaufener Oxydation so gut wie rein; der Schmelzpunkt lag meist bei 236—237° (korr.), also nur 2—3° tiefer als der des umkrystallisierten. Zu allen weiteren Versuchen kann es direkt benutzt werden. Will man es krystallisieren, so wendet man am besten Eisessig oder auch Toluol an, doch ist viel Lösungsmittel notwendig; für ein Teil Chrysochinon ungefähr 50 Teile Eisessig oder 45 Teile Toluol. Beim Erkalten krystallisiert es fast vollständig aus; bei 15° erfordert ein Teil Chrysochinon 550 Teile Eisessig oder 230 Teile Toluol zur Lösung. Benzol ist zum Krystallisieren weniger geeignet, da man 80—85 Teile anwenden muß. Während man das Chrysochinon aus Toluol oder Benzol in Nadeln erhält, scheidet es sich aus heißem Eisessig in Blättchen oder Tafeln aus. Von unverändertem Kohlenwasserstoff kann man Chrysochinon durch Natriumbisulfit trennen, doch viel weniger gut, als dies beim Phenanthrenchinon der Fall ist. Will man diese Methode anwenden, so muß man, wie der Eine von uns schon angegeben hat, das Chrysochinon mit Alkohol erwärmen (etwa 3 ccm für 1 g) und dann erst eine Lösung von Natriumbisulfit im Überschuß zugeben. Es bildet sich hierbei immer ein Rückstand, der Chrysohydrochinon enthält, welchen man daher zweckmäßig noch feucht mit etwas Bichromat und Schwefelsäure erwärmt und dann von neuem mit Bisulfit extrahiert. Um aus der Lösung der Verbindung von Chrysochinon und Natriumbisulfit alles Chrysochinon zu fällen, erwärmt man dieselbe zum Sieden, übersättigt mit Schwefel-

säure und erwärmt noch einige Zeit. Unter allen Umständen ist es aber besser, von vornherein das Chrysen vollständig zu oxydieren und die Reinigung mittels Bisulfit zu vermeiden.

Den *Schmelzpunkt des Chrysochinons* haben wir bei Anwendung eines gewöhnlichen Thermometers in Übereinstimmung mit der Angabe von E. Schmidt bei 235° gefunden; der korrigierte Schmelzpunkt (Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Bade) liegt bei 239,5°.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich bekanntlich Chrysochinon mit schön blauer Farbe. Bei starker Verdünnung dieser Lösung erhält man ein charakteristisches *Absorptionsspektrum*, welches aus einem breiten, dunklen Band von 610 bis 540 Wellenlänge besteht. Konzentrierte Lösungen löschen den orangenen, den gelben und ein Stück des grünen Teils des Spektrums aus.

2. Oxydation des Chrysochinons und Chrysoketons zu Diphtalylsäure.

Wie aus den Angaben von Liebermann, sowie von Bamberger hervorgeht, wird Chrysochinon nur schwierig von Chromsäure angegriffen. Wir haben auch in Anbetracht der obigen Darstellungsmethode untersucht, wie sich dasselbe beim Kochen mit Eisessig und Natriumbichromat verhält. 0,54 g Chrysochinon, 1 g Natriumbichromat und 5 g Eisessig wurden während 2 Stunden zum Sieden erhitzt und dann die Lösung mit Wasser gefällt. Es wurden so 0,496 g Chrysochinon zurückgewonnen; durch Ausziehen des Filtrats mit Äther wurden Spuren von Phtalsäure erhalten.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, ist es uns gelungen, bei der Oxydation des Chrysochinons mittels Kaliumpermanganat das Auftreten von Diphtalylsäure zu beobachten. Zu diesem Zwecke muß man, um eine weitere Oxydation zu Phtalsäure zu verhindern, eine sehr verdünnte Lösung des Permanganats anwenden. 5 g Chrysochinon wurden in einer Blechflasche mit aufsteigendem Kühler mit 10 g Kaliumpermanganat und 550—600 ccm Wasser bis zum vollständigen Entfärben der Lösung gekocht, was gewöhnlich nach 7—8 Stunden eintrat. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde eingedampft und die Diphtalylsäure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Der

größte Teil des Chrysochinons war unverändert geblieben und befand sich in dem aus Manganbioxyd bestehenden Rückstande, aus dem es durch Erwärmen mit etwas Oxalsäure und Schwefelsäure zurückgewonnen wurde. 5 g Chrysochinon lieferten 3,1 g unverändertes Chinon und 0,25 g rohe Säure vom Schmelzpunkt 242—244°. In der Mutterlauge der Diphtalylsäure befand sich immer verhältnismäßig reichlich Phtalsäure. Auch lieferte die einmal aus Alkohol krystallisierte Säure bei der Analyse 1,5—1,7 % zuwenig Kohlenstoff. Durch Überführen in das Kaliumsalz oder in die sauren Methyl- oder Äthylester wurde sie dann rein vom Schmelzpunkt 265—270° erhalten (vollkommen reine Diphtalylsäure schmilzt nach Graebe und Juillard bei 273°). Mit der so gereinigten Säure wurden folgende Analysen ausgeführt.

0,1360 g gaben 0,3193 CO₂ und 0,0415 H₂O. 0,1352 g 0,3177 CO₂ und 0,0435 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ O ₆	Gefunden	
C	64,42	64,00	64,09
H	3,36	3,39	3,57

Der Nachweis, daß diese Säure wirklich Diphtalylsäure ist, wurde außerdem durch Analyse des Kalium-, des Calcium- und des Silbersalzes und vor allem durch die Darstellung der Ester bewiesen, wodurch wir überhaupt zuerst darauf geführt wurden, daß hier Diphtalylsäure vorlag. Wir haben dann noch konstatiert, daß beim starken Erhitzen der so erhaltenen Diphtalylsäure Phtalsäureanhydrid sublimiert und aus dem Rückstande durch Krystallisieren aus Eisessig sich Diphtalyl vom Schmelzpunkt 335° isolieren läßt, genau wie es bei der Diphtalylsäure aus Diphtalyl der Fall ist.

Salze der Diphtalylsäure. Der Umstand, daß die nicht genügend gereinigte Säure Zahlen gab, welche einer kohlenstoffärmeren Säure zu entsprechen schienen, hatte die Darstellung einiger Salze veranlaßt; die bisher nicht beschriebenen führen wir hier an, um auch noch die gelbe Färbung derselben hervorzuheben.

Kaliumsalz. 2 Tle. Diphtalylsäure wurden mit einem Teil kohlen-sauren Kalium gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und dann zu der sirupartigen, gelben Masse Alkohol zugesetzt; das Salz scheidet sich in Form farbloser

Krystalle aus. Die wässrige Lösung ist deutlich gelb gefärbt. Das bei 110° getrocknete Salz wurde analysiert.

0,2022 g gaben 0,948 K₂S₄.

	Berechnet für C ₁₆ H ₈ O ₈ K ₂	Gefunden
K	20,85	20,96

Das *Calciumsalz* stellt man am besten mittels gelöschtem Kalk dar. Aus 50 prozentigem Alkohol krystallisiert es in Form intensiv gelb gefärbter Krystalle. Die wässrige Lösung ist hellgelb wie die des Kaliumsalzes. Das Salz verliert bei 150° Krystallwasser ($\frac{1}{2}$ Mol.).

0,2050 g gaben 0,0315 CaO.

	Berechnet für C ₁₆ H ₈ O ₈ Ca	Gefunden
Ca	11,90	11,03

Ester der Diphtalylsäure. Graebe und Juillard hatten gefunden, daß beim direkten Esterifizieren der Diphtalylsäure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff eine farblose Verbindung entsteht, deren Analyse dem sauren Ester entspricht, obwohl sie im Natriumcarbonat unlöslich ist. Aus dem Silbersalz dagegen wurden der Dimethyl- und der Diäthylester erhalten, welche intensiv gelb gefärbt sind. Genau dieselben Verbindungen haben wir aus der Diphtalylsäure aus Chrysochinon dargestellt.

Der *Dimethylester* aus dem Silbersalz schmilzt bei 190 bis 191° und ist citronengelb, während der aus Methylalkohol und Chlorwasserstoff erhaltene Ester farblos ist und bei 275° schmilzt. Die Analysen des letzteren stimmen auf die Formel des *Monomethylderivats*.

0,1549 g gaben 0,3714 CO₂ und 0,0584 H₂O. 0,1542 g gaben 0,3694 CO₂ und 0,0586 H₂O. 0,1527 g gaben 0,3650 CO₂ und 0,0600 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₆	Gefunden		
C	65,38	65,34	65,36	65,22
H	3,84	4,14	4,21	4,29

Demnach entspricht dasselbe dem in analoger Weise erhaltenen Äthylderivat. Nach den Analysen von Graebe und Juillard war damals die Frage, ob es ein oder zwei Methyle enthalte, offen geblieben, darf aber jetzt als entschieden angesehen werden. Immerhin ist es möglich, daß es unter gewissen Darstellungsbedingungen etwas Dimethylester beigemischt

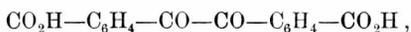
enthält, wie es auch beim Monoäthylester eintritt, da die Analysen zuweilen etwas Kohlenstoff und Wasserstoff zuviel ergeben.

Das aus Alkohol und Chlorwasserstoff erhaltene *Monoäthyl-derivat der Diphtalylsäure* stimmt genau mit dem von Graebe und Juillard beschriebenen überein; es schmilzt bei 174°, ist farblos und wird in der Kälte von Natriumcarbonat nicht gelöst.

0,1529 g gaben 0,3690 CO₂ und 0,0690 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₆	Gefunden
C	66,25	66,83
H	4,32	5,00

Aus der Tatsache, daß die Salze in Lösung hellgelb erscheinen und zum Teil, wie das Kalksalz, in festem Zustande intensiv gelb sind, geht hervor, daß sie den gelben Estern entsprechen und sich daher wie diese von der eigentlichen Diphtalylsäure,

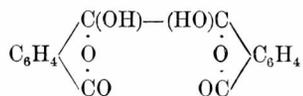


herleiten.

Für die farblosen Monomethyl- und Monoäthylester dürfte neben der von Graebe und Juillard angenommenen Formel I noch die Formel II in Betracht kommen, da sie wohl noch besser die Unlöslichkeit derselben in kohlen-saurem Natron erklärt.

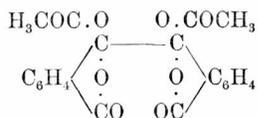


Von der Diphtalylsäure, der Benzyldicarbonsäure, ist im Gegensatz zu der Benzylmonocarbonsäure nur eine farblose Modifikation bekannt; dieselbe entspricht daher wohl der tautomeren Form:



Hiermit in Übereinstimmung steht auch die Beobachtung, daß sie durch Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in ein *Diacetylderivat* übergeführt wird, während sie durch Essigsäureanhydrid bei 200° in Anhydrid übergeht. Die Diphtalyl-

säure wurde mit einem großen Überschuß von Chloracetyl 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann das Chloracetyl durch schwaches Erwärmen verjagt. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wurde in der Kälte mit etwas kohlensaurem Natron gewaschen und aus Eisessig krystallisiert. Es wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 234° ohne Zersetzung schmelzen; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

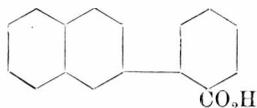


0,1453 g gaben 0,3318 CO₂ und 0,0512 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₄ O ₈	Gefunden
C	62,82	62,29
H	3,66	3,91

Oxydation des Chrysoketons zu Diphtalylsäure. Ein Teil Chrysoketon wurde mit 2 Tln. Kaliumpermanganat und 100 Tln. Wasser am aufsteigenden Kühler so lange zum Sieden erhitzt, bis Entfärbung eintrat und dann aus dem Filtrate nach genügender Konzentration die Diphtalylsäure gefällt. 4 g Chrysoketon lieferten 1,2 g Diphtalylsäure. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde sie rein erhalten und stimmte in allen Eigenschaften mit der obigen aus Chrysochinon überein.

3. Darstellung der Chrysensäure,



Über die Menge der Chrysensäure, welche beim Schmelzen des Chrysochinons mit Ätzkali entsteht, haben Bamberger und Burgdorf keine Angaben gemacht. Wir erhielten bei Wiederholung ihrer Versuche eine Ausbeute von ungefähr 20%. Wie schon in der Einleitung angegeben ist, wird Chrysochinon fast quantitativ in Säuren verwandelt, wenn dem Alkali ein Oxydationsmittel zugesetzt wird. Es wurden so 84—86% des angewandten Chrysochinons in Form des Gemenges von Chrysensäure und β -Chrysensäure erhalten, aus demselben läßt sich die erste leicht rein isolieren und ihr Ge-

wicht beträgt die Hälfte des Gemenges. Die theoretische Ausbeute an Chrysensäuren ist 96 %₀. Als Oxydationsmittel haben wir Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Bleioxyd und Bleisuperoxyd in Anwendung gebracht. Bleisuperoxyd lieferte die besten Resultate. Anstatt der großen Menge Kalihydrat, welche die genannten Chemiker benutzt haben, genügt es, die drei- bis vierfache Menge vom Chrysochinon zu nehmen; man erhält, wie wir festgestellt haben, ebenso gute Ausbeuten und vermeidet die großen Flüssigkeitsmengen. Bei Anwendung von Ätznatron verläuft die Reaktion weniger glatt. Wir geben die Mengenverhältnisse für 10 g an, doch haben wir auch größere Mengen verschmolzen, was sich gleich gut ausführen läßt.

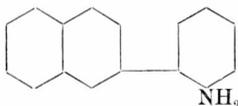
10 g Chrysochinon werden mit 14 g Bleisuperoxyd innig vermischt und nach und nach unter gutem Umrühren in ein auf 225—230° erhitztes Gemenge von 35—40 g Kalihydrat und 8—10 g Wasser eingetragen; das Thermometer tauchte hierbei in das Ölbad, in dem der zur Schmelze benutzte Metalltiegel erwärmt wird. Die Reaktion ist eine ziemlich heftige und man darf daher nicht zu rasch eintragen; hierzu waren gewöhnlich 25—30 Minuten erforderlich. Man hält dann die Schmelze noch ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde auf der angegebenen Temperatur. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen, wobei Bleioxyd und Mennige ungelöst bleiben. Das Filtrat wird mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß es nur noch schwach alkalisch ist und dann konzentriert. Um nachher die Säure auszufällen, muß man die Lösung gut erkalten lassen und zu derselben, wie zu der zum Ausfällen benutzten Schwefelsäure oder Salzsäure zweckmäßig ein Stück Eis geben, da die Säure sich alsdann sofort krystallinisch ausscheidet, während sie sich sonst leicht harzig zusammenballt. Dieselbe enthält immer etwas Bleisulfat beigemengt. Man löst sie daher nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in noch feuchtem Zustande in möglichst wenig Natriumcarbonat und fällt sie nach dem Filtrieren wieder aus. Aus diesem Gemenge der beiden Chrysensäuren erhält man die Chrysensäure vom Schmelzpunkt 190° leicht rein, indem man es heiß in Eisessig löst und so lange heißes Wasser hinzufügt, bis man den Beginn einer Krystallisation bemerkt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure brauchte meist nicht weiter umkrystallisiert

zu werden, sie schmolz bei 187—189°. Der korrigierte Schmelzpunkt der ganz reinen Säure liegt bei 190°; Bamberger und Burgdorf hatten 186,5° beobachtet. Mit der Isolierung der in der Mutterlauge befindlichen Säure hatten wir uns nicht befaßt, doch ist der eine von uns damit beschäftigt, deren nicht ganz leichte Reindarstellung auszuarbeiten.

Chrysensäureamid, $C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$, wird am besten mit Hilfe des Chlorids der Chrysensäure dargestellt, welches bei der Siedepunkttemperatur des Benzols vollkommen beständig ist, aber bei höherem Erhitzen unter Chlorwasserstoffabspaltung in Chrysoketon übergeht. Wir haben das Chlorid nicht isoliert. 10 g Chrysensäure werden mit 10—11 g Phosphorchlorid im Mörser gut zerrieben, wobei sich die Masse unter Entweichen von Salzsäure in einen dünnflüssigen Brei verwandelt. Derselbe wird mit ungefähr 100 ccm Benzol in einen Kolben gespült und auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten leitet man in das Benzol unter Kühlung Ammoniakgas, wobei man am besten eine Röhre mit trichterförmiger Erweiterung anwendet, um das Verstopfen zu verhindern. Man filtriert und destilliert das Benzol auf dem Wasserbade oder mittels Wasserdampf ab. Niederschlag und Destillationsrückstand werden mit Wasser und etwas Natronlauge behandelt. Es lösen sich Salmiak, phosphorsaures Ammoniak und etwas unveränderte Chrysensäure auf, und es bleibt das Amid dieser Säure zurück, welches sich durch Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle leicht rein erhalten läßt. Das Chrysensäureamid ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, in heißem Wasser löst es sich nur in geringer Menge und fast gar nicht in Äther. Es schmilzt bei 169,5°. Alkoholische Kalilauge greift es beim Kochen kaum an, verwandelt es aber beim Erhitzen auf 160—170° glatt in Chrysensäure.

0,1532 g gaben 0,4631 CO_2 und 0,0733 H_2O . 0,3029 g 11,1 ccm N bei 23,6° und 727 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}ON$	Gefunden
C	82,59	82,44
H	5,26	5,32
N	5,66	5,90

4. *Überführung der Chrysensäure in 2'-Amino-2-phenylnaphtalin,*

Das Chrysensäureamid läßt sich nicht so leicht in ein Amin überführen, wie dies beim Amid der Biphenylcarbon- säure der Fall ist. Trotz vieler Versuche blieb immer der größte Teil des Amids unverändert. Wir haben uns darauf beschränken müssen, die Bildung dieser Base zu konstatieren. Wir führen von den verschiedenen Darstellungsversuchen nur den folgenden an: 5 g Amid der Chrysensäure wurden in Alkohol gelöst, diese Lösung in Eiswasser gegossen und die so erhaltene Substanz in feuchtem Zustande mit 20—25 ccm einer zehnpromzentigen Natronlauge verrieben und mit 50 ccm einer Hypobromitlösung versetzt, welche aus 80 g Ätznatron, 500 ccm Wasser und 40 g Brom dargestellt war. Die Masse färbt sich beim Zerreiben dunkel. Darauf wurde einige Zeit erwärmt und dann der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen. Aus dem sauren Filtrat wurden durch Fällen mit einem Alkali 0,5 g Amin gewonnen.

Das 2'-Amino-2-phenylnaphtalin schmilzt bei 95° und ist in Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Nadeln. Mit den Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

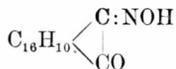
Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{11}.NH_2.ClH$, krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, welche bei 205° unter Salzsäureabspaltung schmelzen.

0,2092 g gaben 0,1160 AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NCl$	Gefunden
Cl	13,87	13,72

5. *Umlagerung des Chrysochinonoxims.*

Das bisher nicht beschriebene *Chrysochinonoxim*



haben wir in folgender Weise dargestellt: Gleiche Moleküle Chrysochinon und salzsaures Hydroxylamin werden mit der

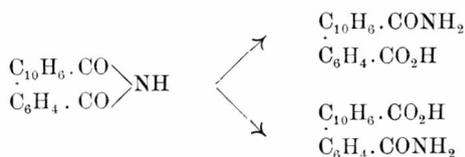
einem halben Molekül entsprechenden Natriumcarbonatmenge und Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach einigen Stunden ist die Umwandlung beendet, was an der Farbenänderung zu erkennen ist. Sowohl das nicht gelöste wie das in Lösung gegangene, intensiv rote Chrysochinon nehmen eine gelborange Farbe an. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des Oxims aus, welches aus Eisessig krystallisiert werden kann. Man kann es auch in Natronlauge lösen und dann wieder fällen und so prüfen, ob noch unverändertes Chrysochinon beigemischt ist.

0,2375 g gaben 10 ccm N bei 17° und 732 mm.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₁ O ₂ N	Gefunden
N	5,12	4,75

Das Oxim schmilzt bei 160—161°, ist in Alkohol, Benzol und Eisessig mäßig löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv violettroter Farbe im Gegensatz zu der blauen, welche Chrysochinon liefert. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird es mit gelbbrauner Farbe gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten bronzefarbene Nadeln eines Natriumsalzes aus, welches aber beim Auswaschen mit Wasser wieder zersetzt wird.

Die Einwirkung mit Chlorwasserstoff gesättigter Essigsäure verläuft in verschiedener Weise je nach den Bedingungen der Temperatur. Bei 100° entstehen zwei isomere Amidosäuren, von denen die eine bei 220° und die andere bei 260° schmilzt; erstere bildet sich in überwiegender Menge. Entsprechend der Umlagerung von Phenanthrenchinonoxim in Diphenimid entsteht wohl zuerst das entsprechende Imid, welches sich dann durch Aufspalten in die beiden Amidosäuren der Phenylnaphtalindicarbonsäure verwandelt,



Welche von den beiden Formeln der hochschmelzenden und welche der niedrighschmelzenden Amidosäure entspricht, haben wir bisher nicht ermitteln können.

Läßt man die Beckmannsche Umlagerung bei 130—140° erfolgen, so erhält man ein Gemenge von der bei 260° schmelzenden Amidosäure mit einer stickstofffreien Verbindung, deren Analyse einer Chrysoketoncarbonsäure entspricht.

Amidosäure vom Schmelzpunkt 220°. 3 g Chrysochinonoxim, 25 g Eisessig und 5 g Essigsäureanhydrid wurden in einer Einschmelzröhre unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach dem Zuschmelzen 3—4 Stunden auf 100° erhitzt. Die dunkelbraune Farbe der Lösung war dabei in eine grüne übergegangen. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen und mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Von dem Rückstande, aus dem die hochschmelzende Säure gewonnen wird, abfiltriert, liefert das Filtrat beim Ansäuern das Hauptprodukt der Umlagerung, etwa 45% der angewandten Oximmenge. Man kann sie durch Umkrystallisieren aus 50—60% Alkohol reinigen, bis der Schmelzpunkt 220° beträgt. Bei einigen Darstellungen, wo der Schmelzpunkt der rohen Säure infolge einer Beimengung, und zwar vermutlich eines Acetylderivates erheblich unter 200° lag, war es vorteilhafter, zuerst einige Zeit mit Natronlauge zu kochen und dann die wieder ausgefällte Säure zu krystallisieren.

Die reine Säure schmilzt bei 220°, ist in heißem Wasser etwas, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Über 230° erhitzt, zersetzt sie sich unter Gasentwicklung.

0,1564 g gaben 0,4252 CO₂ und 0,0630 H₂O. 0,2490 g gaben 9,9 ccm N bei 22° und 726 mm.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ O ₃ N	Gefunden
C	74,23	74,10
H	4,48	4,48
N	4,81	4,47

Weder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge noch beim Erhitzen mit derselben oder mit konzentrierter Kalilauge und ebensowenig durch Anwendung der Bouveaultschen Methode mittels salpetriger Säure gelang es uns, diese Amidosäure in eine stickstofffreie Säure zu verwandeln.

Amidosäure vom Schmelzpunkt 260°. Dieselbe ist in dem oben erwähnten Rückstande und zwar wesentlich in Form eines bei 145° schmelzenden Acetylderivates enthalten. Der Rückstand wurde während 2—3 Stunden mit wässriger Kali-

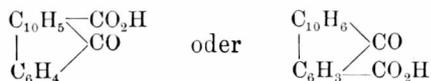
oder Natronlauge gekocht. Aus dem Filtrat schied sich auf Salzsäurezusatz eine Säure vom Schmelzpunkt 240—250° aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde dann die reine Säure vom Schmelzpunkt 260° erhalten. Genau in derselben Weise wurde diese Säure auch bei den Umlagerungsversuchen bei 130—140° gewonnen.

0,1300 g gaben 0,3531 CO₂ und 0,0560 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ O ₃ N	Gefunden
C	74,23	74,08
H	4,48	4,76

Versuche, welche freilich nur mit geringen Mengen an- gestellt waren, diese Amidosäure in eine stickstofffreie Säure zu verwandeln, haben bisher nicht das gewünschte Resultat ergeben.

Bei den Umlagerungsversuchen bei 130—140° ist die beim Behandeln mit kohlensaurem Natron in Lösung gegangene Säure nicht oder nur in geringem Maße stickstoffhaltig. Unter diesen Umständen hat demnach die Amidosäure vom Schmelzpunkt 220° eine Umwandlung erfahren, da sie nicht oder nur in geringer Menge auftritt. Die beim Übersättigen des Röhreninhaltes mit Natriumcarbonat erhaltene Lösung ist gelb gefärbt und aus derselben wird durch Säuren eine *Chrysoketon-carbonsäure*,



gefällt.

Durch Umkrystallisieren der gefällten, anfangs noch etwas stickstoffhaltigen Säure aus Eisessig erhält man sie vollkommen stickstofffrei. Sie schmilzt bei 283°, löst sich gut in Alkohol, Benzol und Eisessig. Säure wie Salze sind orangegelb gefärbt.

0,1124 g gaben 0,3228 CO₂ und 0,0374 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₀ O ₃	Gefunden
C	78,83	78,56
H	3,64	3,69

Bei der Destillation mit einem Molekül Kalkhydrat wurde Chrysoketon erhalten.

66.

Über Chrysodiphensäure

von C. Graebe und R. Gnehm jun.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 2744—2746 [1902].)

Der Inhalt dieser vorläufigen Mitteilung ist im Wesentlichen in die folgende Annalenabhandlung übergegangen.

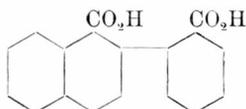
67.

Über Chrysodiphensäure

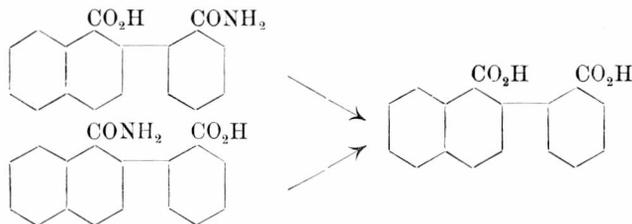
von C. Graebe und Robert Gnehm jun.

(Ann. Chem. 335. 113—138 [1904].)

Wie aus den früheren Arbeiten über Chrysochinon hervorgeht, war es trotz vielerlei Versuchen nicht gelungen, das Chrysochinon durch Oxydation in eine zweibasische Säure zu verwandeln, welche der Diphensäure entspricht. In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß die dem Chrysen entsprechende 2-Phenylnaphtalin-1,1'-dicarbonsäure, $C_{18}H_{12}O_4$,



für welche wir den kürzeren Namen Chrysodiphensäure gewählt haben, aus den beiden, aus dem Chrysochinonoxim durch Umlagerung entstehenden Amidsäuren durch Schmelzen mit Alkalien gewonnen werden kann.



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 2744 (1902). Dieses Buch, Abhandl. 66. S. 526.

Darstellung der Chrysodiphensäure.

Das Ausgangsprodukt, das Chrysochinon, wurde aus reinem käuflichen Chrysen nach den Angaben von Graebe und Hönlingsberger¹⁾ durch neun- bis zehnstündiges Kochen von 50 g Chrysen, 220 g grobgepulvertem Natriumbichromat und 500 g Eisessig dargestellt. Wichtig ist es, wie schon früher hervorgehoben wurde, das Chrysen in feinverteilterm Zustande anzuwenden. Das durch Wasser ausgefällte Chrysochinon kann direkt weiter in Oxim verwandelt werden; es muß aber gut durch Auswaschen von Essigsäure und überschüssiger Chromsäure befreit sein. 3 Teile Chrysochinon, 1 Teil Hydroxylaminchlorhydrat, 0,8 Teile trockenes Natriumcarbonat²⁾ und 12—15 Teile Alkohol (5—6 ccm für 1 g Chinon) werden am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es ist zweckmäßig, öfters umzuschütteln. Man erkennt das Ende der Reaktion an dem Farbumschlag; das rote Chrysochinon wird orangerot. Gewöhnlich genügt ein Erwärmen während zwei Stunden. Das mit Wasser ausgefällte, mit der Saugpumpe filtrierte und ausgewaschene Oxim wird getrocknet und direkt der Beckmannschen Umlagerung in offenem Gefäß unterworfen. Man benutzt einen Kolben, welcher mit einer Röhre zum Einleiten von Chlorwasserstoff und einer zweiten zum Ableiten desselben versehen ist; letztere ist zweckmäßig oben so umgebogen, daß keine Feuchtigkeit in den Kolben gelangen kann. Man nimmt für 10 g Chrysochinonoxim 75 ccm Eisessig und 15—16 ccm Essigsäureanhydrid. Man erwärmt während acht bis neun Stunden unter fortwährendem Einleiten eines langsamen Stromes von Chlorwasserstoff, wobei der Kolben in siedendes Wasser eintaucht. Man fügt darauf etwas Wasser hinzu, stumpft den größten Teil der Essigsäure mit Natronlauge ab und gibt dann Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion zu. Die gebildeten Amidsäuren gehen in Lösung, während unverändertes Oxim oder etwas Chrysen und Chrysochinon ungelöst bleiben. Doch darf die Menge der

¹⁾ Ann. Chem. **311**. 257 (1900). Dieses Buch, Abhandl. **65**. S. 509.

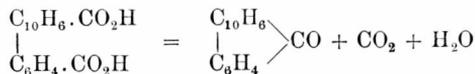
²⁾ Bei Anwendung eines Überschusses von Natriumcarbonat hatte sich wiederholt eine braune, stickstoffhaltige, aber in Natronlauge unlösliche Substanz gebildet.

letzteren bei gut geleiteter Darstellung nur eine ganz geringe sein. Es ist aber wichtig, das unveränderte Oxim und Chinon zu entfernen, da diese beim Verschmelzen mit Alkali Chrysen-säure liefern, welche später schwer von der Dicarbonsäure zu trennen ist. Aus der alkalischen Flüssigkeit wird durch Salzsäure ein Gemisch der beiden Chrysendiphenamidsäuren gefällt. Es ist nicht nötig, dieselben zu trocknen, man kann sie nach dem Absaugen direkt verschmelzen. Für ein Teil des angewandten Oxims, welches 90—95% Amidsäuren liefert, wendet man zwei Teile Ätznatron und einen Teil Wasser an und erwärmt während vier Stunden auf 200—210° in einem Metalltiegel; die Temperatur ist die des Ölbadens, in welches der Tiegel eintaucht. Man löst in möglichst wenig Wasser und übersättigt mit Salzsäure. Zum Reinigen löst man die Säure in Natriumcarbonat und entfärbt, wenn nötig, mit etwas Tierkohle. Die von neuem gefällte Säure war fast immer rein. Aus 10 g Amidsäuren wurden 8,5—9 g stickstofffreie Dicarbonsäure erhalten. Will man letztere krystallisieren, so benutzt man am besten verdünnten Alkohol.

0,1512 g gaben 0,4107 CO₂ und 0,0546 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	74,07	74,08
H	4,11	4,01

Die Chrysidiphensäure ist wenig in heißem und fast gar nicht in kaltem Wasser löslich; von Alkohol, Äther und Chloroform wird sie reichlich gelöst. Sie schmilzt bei 199°. Bei stärkerem Erhitzen liefert sie fast ganz glatt Chrysoketon.



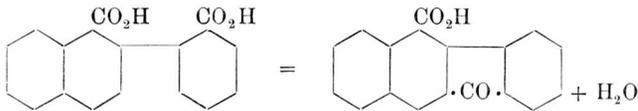
Demselben waren nur geringe Mengen von 2-Phenylnaphtalin beigemischt.

Die Zusammensetzung des *Silbersalzes* bestätigt obige Formel. Dasselbe erhält man als farblosen Niederschlag beim Versetzen der in Ammoniak gelösten Säure mit Silbernitrat.

0,2080 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,088 Ag.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₀ O ₄ Ag ₂	Gefunden
Ag	42,49	42,23

Durch wasserentziehende Mittel wird die Chrysodiphensäure genau so verwandelt wie die Diphensäure; Essigsäureanhydrid liefert das Anhydrid, konzentrierte Schwefelsäure dagegen Chrysoketoncarbonsäure, und zwar bildet sich als Hauptprodukt eine schwer esterifizierbare Säure, so daß die Ringbildung folgender Gleichung entspricht:

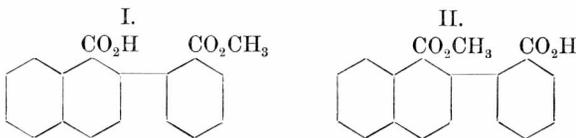


Dieselbe ist, wie weiter unten gezeigt ist, mit der von Graebe und Höhnigsberger beschriebenen identisch.

Die isomere Säure, welche das Carboxyl im Benzolkern enthält, tritt nur in geringer Menge auf.

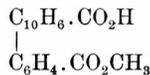
Esterifikation der Chrysodiphensäure.

Entsprechend der aufgelösten Formel liefert die Chrysodiphensäure beim Esterifizieren in der Kälte nur einen sauren Ester; auch bei Wasserbadtemperatur bilden sich nur sehr geringe Mengen des neutralen Esters. Der erstere muß auf Grund der V. Meyerschen Regel der Formel I entsprechen.



Beim Erwärmen von Chrysodiphensäureanhydrid mit Methylalkohol wird gleichfalls der Ester I gebildet. Der saure Ester II kann durch partielles Verseifen des Dimethylesters dargestellt werden. Den neutralen Ester haben wir aus chrysodiphensaurem Silber und Jodmethyl erhalten.

Der *Ester*



wurde aus einer Lösung der Dicarbonsäure in 10 Teilen Methylalkohol, Sättigen mit Chlorwasserstoff bei Lufttemperatur und Fällen der Lösung nach 24 stündigem Stehen mittels Wasser dargestellt. Er war vollständig in Natriumcarbonat

löslich. Krystallisation aus Methylalkohol lieferte Prismen vom Schmelzpunkt 124°.

0,1510 g gaben 0,4119 CO₂ und 0,0639 H₂O.

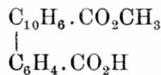
	Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ O ₄	Gefunden
C	74,49	74,40
H	4,61	4,70

Die Lösung in Ammoniak gibt mit Silbernitrat versetzt eine Silbersalzfällung.

0,1551 g gaben 0,0407 Ag.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₃ O ₄ Ag	Gefunden
Ag	26,13	26,24

Zur Darstellung des Esters

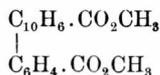


wurde der neutrale Ester mit 1 Mol. Ätzkali in methylalkoholischer Lösung während $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Auf Wasserzusatz schied sich nur eine sehr geringe Menge unveränderter Ester aus. Der aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällte saure Ester wurde aus Methylalkohol krystallisiert. Derselbe schmilzt bei 171,5° und ist in Alkalien sowie Alkalicarbonaten leicht löslich.

0,1301 g gaben 0,3568 CO₂ und 0,0555 H₂O.

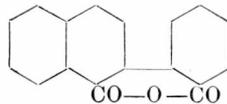
	Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ O ₄	Gefunden
C	74,49	74,77
H	4,61	4,74

Der *Dimethylester*



bildet sich bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz bei 100°. Er krystallisiert aus Methylalkohol in Tafeln und schmilzt bei 90°.

Anhydrid der Phenylnaphtalindicarbonsäure,



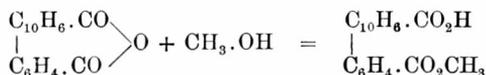
Zur Darstellung dieses Anhydrids wird die Phenylnaphtalindicarbonsäure mit $1\frac{1}{2}$ Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid

während einer Stunde auf 135—138° erhitzt. Beim Erkalten scheidet es sich in Krystallen aus, die, mit etwas Eisessig gewaschen, sofort rein sind. Die Ausbeute entsprach 94% der theoretischen.

0,1432 g gaben 0,4138 CO₂ und 0,0492 H₂O.

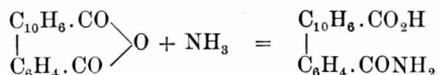
	Berechnet für C ₁₈ H ₁₀ O ₃	Gefunden
C	78,83	78,80
H	3,66	3,71

Das Anhydrid schmilzt bei 146°; bei starkem Erhitzen entsteht Chrysoketon. Es läßt sich gut aus Eisessig, dem man ein wenig Essigsäureanhydrid zusetzt, krystallisieren und bildet farblose Nadeln. Durch Kochen mit Wasser geht es in die Säure über. Beim Erwärmen mit Methylalkohol liefert es den sauren Ester vom Schmelzpunkt 124°, also denjenigen, der sich beim direkten Esterifizieren der Säure bildet.

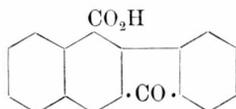


Wird das Anhydrid kurze Zeit, 15—30 Minuten, mit einer Ammoniaklösung von 10% erwärmt, so geht es in Lösung und durch Säuren wird die nicht esterifizierbare Amidsäure vom Schmelzpunkt 220° gefällt. Ihre Lösung in Methylalkohol wurde unter Abkühlen mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach 24stündigem Stehen mit Wasser gefällt. Der Niederschlag war vollständig in Natriumcarbonat löslich. Sie enthielt also keine Beimengung der höher schmelzenden und esterifizierbaren Amidsäure.

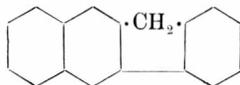
Die Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid entspricht also folgender Gleichung:



Läßt man das Ammoniak als Gas auf geschmolzenes Anhydrid einwirken, so bilden sich Gemenge von stickstoffhaltigen Verbindungen, deren Untersuchung nicht weiter verfolgt wurde, da diese Versuche nur unternommen waren, um so vielleicht zu dem Imid oder zu der isomeren Amidsäure, welche die Gruppe CONH₂ im Naphtalin enthält, zu gelangen. Die Bildung derselben konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Chrysoketoncarbonsäure, $C_{18}H_{10}O_3$,

Graebe und Hönigsberger hatten beobachtet, daß bei der Umlagerung des Chrysochinonoxims bei $130-140^\circ$ an Stelle der Chrysodiphenamidsäure vom Schmelzpunkt 220° eine Chrysoketoncarbonsäure auftritt. Dieselbe ist identisch mit dem Hauptprodukte der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Chrysodiphenensäure. Um nun zu entscheiden, ob dieselbe das Carboxyl im Naphtalin oder Benzol enthalte, wurde versucht, sie zu esterifizieren. Bei 24stündigem Stehen mit Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, hatten sich nur Spuren eines Esters gebildet. Sowohl der ungelöst gebliebene Anteil, wie der in Lösung gegangene war vollständig und leicht in Natriumcarbonat löslich. Auch bei Wasserbadtemperatur war keine Esterifikation eingetreten. Hiernach muß man annehmen, daß das Carboxyl im Naphtalin unverändert bleibt und das andere Carboxyl die Ringbildung bewirkt. Es kann demnach diese Säure sich nicht von dem bekannten Chrysoketon, welches ein 1,2-Derivat des Naphtalins ist, herleiten, sondern von einem isomeren Keton, entsprechend obiger Formel. Nun hatten Graebe und Hönigsberger früher gefunden, daß sie beim Erhitzen mit Natronkalk dasselbe Chrysoketon liefert, welches aus Chrysen erhalten werden kann, so daß hier ein Widerspruch vorlag. Wir haben die Chrysoketoncarbonsäure mit Zinkstaub erhitzt und einen Kohlenwasserstoff gewonnen, der in betreff des Schmelzpunktes, sowie der Eigenschaften des Pikrats mit dem Chrysofluoren übereinstimmt. Es war uns nicht möglich, bisher diesen Widerspruch zu lösen. Vielleicht erfolgt bei der immerhin verhältnismäßig hohen Temperatur der Zinkstaubreaktion eine Umlagerung desjenigen Chrysofluorens:



welches hätte entstehen sollen, in das bekannte Chrysofluoren.

Zur Darstellung der Chrysoketoncarbonsäure muß man die Chrysodiphenensäure bei gewöhnlicher Temperatur mit konzen-

trierter Schwefelsäure behandeln, da beim Erwärmen in zu reichlicher Menge Sulfonsäuren entstehen. Für 1 g Chrysodiphensäure wurden 8 ccm konzentrierte Schwefelsäure angewandt und gut umgerührt, bis sich alles gelöst hatte und dann 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Die Lösung nimmt rasch eine intensiv braune Färbung an. Läßt man die Schwefelsäure nur 1—2 Stunden einwirken, so kann etwas Chrysodiphensäure unverändert bleiben. Man gießt die Masse in Wasser und filtriert die ausgeschiedene gelbrote Säure. Um dieselbe von geringen Mengen Chrysoketon, welches bei allen Darstellungen auftrat, zu trennen, löst man sie in Natriumcarbonat und fällt wieder mit Salzsäure. Durch Krystallisieren aus Eisessig kann man sie leicht rein erhalten. Sie ist, wie schon früher angegeben, orangegelb und die Lösungen der Salze zeigen dieselbe Färbung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 283°.

0,1163 g gaben 0,4798 CO₂ und 0,0582 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₀ O ₃	Gefunden
C	78,83	78,64
H	3,64	3,84

Übereinstimmend mit diesen Zahlen gab das *Silbersalz*, welches aus der Auflösung der Säure in Ammoniak durch salpetersaures Silber als orangegefärbter Niederschlag erhalten wird, folgende Werte:

0,1632 g gaben 0,0448 Ag.

	Berechnet für C ₁₈ H ₉ O ₃ Ag	Gefunden
Ag	28,34	28,06

68.

Über Derivate des Chrysens.

(Ann. Chem. 335. 122—138 [1904].)

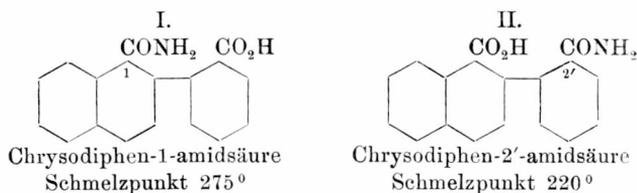
Gelegentlich der verschiedenen von mir und meinen Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten über Chrysen wurden eine Reihe von Beobachtungen gemacht, über die ich noch nichts veröffentlicht habe, da ich sie vorher noch kontrollieren und

vervollständigen wollte. Ich stelle sie jetzt unter folgender Einteilung zusammen:

1. Chrysodiphenamidsäuren,
2. Naphtophenanthridone und Naphtophenanthridine,
3. β -Chrysensäure,
4. Chrysoketon,
5. Chrysofluoren,
6. Dinaphtylendiphenylenäthen.

1. *Chrysodiphenamidsäuren*, $C_{18}H_{13}O_3N$.

Graebe und Hönigsberger¹⁾ hatten bei der Umlagerung des Chrysenchinnoxims in zugeschmolzenen Röhren, entsprechend den von Wegerhoff für Phenanthrenoxim gemachten Angaben, niemals das Imid der Chrysensäure, sondern immer die 1 Mol. Wasser mehr enthaltenden Amidsäuren und zwar meist Gemenge der beiden theoretisch möglichen Isomeren erhalten. Auch bei der viel bequemeren Umlagerung in offenem Gefäße entstehen fast immer gleichzeitig die beiden Säuren. Sie lassen sich durch Esterifikation trennen; die höher schmelzende Amidsäure liefert leicht einen Ester und entspricht also der Formel I, während der nicht esterifizierbaren, niedriger schmelzenden Säure die Formel II zuzuerteilen ist.



Häufig waren bei den Darstellungen die Mengen der beiden Isomeren annähernd gleich, in einzelnen Fällen trat die Säure II in überwiegender Menge und einige Male fast ausschließlich auf. Es wurden verschiedene Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob dies von dem angewandten Oxim abhängt, da das Chrysenchinon zwei isomere Monooxime bilden kann, oder ob die Versuchsbedingungen bei der Umlagerung die Bildung der einen oder der anderen Amidsäure begünstigen. Ein definitives Resultat wurde hierbei nicht gewonnen; doch scheint

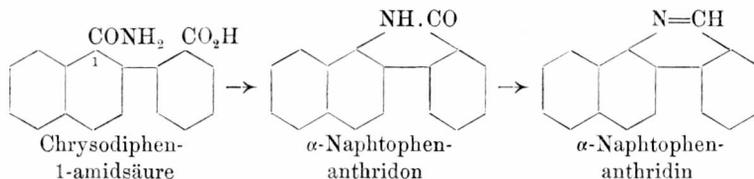
¹⁾ Ann. Chem. **311**. 372 [1900]. Dieses Buch, Abhandl. **65**. S. 509.

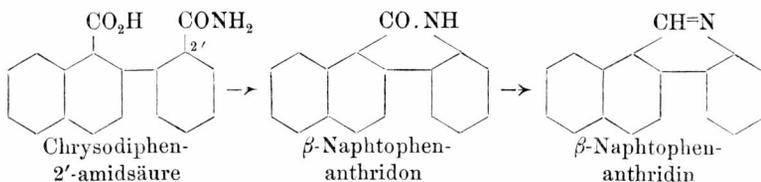
die Menge der Amidsäure I um so größer zu sein, je länger die Zeit ist, bei der die Umlagerung vorgenommen wird. Es gelang aber nicht, die reine 2'-Chryso-diphenamidsäure (Formel II) durch Erwärmen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in einem Salzsäurestrom in die 1-Säure überzuführen.

Zur Darstellung der beiden Amidsäuren wurde das Chrysochinonoxim, wie oben bei der Darstellung der Chryso-diphen-säure angegeben ist, in offenem Gefäße umgelagert. Zur Trennung derselben wurde das Gemenge, welches gegen 200° schmilzt, mit der zehn- bis zwölfwachen Menge Methylalkohol übergossen, die Flüssigkeit unter Abkühlen mittels Wasser von Lufttemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Der meiste Methylalkohol und die Salzsäure wurden durch Abblasen verjagt. Man fügt zum Rückstande Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion. Die nicht esterifizierbare Säure vom Schmelzpunkt 220° geht in Lösung und der Ester der Amidsäure vom Schmelzpunkt 275° bleibt ungelöst. Dieser Methylester schmilzt roh gegen 150° und nach dem Umkrystallisieren bei 170°. Er wird durch Kochen mit alkoholischer Natron- oder Kalilauge verseift und liefert die 1-Amidsäure. Den Schmelzpunkt der reinen Säure haben wir bei 275°, also etwas höher als früher bei Graebe und Hönigsberger gefunden. In betreff des Verhaltens der beiden Verbindungen ist noch zu ergänzen, daß die 1-Amidsäure auch durch Salzsäure bei 150° nicht verseift wird, während dies bei der 2-Amidsäure der Fall ist, doch wird diese dabei unter Kohlendioxydabspaltung zum größten Teile in Chrysensäure verwandelt.

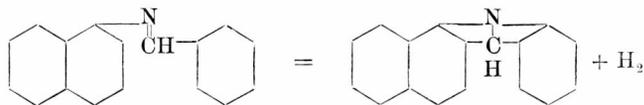
2. Naphthophenanthridone und Naphthophenanthridine.

Entsprechend der Überführung der Diphenamidsäure in Phenanthridon und in Phenanthridin können aus Chrysendiphenamidsäuren die entsprechenden Derivate erhalten werden.





Die Namen dieser Verbindungen leite ich in Übereinstimmung mit einem früher von mir gemachten Vorschlage¹⁾ von Phenanthridon und Phenanthridin ab. Die Bezeichnungen α und β habe ich entsprechend den beiden Chrysensäuren gewählt, da die Naphtophenanthridone auch als Anhydroderivate der Aminochrysensäuren aufgefaßt werden können. Die Namen Chrysidine²⁾, welche von Amé Pictet und Ehrlich den aus α - und β -Benzylidennaphtylamin durch pyrogene Reaktion entstehenden Basen gegeben wurden, habe ich nicht adoptiert, um Mißverständnisse zu vermeiden. Infolge der Bildungsweise hatten die genannten Chemiker für ihr α -Chrysidin dieselbe Formel angenommen, die ich oben für das α -Naphtophenanthridin aufgestellt habe. Ein Vergleich der beiden Basen hat aber zu dem Resultate geführt, daß α -Chrysidin und α -Naphtophenanthridin nicht identisch sind. Da nun über die Konstitution des letzteren, infolge der Bildungsweise, kein Zweifel besteht und da das α -Benzylidennaphtylamin durch pyrogene Reaktion ebensogut eine dem Acridin als dem Phenanthridin entsprechende Base liefern kann, so erschien es wahrscheinlich, daß das α -Chrysidin ein Naphtacridin ist, dessen Bildung folgender Gleichung entspricht:



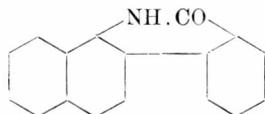
Herr Professor Pictet war so freundlich, mir eine kleine Probe seines α -Chrysidins zu geben. Dasselbe schmilzt bei 108° , während der Schmelzpunkt des α -Naphtophenanthridins bei 135° liegt. Auch zeigen die Salze beider Basen große Verschiedenheiten.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 3066 (1894).

²⁾ Ann. Chem. **266**. 153 (1891).

Für die Ansicht, daß das Chrysidin dem Acridin und nicht dem Phenanthridin analog ist, spricht das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Das Chrysidin liefert, genau wie dies beim Acridin der Fall ist, selbst bei Spuren eine intensiv gelb gefärbte Lösung, die grün fluoresziert. Die beiden Naphtophenanthridine lösen sich bei Anwendung kleiner Mengen farblos in konzentrierter Schwefelsäure; diese Lösungen zeigen dieselbe blaue Fluorescenz wie Phenanthridin. Ferner sind die Salze des Chrysidins stark gelb, diejenigen der Naphtophenanthridine kaum gefärbt. Vor kurzem hat Herr Dr. Ullmann aus *o*-Tolyl- α -naphtylamin beim Erhitzen mit Bleioxyd ein Naphtoacridin erhalten, dem der Bildung nach obige für α -Chrysidin gegebene Formel zukommt. Ein Vergleich des letzteren mit dem Naphtoacridin hat nun vollständige Übereinstimmung ergeben. Herr Dr. Ullmann hat dann festgestellt, daß auch das β -Chrysidin mit dem Naphtoacridin aus *o*-Tolyl- β -naphtylamin übereinstimmt. Es ist bemerkenswert, daß die pyrogene Ringbildung bei den Benzylidenderivaten der beiden Naphtylamine in anderer Weise verläuft als beim Benzylidenanilin, welches kein Acridin sondern Phenanthridin liefert.

α -Naphtophenanthridon, $C_{17}H_{11}ON$,



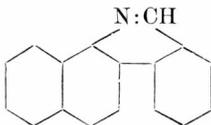
5 g Chrysidiphenamidsäure vom Schmelzpunkt 275° wurden in 20 ccm Natronlauge von 10 % gelöst und die berechnete Menge aus 2 Atomen Chlor und 3 Mol. Ätznatron dargestellter Hypchloritlösung, also entsprechend 1,45—1,5 g Chlor, zugefügt und die Mischung während 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man fällt mit Salzsäure, nachdem man zweckmäßig einen Tropfen einer Bisulfitlösung zugegeben hat. Der Niederschlag wird noch feucht mit etwas Natriumcarbonatlösung behandelt, um allenfalls unveränderte Amidsäure zu entfernen. Der Rückstand besteht aus reinem α -Naphtophenanthridon. Die Ausbeute betrug 4,1—4,2 g, ist also so gut wie quantitativ. Aus Eisessig krystallisiert, schmilzt es bei $332,5^{\circ}$; es läßt sich sublimieren.

0,1320 g gaben 0,4015 CO₂ und 0,0565 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₁ ON	Gefunden
C	83,22	83,00
H	4,58	4,79

Das Naphtophenanthridon ist in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr wenig, ziemlich reichlich in heißem Eisessig löslich. Vollkommen rein ist es farblos. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung, aber mit schwach blauer Fluoreszenz.

α-Naphtophenanthridin, C₁₇H₁₁N,



α-Naphtophenanthridon wurde mit der 15fachen Menge Zinkstaub in einer Röhre erhitzt. Das Destillat wurde in Chloroform gelöst, das Chloroform abgedampft, etwas Salzsäure hinzugegeben und das gebildete Chlorhydrat aus heißem Wasser krystallisiert. Aus 2 g Naphtophenanthridon wurden 1,4 g krystallisiertes Chlorhydrat erhalten. Aus diesem Salze erhält man durch gelindes Erwärmen die freie Base, welche, aus Alkohol krystallisiert, farblose Blättchen bildet, die bei 135,5° (korrigiert) schmelzen.

0,1275 g gaben 0,4170 CO₂ und 0,0565 H₂O. 0,1044 g gaben 5,7 cem N bei 15° und 736 mm.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₁ N	Gefunden
C	89,03	89,20
H	4,84	5,05
N	6,13	6,19

Löst man eine Spur Naphtophenanthridin in konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, die prachtvoll blau fluoresciert. Bei relativ größeren Mengen der Base ist die Flüssigkeit ganz schwach gelblich gefärbt.

Das *Chlorhydrat*, C₁₇H₁₁N,ClH + H₂O, erhält man am besten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure. Es ist schwer in kochendem, etwas salzsäurehaltigem Wasser löslich und fast unlöslich bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Auswaschen mit Wasser verliert es Salz-

säure. Das Chlorhydrat besitzt eine schwach gelbe Färbung, ebenso sind die Lösungen nur wenig gefärbt. Bei 235° schmilzt es unter Zersetzung. Über Kalk bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Salz entspricht obiger Formel.

0,1710 g gaben 0,0860 AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}ONCl$	Gefunden
Cl	12,60	12,44

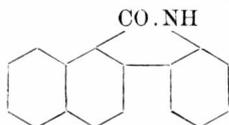
Goldchlorid fällt aus der heißen Lösung des Chlorhydrats ein gelbgefärbtes, in Wasser nur äußerst wenig lösliches *Gold-salz*, welches bei 218° schmilzt. *Quecksilberchlorid* liefert ein bei 258° schmelzendes Salz. Das *Pikrat* wurde durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Naphthophenanthridin und von Pikrinsäure in Form eines gelben Niederschlags erhalten, der in Alkohol so gut wie unlöslich ist und bei 256° unter Zersetzung schmilzt.

0,3060 g gaben 0,1650 Ammoniumpikrat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}N + C_6H_2(NO_2)_3OH$	
Pikrinsäure	50,00	50,20

Das zurückgewonnene Naphthophenanthridin schmolz wie vorher bei 135,5°.

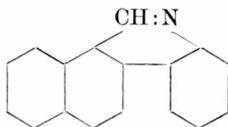
β-Naphthophenanthridon, $C_{17}H_{11}ON$,



Die Chryso-diphenaminsäure vom Schmelzpunkt 220° wurde genau so mit Natriumhypochlorit und Natronlauge behandelt, wie oben bei der Gewinnung des *α-Naphthophenanthridons* angegeben ist. Aus 5 g der Amidsäure wurden 3,9—4 g Naphthophenanthridon erhalten. Dasselbe schmilzt, aus Eisessig kristallisiert, bei 338°. Es ist in Äther unlöslich und in Alkohol und Benzol wenig löslich. Es ist farblos.

0,1984 g gaben 0,6065 CO_2 und 0,0841 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{11}ON$	Gefunden
C	83,32	83,31
H	4,58	4,68

β-Naphtophenanthridin,

Diese Base wurde aus dem β -Naphtophenanthridon durch Glühen mit Zinkstaub erhalten, und zwar lieferten 2 g des Ketons 1 g reines Naphtophenanthridin. Dieses schmilzt bei 182°.

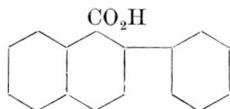
0,1185 g gaben 0,3860 CO₂ und 0,0518 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₁ N	Gefunden
C	89,03	88,89
H	4,84	4,86

Diese Base ist in Alkohol sehr reichlich löslich und läßt sich am besten aus verdünntem Alkohol krystallisieren. Ganz rein bildet sie farblose Blättchen. Geringe Mengen liefern mit konzentrierter Schwefelsäure eine farblose Lösung mit blauer Fluorescenz.

Das *Chlorhydrat*, C₁₇H₁₁N, ClH, ist in heißem, salzsäurehaltigem Wasser ziemlich reichlich, bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig löslich. Die Farbe des Salzes ist hellgelb. Es schmilzt bei 220°.

3. *β-Chrysensäure*, C₁₇H₁₂O₂,
(*2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure*),



In einer Mitteilung über die Konstitution der Chrysen-säure hatte ich nachgewiesen, daß beim Schmelzen des Chrysochinons mit Kalihydrat neben der von Bamberger und Burgdorf beschriebenen Säure eine zweite entsteht, welche ich als β -Chrysensäure bezeichnet hatte und welche das Carboxyl im Naphtalin enthält.¹⁾ Wie von Hönigsberger und mir angegeben wurde, erhält man das Gemenge beider Säuren am

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 680 [1900].

besten, wenn man bei Gegenwart von Bleisuperoxyd verschmilzt.¹⁾ Die aus der Schmelze gefällten Säuren wurden in heißem Eisessig gelöst und so viel kochendes Wasser hinzugegeben, bis sich Krystalle zu bilden anfangen. Beim Erkalten scheidet sich die α -Chrysensäure vom Schmelzpt. 190° (2-Phenyl-naphthalin-2'-carbonsäure) zum größten Teile aus. Die Reindarstellung der in der Mutterlauge enthaltenen β -Chrysensäure war anfangs ziemlich schwierig. Ich adoptierte schließlich folgendes Verfahren. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedampft, wobei ein Sirup zurückbleibt. Derselbe wird mit wenig heißem Wasser ausgezogen und der Rückstand mit Barytwasser erwärmt, der Überschuß des Bariumhydroxyds mit Kohlensäure gefällt und filtriert. Die Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation konzentriert. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Bariumsalz liefert auf Salzsäurezusatz fast reine β -Chrysensäure; dieselbe schmolz bei $109-110^{\circ}$. Durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure erhält man sie ganz rein; Schmelzpt. 114° .

0,1890 g gaben 0,5670 CO_2 und 0,0828 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gefunden
C	82,24	81,92
H	4,83	4,86

Sie ist kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie schon bei Lufttemperatur in Chrysoketon verwandelt.

Das *Silbersalz* wurde aus dem Ammoniumsalz erhalten; es ist in Wasser unlöslich.

0,1958 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0598 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$	Gefunden
Ag	30,40	30,15

Der *Methylester* entsteht nicht bei Einwirkung von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur auf β -Chrysensäure. Auch beim Erwärmen mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff hatten sich nur Spuren gebildet. Dagegen kann er aus dem Silbersalz und Jodmethyl

¹⁾ Ann. Chem. **311**. 269 [1900]. Dieses Buch, Abhandl. **65**. S. 509.

durch Erwärmen am aufsteigenden Kühler dargestellt werden. Er ist in Methylalkohol leicht löslich und schmilzt bei 75°.

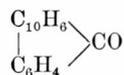
0,1565 g gaben 0,4745 CO₂ und 0,0774 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₂	Gefunden
C	82,41	82,68
H	5,38	5,44

Der Methylester läßt sich beim Kochen mit wässriger Natronlauge nicht verseifen; auch bei längerem Kochen mit alkoholischem Ätznatron tritt nur spurenweises Verseifen ein. Das Verhalten der beiden Chrysensäuren¹⁾ beim Esterifizieren kann auch zum Trennen benutzt werden, doch bietet dies gegenüber der Trennung mittels Essigsäure keinen Vorzug. 8 g der direkt aus Chrysochinon erhaltenen Säuren, welche mit 80 g Methylalkohol während 2 Stunden im Chlorwasserstoffstrome erhitzt wurden, lieferten nach dem Verseifen des gebildeten Esters 3,7 g α -Chrysensäure.

Ebenso schwierig wie die direkte Esterifizierung erfolgt auch die Amidbildung der β -Chrysensäure. Behandelt man sie bei Gegenwart von Benzol mit Phosphorchlorid, wobei man auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt, und leitet nach dem Erkalten Ammoniak ein, so wird kein *Amid* erhalten. Der größte Teil der Säure wurde zurückgewonnen und nur ein kleiner Teil war in Chrysoketon verwandelt. Die α -Chrysensäure liefert unter denselben Umständen, wie in der Arbeit von Graebe und Hönigsberger angegeben ist, das entsprechende Amid.

4. Chrysoketon, C₁₇H₁₀O,

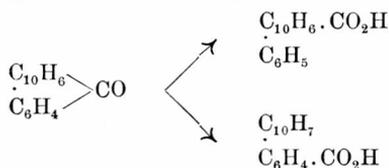


Bamberger und Kranzfeld haben dies Keton durch Destillation eines Gemenges von Chrysochinon und Bleioxyd

¹⁾ Die Chrysensäure vom Schmelzp. 190° wird bei 24stündigem Stehen mit Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, zum größten Teile esterifiziert. Bei Wasserbadtemperatur tritt die Esterbildung fast vollständig ein. Der so erhaltene Ester schmilzt bei 63° und läßt sich durch alkoholisches Natron rasch verseifen. Auch wässrige Natronlauge bewirkt Zersetzung, doch ist zum vollständigen Verseifen ein längeres Kochen nötig.

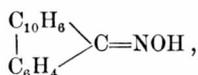
dargestellt und bei vermindertem Druck 70—75% der theoretischen Ausbeute erhalten. Doch ist die Darstellung eine mühsame. Bequemer ist es, das Chrysochinon in die Chrysensäuren und dann diese in Chrysoketon zu verwandeln; die Ausbeute entsprach 75—80% der theoretischen. Das aus Chrysochinon nach Graebe und Höningsberger durch Schmelzen mit Kalihydrat und Bleisuperoxyd dargestellte Gemisch beider Säuren wird in die 15fache Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Man läßt 1—2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag kalt oder unter Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, um allenfalls unveränderte Chrysensäure zu lösen. Auch bilden sich immer geringe Mengen Sulfosäuren. 25 g Chrysochinon lieferten 21—21,5 g Chrysensäuren und daraus 16,5—17 g Chrysoketon von 126—128° Schmelzpunkt; vollkommen reines Keton schmilzt bei 132,5°. Daß dasselbe Chrysoketon aus α -Naphtoylbenzoesäure erhalten werden kann, habe ich schon früher mitgeteilt und ist unten beim Chrysofluoren durch Formeln veranschaulicht.

Beim Verschmelzen des Chrysoketons mit Ätznatron bildet sich ein Gemenge der beiden Chrysensäuren:



Das Keton wurde in die dreifache Menge auf 220—230° erhitztes Natronhydrat nach und nach eingetragen und dann noch während einer halben Stunde die Temperatur auf ungefähr 230° erhalten. 5 g Chrysoketon lieferten 4,8—4,9 g Säure, aus der sich durch Krystallisation aus verdünntem Eisessig 2,5 g hochschmelzende Chrysensäure isolieren ließ. Auch beim Schmelzen mit Ätzkali traten beide Säuren auf, doch hatte sich relativ etwas mehr der hochschmelzenden Säure gebildet.

Das *Chrysoketonoxim*,



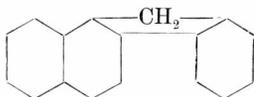
wurde dargestellt, um bei dem auf verschiedene Art erhaltenen

Chrysoketon noch durch einen zweiten Schmelzpunkt einen Vergleich möglich zu machen. Das Chrysoketon wurde mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin einige Stunden in alkoholischer Lösung bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich schön goldgelbe Tafeln aus, welche nach nochmaligem Krystallisieren bei 202° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind reichlich in heißem und weniger in kaltem Alkohol löslich. Auch aus Benzol lassen sie sich gut krystallisieren.

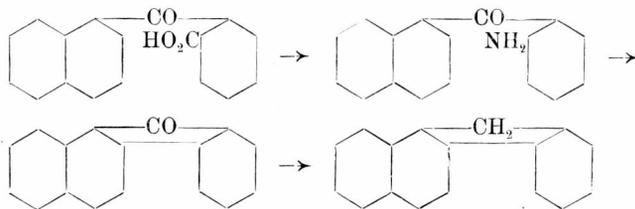
0,1400 g gaben 0,4265 CO_2 und 0,0583 H_2O . 0,1460 g gaben 7,7 ccm N bei 18° und 731 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ON}$	Gefunden
C	83,26	83,15
H	4,49	4,63
N	5,71	5,86

5. Chrysofluoren, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$,



Bamberger und Kranzfeld¹⁾ hatten diesen Kohlenwasserstoff durch Reduktion des Chrysoketons mittels Jodwasserstoff und Phosphor bei $150-160^{\circ}$ dargestellt. Ich hatte dann gefunden, daß er mit dem Kohlenwasserstoff identisch ist, der beim Glühen von Chrysochinon mit Natronkalk neben β -Phenylnaphtalin entsteht²⁾, sowie mit demjenigen³⁾, der synthetisch aus α -Naphtoylbenzoesäure entsprechend folgenden Formeln erhalten wird:



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**. 1934 [1885].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 954 [1894]. Dieses Buch, Abhandl. **62**. S. 500.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**. 826 [1896]. Dieses Buch, Abhandl. **63**. S. 503.

Auch durch Erhitzen mit Zinkstaub läßt sich das Chrysoketon leicht in Chrysofluoren verwandeln, und diese Methode ist, wenn es sich um geringe Mengen, 1—2 g, handelt, die bequemste; sie liefert, in einer Verbrennungsröhre ausgeführt, fast ebenso gute Ausbeute wie die mittels Jodwasserstoff. Bei dem hohen Siedepunkte des Chrysoketons kann man auch ein Gemenge von Chrysoketon mit der 12—15fachen Menge Zinkstaub in einer Retorte der Destillation unterwerfen, doch waren die Ausbeuten etwas geringer; 5 g Chrysoketon lieferten 3,5 g Destillationsprodukt, welches aber etwas unverändertes Keton enthielt; dieses konnte jedoch leicht durch Erwärmen mit Alkohol entfernt werden. Es wurden 2,9 g reines Chrysofluoren erhalten. Will man größere Mengen Chrysoketon reduzieren, so erwärmt man am besten mit Jodwasserstoff in offenem Gefäß. 10 g Chrysoketon, 20 ccm Jodwasserstoffsäure von 50% oder 18 ccm von 57% und 2 ccm Wasser und 2 g roter Phosphor werden während 8—10 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Doch hängt die Zeit etwas von der Art des Erhitzens ab. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, wozu aber verhältnismäßig viel nötig ist. Es bleiben geringe Mengen von rotem Phosphor und von einer hochschmelzenden, schwer löslichen Substanz zurück. Die Ausbeute ist eine sehr gute, 85—88% der theoretischen; 8—8,2 g Kohlenwasserstoff aus 10 g Chrysoketon. Versuche, das Chrysoketon mit Natrium und absolutem Alkohol zu reduzieren, entsprechend den von Klages und Allendorf für Benzophenon gemachten Angaben, lieferten keine guten Resultate. Die Lösung wurde erst violett und dann gelb. Auf Wasserzusatz schied sich ein harziges Produkt aus, welches durch Umkrystallisieren reines Chrysofluoren lieferte; es wurden aus 5 g Chrysoketon nur 1,2—1,3 g erhalten.

Das Chrysofluoren schmilzt entsprechend den Angaben von Bamberger und Kranzfeld bei 188°. Sein Siedepunkt ist 35° tiefer als der des Schwefels, also bei 413°. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Benzol löst es heiß ziemlich reichlich, bei 15° sind in 100 Tln. Benzol nur 4,9 Tle. Chrysofluoren löslich. Heißer Alkohol löst es schwierig und kalter sehr wenig; 100 Tle. Alkohol von 95% bei 15°

nur 0,2 Tle. Chloroform ist ein besseres Lösungsmittel als Benzol.

Das Chrysofluoren wird durch Chromsäure genau so wie Fluoren in das entsprechende Keton verwandelt. 1,2 g Chrysofluoren mit 3 g Natriumbichromat und 5 ccm Eisessig 2 bis 3 Stunden am aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, lieferten 1,1 g Chrysoketon. Vor einiger Zeit hat R. Fanto¹⁾ vorgeschlagen, bei der Oxydation des Fluorens mit Natriumbichromat und Eisessig etwas Schwefelsäure zuzugeben, um die Bildung von schwer löslichem, basischen essigsäuren Chrom zu vermeiden. Bei sehr zahlreichen, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Darstellungen des Fluorens nach den Angaben von Graebe und Rateanu ist dieses basische Chromsalz nie aufgetreten. Es bildet sich offenbar nur dann, wenn beim Kochen von Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig sich ein Teil des letzteren infolge ungenügenden Funktionierens des aufsteigenden Kühlers verflüchtigt. Ich hatte früher auch bei einigen Darstellungen Schwefelsäure hinzugegeben, doch keinen Vorteil dabei gefunden.

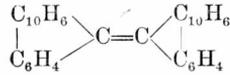
Das *Pikrat des Chrysofluorens* besteht aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 2 Mol. Pikrinsäure, und zwar auch dann, wenn man bei der Darstellung gleiche Moleküle beider Körper anwendet. Man stellt es am besten durch Auflösen beider Bestandteile in Chloroform dar, und zwar im Verhältnis, welches der Analyse entspricht. Das Pikrat bildet orangerote Krystalle, welche bei 127,5⁰ schmelzen. Analyse I entspricht einem Pikrat, welches aus gleichen Molekülen und Analyse II einem solchen, welches aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 2 Mol. Pikrinsäure erhalten wurde.

I. 0,4292 g gaben 0,3138 Ammoniumpikrat. II. 0,3849 g gaben 0,2812 Ammoniumpikrat.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{17}H_{12} + 2C_6H_2(NO_2)_3.OH$	I.	II.
Pikrinsäure	67,95	68,09	68,02

Alkohol wirkt zersetzend auf das Pikrat.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **19**. 585 [1898].

6. *Dinaphtylendiphenyläthen*, $C_{34}H_{20}$,

Durch Einwirkung von Bleioxyd bei höherer Temperatur auf Chrysofluoren wird, wie ich in Gemeinschaft mit G. Darier¹⁾ fand, ein gefärbter Kohlenwasserstoff erhalten, der dem roten Dibiphenyläthan aus Fluoren entspricht. Wir haben damals den Versuch genau so ausgeführt wie bei dem Fluoren. Das Chrysofluoren wurde mit dem vierfachen Gewicht Bleioxyd auf eine Temperatur von 320—330° erhitzt. Doch war dem gefärbten Produkte immer sehr viel des farblosen Dinaphtylendiphenyläthans beigemischt. Steigert man die Temperatur oder erhitzt man sehr lange, so wird ein großer Teil verbrannt. Ich habe nun eine Reihe von Versuchen gemacht, um eine bessere Darstellung zu erzielen. Der gefärbte Kohlenwasserstoff wird auch erhalten, wenn man Chrysofluoren mit Bleioxyd destilliert und zwar bei gewöhnlichem Druck, wie im luftleeren Raume, aber immer war die Reinigung eine schwierige oder die Ausbeute eine geringe. Bei Anwendung von Bleisuperoxyd an Stelle von Bleioxyd entsteht er gleichfalls, doch bildet sich gleichzeitig noch ein anderer gefärbter Körper, dessen Lösungen violett sind, während die Farbe derjenigen des Dinaphtylendiphenyläthens rot ist. Es ist recht schwierig, das Dinaphtylendiphenyläthen zu isolieren und gelang nur nach sehr zahlreichen Krystallisationen. Das Produkt der Einwirkung von Bleioxyd wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann Petroläther zugesetzt, wodurch die übrigen Bestandteile ausgeschieden wurden. Dann wurde wiederholt aus einem Gemenge von Chloroform und Petroläther krystallisiert. Es wurden undeutlich ausgebildete Krystalle von dunkel violett-roter Farbe erhalten, die in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht und wenig in Alkohol löslich sind. Die Farbe der Lösungen ist intensiv rot und entspricht ziemlich genau derjenigen der Fuchsinlösungen. Diese Färbung ist also röter und zugleich intensiver als die des Dibiphenyläthens, dessen Lösungen gelbrot wie Kaliumbichromat sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 180—190° gefunden.

¹⁾ Rev. générale de chim. pure et appl. 1889. 11.

Folgende Analyse beweist, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt.

0,1192 g gaben 0,4150 CO₂ und 0,0520 H₂O.

	Berechnet für C ₃₄ H ₂₀	Gefunden
C	95,32	94,96
H	4,68	4,85

Die Schwierigkeit, den Kohlenwasserstoff rein zu erhalten, hat mich verhindert, ihn eingehender zu untersuchen. Ich habe mich darauf beschränkt, die Analogie mit dem Dibiphenyläthen festzustellen. Fügt man Brom zu einer Lösung in Chloroform, so tritt nach und nach Entfärbung ein und aus der Lösung werden beim Verdunsten des Chloroforms farblose Krystalle erhalten. Die Analyse gab etwas mehr Brom, als einem Additionsprodukte von 2 Atomen entspricht, es war also auch etwas Brom substituiert. Wird die farblose Lösung des Bromids in Toluol mit Natrium erhitzt, so färbt sich dieselbe sofort intensiv rot und nach dem Verdampfen des Toluols erhält man den gefärbten Kohlenwasserstoff wieder regeneriert. Danach unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß derselbe dem aus Fluoren durch Bleioxyd erhaltenen roten Kohlenwasserstoff analog ist und die oben gegebene Konstitutionsformel demselben zu erteilen ist.

Bei der Einwirkung von Bleioxyd bildet sich immer in reichlicher Menge ein bei 257° schmelzender Kohlenwasserstoff, der farblos ist, sich kaum in Alkohol, wenig in Äther und ziemlich gut in Benzol löst. Der Analyse nach enthält er 2 Atome Wasserstoff mehr als der violettrote, doch konnte er nicht durch Erhitzen mit Bleioxyd in den gefärbten verwandelt werden. Ich habe ihn nicht näher untersucht; vermutlich entspricht er einem Dinaphtylendiphenyläthan.

Bei den in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchen wurde ich aufs beste von meinen früheren Assistenten Herren Dr. O. Eckstein und Dr. W. Walter unterstützt.

VI.

Derivate des Acenaphtens.

69.

Über Acenaphten.

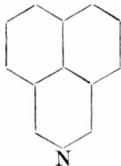
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 657—659 [1887].)

Durch die interessante Synthese der Naphtalsäure, welche die Herren Bamberger und Philip in dem letzten Heft der Berichte mitteilen, haben dieselben die Frage nach der Konstitution des Acenaphtens in schönster Weise gelöst. Gelegentlich einer Wiederholung der Berthelotschen Synthesen war mir dieselbe Formel, die jetzt durch die genannten Chemiker bewiesen ist, als wahrscheinlich erschienen. Hr. Ferko hatte auf meine Veranlassung eine Reihe pyrogener Synthesen ausgeführt und dabei sein Augenmerk wesentlich auf das Auftreten von Acenaphten und auf Bildung solcher Kohlenwasserstoffe gerichtet, die noch nicht bekannt waren, als Berthelot seine Untersuchungen mitteilte. Die Resultate von Ferko wollte ich mit anderen pyrogenen Reaktionen zusammenfassen, ich teile aber in der folgenden Abhandlung einen Auszug aus Ferkos Dissertation (Erlangen 1883) mit, da durch die Arbeit von Bamberger und Philip das Acenaphten an Interesse gewonnen hat. Ich selbst hatte die Synthesen nach Berthelot und Bardy soweit wiederholt, um dieselben kennen zu lernen und kann die Bildung des Acenaphtens aus α -Äthylnaphtalin bestätigen. Keine dieser Methoden ist aber geeignet, um sich Acenaphten zu verschaffen. Ich hatte früher wiederholt versucht, Acenaphten aus Teer zu erhalten. Jetzt ist es, dank der Versuche der Chemischen Fabrik-Aktien-Gesellschaft in Hamburg, in reiner Form zu haben. Ich hatte daher Hrn. Veillon veranlaßt, die Frage nach der Konstitution womöglich durch eine neue Untersuchung des Acenaphtens selbst zu lösen. Obwohl jetzt diese Frage durch die Untersuchung

von Bamberger und Philip entschieden ist, führe ich doch im Folgenden die Resultate, zu denen Veillon und ich in einer freilich noch wenig fortgeschrittenen Form gelangt sind, an, um Hrn. Veillon das Recht zu wahren, die unten erwähnte Base wie die chinonartigen Derivate des Acenaphtens genauer zu studieren.

Ferner teile ich die Betrachtungen mit, die mir die jetzt bewiesene Formel des Acenaphtens wahrscheinlich gemacht hatten, um gleichfalls darauf hinzuweisen, daß bei der Diskussion über die Konstitution des Acenaphtens die Berthelotschen Synthesen nicht genügend berücksichtigt wurden. Mit Recht hat Terisse darauf hingewiesen, daß jedenfalls ein Kohlenstoff in der α -Stellung sich befinden muß. Berücksichtigt man aber ferner, daß Äthylbenzol unter denselben Bedingungen, unter denen aus α -Äthylnaphtalin das Acenaphten entsteht, immer Styrol liefert, also keine Ringbildung zeigt, so erschien auch von vornherein die durch die Arbeit von Bamberger und Philip bewiesene Formel als die wahrscheinlichere, da nur durch dieselbe sich befriedigend erklärt, warum Äthylnaphtalin und Äthylbenzol sich verschieden verhalten.

Um für diese Formel Stützpunkte zu finden, haben Hr. Veillon und ich die Untersuchung des Acenaphtens nach zwei Richtungen unternommen. Wir haben versucht, das Imid der Naphtalsäure zu reduzieren. Es hat sich dabei gezeigt, daß das Naphtalimid nicht so leicht durch Zinn und Säure wie das Phtalimid reduziert wird und möglicherweise Naphtalimid und Phtalimid nicht dieselbe Konstitution haben. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht aber aus Naphtalimid eine Base, die, soweit wir es bisher bei der geringen Ausbeute feststellen konnten, unbedingt zu den Chinolinderivaten gehört, und wir halten es für wahrscheinlich, daß wir es mit einer Verbindung von folgender Konstitution:



zu tun haben, welche also von dem Isochinolin sich herleitet.

Bei der Oxydation des Acenaphtens zu Naphtalsäure wird, wie Behr und van Dorp sowie auch Terisse anführen, nur 12—22% von reinem Anhydrid gewonnen. Obwohl es uns gelang, etwas mehr zu erhalten, so zeigte sich, daß immer ein Teil des Kohlenwasserstoffs in anderer Weise oxydiert wird. Es entsteht neben der Säure ein hochschmelzendes, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Produkt. Am besten eignete sich Chloroform zum Lösen. Beim Erhitzen sublimieren schöne rote Nadeln, die in Form und Farbe dem sublimierten Alizarin ähnlich sind; es verkohlt aber dabei das Meiste. Die Analyse eines durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigten Produkts gab Zahlen, die am besten der Formel $C_{24}H_{14}O_2$ entsprechen. Der Schmelzpunkt liegt bei 260° , während die sublimierte Substanz etwas höher (260°) schmilzt.

Eine chinonartige Verbindung von anderer Zusammensetzung erhält man durch Oxydation von in Eisessig gelöstem Acenaphten mit Chromsäure oder chromsaurem Kali. Die aus Eisessig krystallisierte Substanz schmolz gegen 230° , besteht aus gelblichroten Nadeln oder säulenförmigen Krystallen und gab bei der Analyse Zahlen, die in der Mitte stehen zwischen den für die Formel $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CO} \\ \langle \quad \rangle \\ \text{CO} \end{matrix}$ und für Naphtalinsäureanhydrid $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CO} \\ \langle \quad \rangle \\ \text{CO} \end{matrix} O$ berechneten. Bei länger fortgesetztem Behandeln mit kohlensaurem Natron steigt der Kohlenstoffgehalt und nähert sich dem für das eigentliche Acenaphtenchinon $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CO} \\ \langle \quad \rangle \\ \text{CO} \end{matrix}$ berechneten. Durch Oxydation mit Permanganat erhält man Naphtalsäure. Wässrige schweflige Säure reduziert dieses Oxydationsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr.

Genf, Universitätslaboratorium.

70.

Über Oxydation des Acenaphtens

von C. Graebe und E. Gfeller.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25. 652—657 [1892].)

Anschließend an frühere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium haben wir die Oxydation des Acenaphtens von neuem studiert. Unsere Versuche betreffen erstens die Gewinnung von Naphtalsäure und zweitens die Charakterisierung der bei der Bildung dieser Säure auftretenden Nebenprodukte. In reinem Zustand haben wir bisher das Acenaphtenchinon, ein Diketon, $C_{24}H_{12}O_2$, und Acenaphtylen erhalten. Letzteres aber nur bei einigen wenigen Versuchen und in sehr geringer Menge.

Aus dem Verhalten des Acenaphtenchinons gegen Kalihydrat glauben wir die theoretisch nicht unwichtige Ansicht herleiten zu dürfen, daß ein und dasselbe Kohlenstoffatom nicht die beiden in Peristellung befindlichen Wasserstoffatome des Naphtalins ersetzen kann.

Darstellung der Naphtalsäure.

Die Methode von Graebe und Veillon¹⁾, Oxydation des Acenaphtens mittels Kaliumbichromat und Eisessig, ist von Herrn Dr. Anselm genauer ausgearbeitet worden; es ist ihm gelungen, beinahe quantitative Ausbeuten zu erhalten. Die wesentlichen Bedingungen sind, die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur einzuleiten und dann beim Siedepunkt der Essigsäure zu vollenden. Ferner ist erforderlich, ein sehr fein pulverisiertes Kaliumbichromat zu benutzen. Nach Anselm verfährt man folgendermaßen: 100 g Acenaphten, 600 g Kaliumbichromat und 1200 ccm Eisessig werden zuerst während 5 Stunden auf dem Wasserbad auf ungefähr 80° erwärmt und dann mit Rückflußkühler 25 Stunden lang bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt. Der Kolbeninhalt wird dann in heißes Wasser gegossen und soviel Schwefelsäure zugegeben, bis eine schwer lösliche, das Filtrieren verhindernde Chromverbindung in

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 659 [1887]. Dieses Buch, Abhandl. 69. S. 551.

Lösung gegangen ist. Der abfiltrierte Niederschlag wird kochend in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Tierkohle erwärmt und dann gefällt. Es werden so 125 g Säure erhalten, während der Theorie 140 g entsprechen. Gewöhnlich wurde die Säure noch durch Krystallisation aus heißer konzentrierter Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) gereinigt, wobei man sie farblos und als Anhydrid erhält.

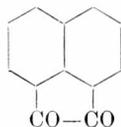
Bei Anwendung geringerer Mengen von Acenaphten gelang die Oxydation in etwas kürzerer Zeit. Es wurde wie oben verfahren, aber nur 15—18 Stunden im Ölbade erhitzt und fast theoretische Ausbeute erhalten; aus 25 g Acenaphten 30—31 g Naphtalsäureanhydrid statt 32 g.

Wir haben nun gefunden, daß die Oxydation sich viel schneller vollenden läßt, und man direkt ein reineres Produkt erhält, wenn man das Kaliumbichromat durch Natriumbichromat ersetzt. Die Ausbeuten sind nur wenig geringer; 28—29 g Anhydrid aus 25 g Kohlenwasserstoff. Es ist aber erforderlich, anfangs sehr vorsichtig zu arbeiten, da sonst die Oxydation zu heftig wird. 25 g Acenaphten werden in 300 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst; man läßt die Flüssigkeit bis auf 80° abkühlen und fügt nun anfangs sehr allmählich unter Rühren oder Schütteln 170—175 g grob gepulvertes Natriumbichromat hinzu und zwar mit der Vorsicht, daß die Temperatur nur bis 85° steigt. Läßt die Reaktion nach, so gibt man das Bichromat schneller hinzu und erwärmt schließlich auf dem Wasserbad. Bei obigen Mengen ist diese Operation ungefähr in einer Stunde vollendet. Wenn man gut auf die Temperatur achtet, so kann der Ballon bis zur Hälfte und selbst zwei Drittel gefüllt sein. Man erwärmt dann mit aufsteigendem Kühler noch während 2 Stunden im Ölbade bis zum Sieden der Essigsäure. Eine Kugelhöhre mit Luftkühlung genügt hierzu. Man gießt dann den Kolbeninhalt in warmes Wasser und saugt den körnigen Niederschlag vor der Pumpe ab. Zusatz von Schwefelsäure ist nicht nötig. Man erwärmt mit etwa 400 ccm Natriumcarbonat von 10% Gehalt, bis sich alles Anhydrid gelöst hat. Es ist nötig noch etwas Wasser zuzugeben, da das Natronsalz in überschüssigem Carbonat schwer löslich ist. Sollte noch eine merkliche Menge unlöslicher Substanz zurückbleiben, so kann man dieselbe nach dem Trocknen

mit 2 Tln. Natriumbichromat und 4—5 Tln. Eisessig rasch im Ölbad zu Naphtalsäureanhydrid oxydieren. Ist die Operation gut gelungen, so ist die erhaltene Säure nur wenig gefärbt und zeigt fast den richtigen Schmelzpunkt (reines Naphtalsäureanhydrid schmilzt bei 274° korr.). Will man die Säure ganz farblos haben, so ist es am besten, sie mit Natriumbichromat und Eisessig nochmals während einiger Stunden zum Sieden des letzteren zu erhitzen. Es genügt, für 1 Tl. Säure oder Anhydrid 1 Tl. Natriumbichromat und 2–3 Tle. Eisessig anzuwenden. Naphtalsäureanhydrid kann stundenlang mit Bichromat und Eisessig bis 120° erwärmt werden, ohne daß eine merkliche Oxydation eintritt.

Bei Verarbeitung größerer Mengen Acenaphtens ist es vielleicht bequemer, anfangs an Stelle von Natriumbichromat sehr fein gepulvertes Kaliumbichromat oder die entsprechende Menge Natriumchromat zu benutzen. Es ist dann das Eintreten einer zu starken Reaktion weniger zu befürchten. Bei Versuchen im Kleinen, bei denen wir ein Drittel oder ein Viertel des Natriumbichromats in der angegebenen Weise ersetzten, ergab sich aber kein Vorteil. Bei der teilweisen Anwendung von Kaliumbichromat hatte sich wie bei Kaliumbichromat allein eine unlösliche Chromverbindung ausgeschieden und mußte Schwefelsäure zugefügt werden.

Acenaphtenchinon.



Verhältnismäßig reichlicher als bei den Oxydationsversuchen mit Kaliumbichromat haben wir das Acenaphtenchinon bei Anwendung von Natriumbichromat oder Natriumchromat erhalten. Doch trat es bei all unseren bisherigen Versuchen immer nur in geringer Menge neben der Naphtalsäure und dem Keton $C_{24}H_{12}O_2$ auf. Am reichlichsten, und zwar bis 15% vom angewandten Acenaphten, wurde es beim Oxydieren des Kohlenwasserstoffs bei möglichst niedriger Temperatur und während kurzer Zeit erhalten. Da wir unsere Versuche fortsetzen, so werden wir später auf die Gewinnungsweise zurückkommen.

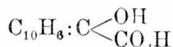
Das rot gefärbte, aus Acenaphten erhaltene Oxydationsprodukt wurde auf dem Wasserbad längere Zeit mit 5-prozentiger Natronlauge erwärmt, um das Naphtalsäureanhydrid zu lösen. Aus dem Rückstand hatten wir das Chinon anfangs durch Krystallisation aus Benzol isoliert und so in Form rötlich-gelber Nadeln erhalten. Später zogen wir es vor, das Acenaphtenchinon durch Erwärmen mit einer Natriumbisulfitlösung zu extrahieren. Aus dem wässerigen Filtrat wird es dann durch Säuren sofort rein gelb gefärbt ausgeschieden. Die Analysen beider Produkte gaben Zahlen, welche genau der Formel $C_{12}H_6O_2$ entsprechen.

Dasselbe krystallisiert und sublimiert in schön gelben Nadeln, die bei 261° schmelzen. Es ist in Benzol und Eisessig löslich. Mit Natriumbisulfit bildet es eine in kaltem Wasser ziemlich schwer und in heißem Wasser reichlich lösliche Verbindung. Beim Kochen im Wasser, welches kein Bisulfit im Überschuß enthält, wird diese zersetzt.

Acenaphtenchinon läßt sich durch Erwärmen mit Eisessig und Kalium- oder Natriumbichromat quantitativ in Naphtalsäure verwandeln. Schweflige Säure wirkt nur schwierig auf dasselbe ein; leichter erfolgt die Reduktion durch Zinkstaub und Essigsäure.

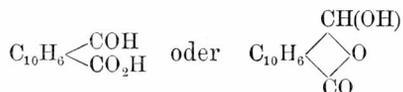
Von besonderem Interesse ist das *Verhalten des Acenaphtenchinons gegen Alkalien*. Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge (etwa 30%) wird es gelöst und Mineralsäuren fällen eine Säure, welche der Formel $C_{12}H_8O_3$ entsprechend zusammengesetzt ist. Sie schmilzt bei 172° , löst sich in der Kälte leicht in Carbonaten und auch noch nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen, wodurch sie sich von Naphtalsäure unterscheidet. Aus Alkohol krystallisiert sie in Nadelchen. Der Zusammensetzung der Salze nach ist sie eine einbasische Säure.

Auf Grund der Bildung könnte man vermuten, daß sie eine ähnliche Konstitution besitze, wie die Benzilsäure oder die aus Phenanthrenchinon erhaltene Diphenylenglykolsäure und als Naphtylenglykolsäure

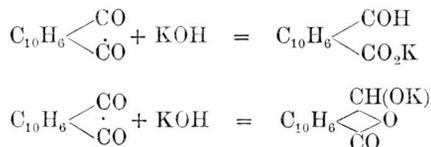


aufzufassen sei. Wie aus dem Verhalten hervorgeht, ist dies

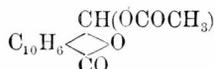
aber nicht der Fall. Durch Oxydation wird sie leicht und glatt in Naphtalsäure verwandelt, und zwar durch Permanganat schon in der Kälte und durch Salpetersäure beim Erwärmen. Ferner liefert sie, wie die Phtalaldehydsäure, charakteristische Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Sie ist daher wahrscheinlich Naphtalaldehydsäure oder Oxynaphtalid:



In freiem Zustand kommt ihr wohl letztere Formel zu, da sie mit fuchsinschwefliger Säure keine Aldehydreaktion liefert. Die Bildung des Kalisalzes würde einer der folgenden Gleichung entsprechen:



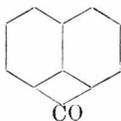
Durch Essigsäureanhydrid wird diese neue Säure, wie Phtalaldehydsäure, beim Erhitzen auf 180° in ein Acetyl-derivat



übergeführt. In einer ausführlichen Abhandlung sollen diese Derivate genau beschrieben werden.

Die Frage, warum Acenaphtenchinon sich gegen Kalihydrat in anderer Weise verhält als Benzil, Phenanthrenchinon und die Benzilcarbonsäuren ist unserer Ansicht nach durch die *räumliche Lagerung der Atome im Naphtalin* zu erklären. Veranschaulicht man sich mit Hilfe des Tetraederschemas für die Kohlenstoffatome die Konfiguration des Naphtalins und die des Diphenyls, so ergibt sich, daß in letzterem die den beiden Wasserstoffatomen in Orthostellung entsprechenden Tetraederecken nahe genug liegen, um eine Substitution dieser Wasserstoffe durch dasselbe Kohlenstoffatom zu ermöglichen, wie es beim Fluoren und Diphenylenketon der Fall ist. Im Naphtalin dagegen befinden sich die Wasserstoffatome 1 und 8

in viel größerer Entfernung und ist es daher nicht möglich, daß ein Methylen oder ein Carbonyl diese beiden Wasserstoffe ersetzen kann. Unserer Auffassung nach kann daher ein Naphtylenketon



nicht existieren. Zugunsten dieser Ansicht spricht das von uns beobachtete Verhalten des Acenaphtenchinons. Gegen dieselbe könnte eine Beobachtung von Anselm angeführt werden, welche noch nicht genauer publiziert ist. Als Hauptprodukt beim Erhitzen der Hydronaphtalsäure¹⁾ erhielt derselbe, entsprechend folgender Gleichung:



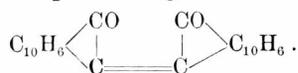
einen Körper, der als ein Wasserstoffadditionsprodukt obigen Naphtylenketons angesehen werden könnte. Da es Anselm nicht gelang, mit Hilfe von Dampfdichtebestimmungen die Molekulargröße zu bestimmen, so haben wir die Raoult'sche Methode dazu benutzt. Phenol diente als Lösungsmittel und es zeigte sich, daß die Formel zu verdoppeln ist. Die Konstitution dieser Verbindung, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$, bleibt noch zu ermitteln.

Diketon, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Neben der Naphtalsäure und dem Acenaphtenchinon entsteht bei unvollständiger Oxydation des Acenaphtens noch ein roter Körper, aus dem wir ein Diketon, welches obiger Formel entsprechend zusammengesetzt ist, isoliert haben. Der nach dem Behandeln mit Natronlauge und dann mit Bisulfit bleibende Rückstand wurde in Chloroform gelöst und so orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 294° erhalten. Beim Sublimieren entstehen dem Alizarin ähnliche Nadeln. Dieser Körper ist in Benzol und Eisessig sehr wenig, reichlicher in Chloroform löslich. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Derivat $(\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O})\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. In Chloroform gelöst wird er durch Brom in ein Additionsprodukt $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2, \text{Br}_2$ verwandelt. Beim Oxydieren

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22. 859 [1889].

mit einem Bichromat und Eisessig wird Naphtalsäure gebildet. Diesem Verhalten entspricht folgende Konstitutionsformel:



Wir hoffen sie durch eine weitere Untersuchung noch bestimmter beweisen zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

71.

Über die Farbe des Acenaphtylens.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 2354—2355 [1893].)

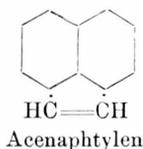
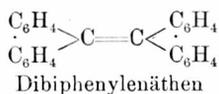
Zu den Kohlenwasserstoffen, welche, meiner Ansicht nach, als deutlich gefärbt anzusehen sind, gehört das Acenaphtylen. Die Entdecker desselben, Behr und van Dorp, geben an, daß es in Blättchen von goldgelber Farbe krystallisiere, fügen aber hinzu: „es ist nicht wahrscheinlich, daß letztere dem Körper eigentümlich ist; bis jetzt war aber bei mehrmaligem Umkrystallisieren eine Abnahme der Färbung nicht zu bemerken.“ Blumenthal, der denselben Kohlenwasserstoff später untersuchte, gibt an: „Acenaphtylen krystallisiert in gelblich gefärbten Tafeln; den Kohlenwasserstoff ganz rein zu erhalten gelang bis jetzt niemals.“

Bei einer Reihe von Oxydationsversuchen des Acenaphtens wurde sowohl von mir wie von Hrn. Dr. Gfeller wiederholt Acenaphtylen als Nebenprodukt erhalten und immer besaß es dieselbe goldgelbe Farbe. Schmilzt man es mit Acenaphten zusammen und destilliert dann das Gemenge mit Wasserdampf, so geht anfangs als Hauptprodukt gelbes Acenaphtylen und dann farbloses Acenaphten über. Es spricht dies dafür, daß die Färbung für das erstere charakteristisch ist. Um eine weitere Stütze für diese Ansicht aufzufinden, habe ich das Acenaphtylen aus seiner Bromverbindung in gleicher Weise regeneriert, wie den roten Kohlenwasserstoff, das Dibiphenylen-äthen¹⁾ aus dem farblosen Bromadditionsprodukt desselben. Das

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25. 3146 [1892]. Dieses Buch, Abhandl. 77. S. 618.

nach Blumenthal dargestellte und durch sorgfältigstes Krystallisieren ganz farblos erhaltene Acenaphtylenbromid wurde in Toluol gelöst und mit Natrium erwärmt. Die Lösung nahm rasch eine gelbe Farbe an, und es bildete sich Bromnatrium. Nach dem Abdestillieren des Toluols lieferte der Rückstand beim Destillieren mit Wasserdampf die charakteristischen, goldgelben Blättchen des Acenaphtylens.

Hiernach erscheint mir die Ansicht, daß das Acenaphtylen ein gefärbter Körper sei, höchst wahrscheinlich. Da nun Acenaphten sowie Acenaphtylenbromid farblos sind, so wird das Gefärbtsein des Acenaphtylens wie das des roten Kohlenwasserstoffs, des Dibiphenylenäthens, in erster Linie durch den Atomkomplex $>C:C<$ bedingt.



In zweiter Linie sind die Gruppen, welche den Wasserstoff in Äthylen ersetzen, von Einfluß, wie dies aus dem Nichtgefärbtsein von Diphenyläthen und Tetraphenyläthen hervorgeht. In ähnlicher Weise, wie ich dies früher für die Biphenylengruppen des roten Kohlenwasserstoffs angenommen habe, würde dies also auch für das 1,8-Naphtylen der Fall sein.

Armstrong¹⁾ hat die jetzt für Chinon und die meisten Farbstoffe angenommenen Anschauungen auch auf das Dibiphenylenäthen ausgedehnt. Mir scheint aber, daß die von ihm aufgestellte Formel für diesen Kohlenwasserstoff die bekannten chemischen Tatsachen nicht in so ungezwungener Weise zu erklären vermag wie obige. Für das Acenaphtylen dürfte eine andere Ansicht über die Konstitution, wie die bisher allgemein angenommene, wohl kaum zulässig sein. In erster Linie müssen aber doch die Konstitutionsformeln der Bildung und dem Verhalten entsprechen. Da ich diese gefärbten Kohlenwasserstoffe noch weiter zu untersuchen gedenke, so werde ich noch Gelegenheit haben, auf diese Fragen zurückzukommen.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1882, 192.

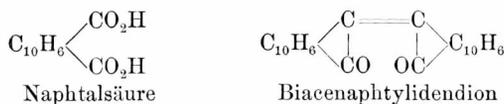
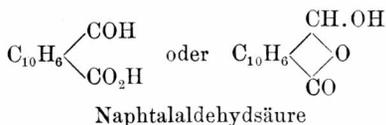
72.

Über sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens

von C. Graebe und E. Gfeller.

(Ann. Chem. 276. 1—20 [1893].)

In einer kurzen Abhandlung¹⁾ hatten wir mitgeteilt, daß außer der Naphtalsäure noch drei andere Körper, und zwar Acenaphtylen, Acenaphtenchinon und ein Diketon, $C_{24}H_{12}O_2$, als direkte Oxydationsprodukte des Acenaphtens gebildet werden. Aus dem Acenaphtenchinon haben wir eine Naphtalaldehydsäure und ein Keton, $C_{12}H_8O$, erhalten, so daß folgende fünf Verbindungen sich vom Acenaphten durch Eintritt von Sauerstoff in ein oder beide Methylene herleiten:



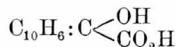
Der Name der ersten Verbindung entspricht den Beschlüssen des Kongresses von 1892; denjenigen der letzteren leiten wir nach demselben Prinzip von dem bisher unbekanntem Kohlenwasserstoff:



ab, welchen man wohl am einfachsten als Biacenaphtylen bezeichnen kann.

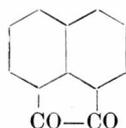
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25. 653 [1892]. Dieses Buch, Abhandl. 70. S. 554.

Im Folgenden teilen wir unsere Resultate über diese sauerstoffhaltigen Derivate des Acenaphtens mit Ausnahme der Naphtalsäure mit. Wir werden zuerst das Acenaphtenchinon, dann das Acenaphtenon, die Naphtaldehydsäure und das Biacenaphtylidendion besprechen. Obwohl unsere Untersuchung dieser Körper keine erschöpfende ist und auch nicht sein konnte, da die Darstellung derselben anfangs große Schwierigkeiten machte, so halten wir sie doch für hinreichend fortgeschritten, um eine Zusammenfassung unserer Resultate zu rechtfertigen. Die einzelnen Verbindungen sollen aber noch weiter bearbeitet werden. Unsere bisherigen experimentellen Resultate dürften aber schon genügen, um obige Konstitutionsformeln als richtig erscheinen zu lassen. Die Untersuchung des Acenaphtenchinons hat ergeben, daß dieser Körper die größte Ähnlichkeit mit Phenanthrenchinon besitzt und nur die eine erhebliche Verschiedenheit zeigt, daß die für die Orthochinone und α -Diketone charakteristische Reaktion, welche man wohl allgemein als Benzilumlagerung bezeichnen darf, nicht eintritt. An Stelle einer Säure:



entsteht Naphtalaldehydsäure. Wir haben schon in unserer ersten Notiz mitgeteilt, daß die Ausnahme, welche beim Acenaphtenchinon auftritt, sich, unserer Ansicht nach, stereochemisch befriedigend erklären läßt. Entwickelt man die Formel des Naphtalins auf Grund des Tetraederschemas für die Kohlenstoffatome, so ergibt sich, daß die Wasserstoffatome 1, 8 des Naphtalins zu weit voneinander entfernt sind, um eine Vertretung durch ein und dasselbe mehrwertige Atom zu ermöglichen, ohne daß gleichzeitig die räumliche Lagerung der Kohlenstoffatome im Naphtalin in erheblicher Weise modifiziert werde.

In der Tatsache, daß von allen Diketonen und Chinonen, welche die Gruppe CO-CO enthalten, nur das Acenaphtenchinon sich in Bezug auf Benzilumlagerung abweichend verhält, erblicken wir eine Berechtigung für die Annahme, daß die Vertretung zweier in Peristellung befindlichen Wasserstoffe des Naphtalins durch ein Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatom unmöglich ist.

Acenaphtenchinon,

Diese Verbindung wurde zuerst, aber nicht im reinen Zustande, von Graebe und Veillon¹⁾ erhalten. Es gelang uns später dieselbe rein aus den Produkten zu isolieren, die bei unvollkommener Oxydation des Acenaphtens mit Eisessig und Kaliumdichromat entstehen; doch konnten nur sehr geringe Mengen gewonnen werden, obwohl wir die Versuche in mannigfaltigster Weise modifizierten. Erst bei Anwendung von Natriumdichromat an Stelle des Kaliumsalzes wurde das Acenaphtenchinon in Ausbeuten erhalten, welche eine Untersuchung gestatteten. Es müssen aber sehr bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Als wesentliches Moment ergibt sich ein möglichst rascher Verlauf der Oxydation. Vollzieht sich dieselbe zu langsam, so sind die Ausbeuten viel geringer, indem offenbar ein großer Teil des Acenaphtenchinons in Naphtalsäure verwandelt wird. Die Menge des Oxydationsmittels beeinflusst in geringerem Maße die Ausbeute. Bei Anwendung von 3 Teilen oder von 6 Teilen Natriumdichromat für einen Teil Acenaphten wurden bei rasch verlaufener Reaktion fast genau die gleichen Mengen von Acenaphtenchinon, 40 bis 41 % erhalten. Die größere Menge des Oxydationsmittels liefert neben dem Chinon reichlich Naphtalsäure, während bei drei Teilen letztere nur in geringer Menge, dagegen eine erheblichere Quantität weniger oxydierter Produkte, Biacenaphtylidendion, Acenaphtylen und unverändertes Acenaphten auftreten. Bei Versuchen mit 3,5—4—4,5 und 5 Teilen Natriumdichromat wurden aus 10 g Acenaphten, 4,4—4,5 Teile Acenaphtenchinon erhalten. Es ist am bequemsten, eine nicht zu geringe Menge Oxydationsmittel zu benutzen, da das Acenaphtenchinon sich besser ausziehen läßt, wenn kein unverändertes Acenaphten vorhanden ist. Wir halten die Menge von 4—4,5 Teilen Natriumdichromat für am geeignetsten.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**. 659 [1887]. Dieses Buch, Abhandl. **69**. S. 551.

Trotz der heftigen Reaktion wird nur verhältnismäßig wenig Acenaphten ganz zerstört, da das Gesamtgewicht der erhaltenen Oxydationsprodukte so groß ist, wie das des angewandten Acenaphtens.

Im Kolben läßt sich die Oxydation nicht gut ausführen, da man die Reaktion mäßigen muß, um ein Übersteigen zu verhindern und die Ausbeuten dann geringer ausfallen. In Bechergläsern kann man sie vornehmen, wenn man dieselben sehr groß wählt ($\frac{3}{4}$ —1 Liter Inhalt für 10 g Acenaphten) und nötigenfalls das Übersteigen durch Aufblasen verhindert. Am besten benutzt man Schalen. Es gelang die Oxydation ebensogut für 10 g wie für Mengen von 50 g und sie wird sich auch in noch größeren Verhältnissen durchführen lassen. 10 g Acenaphten und 70 ccm Eisessig wurden in einer Schale von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt auf 95—100° erwärmt und dann, nach Wegnahme von der Flamme oder dem Wasserbade, auf einmal 40—45 g fein gepulvertes Natriumdichromat¹⁾ eingetragen und gut umgerührt. Nach einigen Augenblicken tritt eine sehr heftige Reaktion ein; der Eisessig erwärmt sich bis zum starken Sieden und die Masse steigt in die Höhe. In wenigen Minuten ist die Oxydation vollendet und es bleibt ein dicker grüner Brei zurück. Man fügt dann etwa 200 bis 250 ccm heißes Wasser hinzu und filtriert, nachdem alles Chrom in Lösung gegangen ist. Hierzu eignet sich am besten die Saugpumpe und Porzellantrichter mit festem Sieb. Der ausgewaschene, rot gefärbte Krystallkuchen wird mit 60—75 ccm Natriumcarbonatlösung von 10 % während $\frac{1}{2}$ —1 Stunde erwärmt, um das Naphtalsäureanhydrid zu lösen. Aus dem Filtrat fällen Mineralsäuren eine mehr oder weniger braun gefärbte Naphtalsäure. Der Rückstand wird mit 40 ccm käuflicher konzentrierter Natriumdisulfitlösung (von 40 % NaHSO₃) unter gutem Durchrühren kurze Zeit bis zum schwachen Sieden erhitzt, dann etwa 75 ccm Wasser zugefügt, noch einige Zeit bis zum Sieden erwärmt und heiß filtriert. Beim Erkalten krystallisiert die Disulfitverbindung des Acenaphtenchinons zum Teil aus. Man zieht den Rückstand noch einmal mit 20 bis

¹⁾ Es wurde das käufliche Salz, welches 89—90 % Na₂Cr₂O₇ enthielt, benutzt.

25 ccm Natriumdisulfit aus. Ein dritter Auszug liefert gewöhnlich nichts mehr. Die Filtrate werden bis zum Sieden erhitzt, mit Schwefelsäure übersättigt und dann noch einige Zeit gekocht, um die vollständige Ausscheidung des Acenaphtenchinons zu bewirken, welches man in Form feiner, gelber Nadeln erhält.

Der in kohlensaurem Natron und in Disulfit unlösliche Rückstand läßt sich am besten auf Naphtalsäure verarbeiten, wenn man ihn ein bis zwei Stunden mit 5 Teilen Natriumdichromat und 10 Teilen Eisessig bis zum Sieden des letzteren erhitzt.

Von folgenden Analysen des Acenaphtenchinons bezieht sich die erste auf ein direkt mit Hilfe von Natriumdisulfit erhaltenes und nicht weiter gereinigtes und die zweite auf umkrystallisiertes Acenaphtenchinon. Analyse III war mit einem früher ohne Zuhilfenahme des Disulfits durch Kristallisation aus Benzol isolierten Chinone ausgeführt. Letzteres war rötlich-gelb gefärbt.

0,1539 g gaben 0,4450 CO₂ und 0,0498 H₂O. 0,1861 g gaben 0,5383 CO₂ und 0,0570 H₂O. 0,1276 g gaben 0,3712 CO₂ und 0,0394 H₂O.

	Berechnet	Gefunden		
C	79,12	78,87	78,90	79,34
H	3,29	3,59	3,40	3,43

Das Acenaphtenchinon krystallisiert und sublimiert in Nadeln von rein gelber Farbe. Zum Krystallisieren eignet sich am besten siedender Eisessig, von dem man für 1 g des Chinons etwa 25 ccm anwendet. Beim Erkalten bleibt nur sehr wenig in der Mutterlauge, da 100 g Eisessig bei 15° nur 0,15 g Acenaphtenchinon lösen. In Benzol und Toluol ist es heiß etwas weniger löslich als in Eisessig. Alkohol löst es sehr wenig. Das Acenaphtenchinon schmilzt bei 261° (korrigiert).

Von den Lösungen kohlenaurer *Alkalien* wird es auch beim Erwärmen nicht angegriffen. Verdünnte Natron- oder Kalilauge greifen es nur schwierig an, doch beobachtet man bei längerem Erwärmen einen Gewichtsverlust. Säuren und auch schwache wie Kohlensäure fallen dann aus dem Filtrat wieder unverändertes Acenaphtenchinon, doch wird ein Teil davon in Naphtalaldehydsäure verwandelt. Acenaphtenchinon, welches längere Zeit mit einem großen Überschuß von 5 pro-

zentiger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt war, hatte sich fast ganz gelöst. Einleiten von Kohlensäureanhydrid lieferte eine reichliche Fällung von Acenaphtenchinon und aus dem Filtrat wurde durch Salzsäure und Ausschütteln mit Äther etwas Naphtalaldehydsäure extrahiert. Bei diesem Erwärmen des Acenaphtenchinons mit verdünnten Alkalien bilden sich beim Verdampfen des Wassers blaue Ränder.

Infolge dieser Beobachtung untersuchten wir Proben von früher dargestellter Naphtalsäure und fanden in einzelnen derselben geringe Mengen Acenaphtenchinon. Wir hatten damals zum Auflösen des Naphtalsäureanhydrides Natronlauge statt Natriumcarbonat benutzt.

Beim Erwärmen von Acenaphtenchinon mit konzentrierter Natron- oder Kalilauge (30—35%) tritt zuerst eine dunkelbraune Färbung der Lösung ein, dann scheiden sich farblose Krystalle aus, denen nur äußerlich noch eine blaue Färbung anhaftet. Letztere verschwindet bei längerem Erhitzen vollständig oder fast vollständig. Durch Säuren wird dann nur noch Naphtalaldehydsäure gefällt. Letztere liefert beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien diese blauen Ränder nicht mehr, ebensowenig wie vollkommen reine Naphtalsäure. Aus dem Verlaufe der Reaktion geht hervor, daß Acenaphtenchinon zuerst eine in Wasser lösliche Verbindung liefert, welche sich dann erst in ein naphtaldehydsäures Salz umlagert. Es läßt sich dies in ähnlicher Weise auffassen, wie Hoogewerff und van Dorp¹⁾ die Bildung der Benzilsäure erklärt haben.

In der ersten Phase würde durch Addition von Kali- oder Natronhydrat eine Verbindung (I) entstehen, aus der Säuren unverändertes Acenaphtenchinon fällen und dieses verwandelt sich dann in das Salz der Naphtaldehydsäure (II), entsprechend folgenden Formeln:



Erwärmt man Acenaphtenchinon mit einer konzentrierten Lösung von *Natriumdisulfit*, so bildet sich eine farblose, krystalinische Verbindung, welche in heißem Wasser ziemlich gut

¹⁾ Rec. trav. chim. 1890. 226.

und wenig in kaltem Wasser löslich ist. Aus Wasser, welches etwas überschüssiges Disulfit enthält, läßt sie sich gut kristallisieren. Beim Kochen mit reinem Wasser wird sie zum Teil zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_6O_2 + SO_3NaH + 2H_2O$.

0,2732 g gaben 0,0597 Na_2SO_4 . 0,1933 g gaben 0,0415 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	7,14	7,09 7,00

Fügt man zu der wässerigen Lösung in der Kälte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, so wird ein Teil des Chinons gefällt. Man muß zum vollständigen Ausscheiden desselben längere Zeit auf dem Wasserbade oder besser zum Sieden erhitzen. Enthält die Lösung viel überschüssiges Natriumdisulfit und vermeidet man, daß die Flüssigkeit beim Ansäuern sich erwärmt, so kann man es leicht erreichen, daß alles Acenaphtenchinon in Lösung bleibt. Es bildet sich offenbar eine in Wasser lösliche Verbindung von Acenaphtenchinon mit *schwefliger Säure*. Dieselbe erhält man auch beim Übergießen von Acenaphtenchinon mit wässriger schwefliger Säure, welche das erste in der Kälte ziemlich reichlich löst. Durch Kochen oder durch Zusatz von Dichromat wird alles Acenaphtenchinon wieder gefällt.

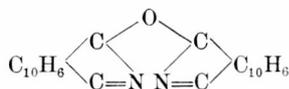
Unter denselben Bedingungen, unter denen Phenanthrenchinon die *Laubenheimersche Reaktion* liefert, gibt auch Acenaphtenchinon charakteristische Färbungen. 0,1 g des letzteren wurden mit 20 ccm Eisessig erwärmt und dann rasch abgekühlt, so daß das Acenaphtenchinon sich in fein vertheiltem Zustande ausscheidet. 5 ccm dieser Flüssigkeit wurden mit 1 ccm rohem Toluol unter Abkühlen mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit wird schmutzig grün; schüttelt man mit Äther, so färbt sich letzterer hochrot, während bekanntlich bei Phenanthrenchinon derselbe eine rotviolette Farbe annimmt. Behandelt man das in Eisessig suspendierte Acenaphtenchinon mit einem Tropfen Thiophen und konzentrierter Schwefelsäure, so bildet sich eine dunkelgrüne Lösung und beim Schütteln mit Chloroform wird dieses blau oder blauviolett gefärbt. Phenanthrenchinon liefert unter denselben Bedingungen nach V. Meyers Versuchen eine grüne Chloroformlösung.

Durch *Ammoniak* wird Acenaphtenchinon in stickstoffhaltige Körper verwandelt. Wird dasselbe während 2 bis 3 Stunden mit einer konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erwärmt, so bildet sich ein roter Körper, welcher in Alkohol fast unlöslich, sehr wenig in Eisessig und am besten in Chloroform löslich ist. Bei 300° schmilzt er noch nicht. Derselbe ist der Formel $C_{24}H_{12}N_2O$ entsprechend zusammengesetzt.

0,1340 g gaben 0,4094 CO_2 und 0,0444 H_2O . 0,1569 g gaben 11,6 ccm N bei 17° und 729 mm.¹⁾

	Berechnet	Gefunden
C	83,72	83,32
H	3,49	3,68
N	8,14	8,22

Vermutlich besitzt er dieselbe Konstitution wie die von Zincke²⁾ aus Phenanthrenchinonimid beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Verbindung $C_{28}H_{26}N_2O$ und ist wohl in folgender Weise aufzufassen:



Ein *Dioxim*



bildet sich beim Erwärmen von Acenaphtenchinon mit etwas

¹⁾ Bei den *Bestimmungen des Stickstoffs* in dieser wie in den folgenden Abhandlungen sind die Volumina über Kalilauge von 30—33% abgelesen und entsprechen die Millimeter dem nicht auf 0° reduzierten Barometerstand. Die jetzt gewöhnlich zur Berechnung benutzten Tafeln, welche das Gewicht von 1 ccm Stickgas für verschiedene Temperaturen und Drucke angeben, lassen sich ohne merklichen Fehler direkt für den über Kalilauge gemessenen Stickstoff benutzen, wenn man den bei derselben Temperatur abgelesenen Barometerstand nicht auf 0° reduziert. Streng genommen müßte man bei Anwendung jener Tafeln den Barometerstand auf 0° reduzieren und zu demselben die Differenz zwischen der Tension des Wasserdampfes und derjenigen der Kalilauge hinzufügen. Diese beiden Werte kompensieren sich aber fast vollkommen, so daß die Differenz zwischen dem Werte, der abzuziehen und dem, der zu addieren ist, weniger als 1 mm beträgt und daher vernachlässigt werden kann.

C. Graebe.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 1643 [1879].

mehr als 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung. Nach dem Erkalten scheiden sich bräunlich gefärbte Kryställchen aus, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol farblos erhalten wurden; sie sind in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten lösen sie sich in siedendem Alkohol. Sie schmelzen bei 222° unter Zersetzung.

0,1860 g gaben 21,8 ccm N bei 14° und 728 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	13,20	13,32

Hydrazone des Acenaphtenchinons. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen zwei Kondensationsprodukte.

Das *Hydrazon*

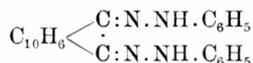


wurde beim Erhitzen gleicher Moleküle von Acenaphtenchinon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich bald rot und nach genügendem Einengen krystallisieren orange gefärbte Nadelchen aus, die bei 179° schmelzen.

0,1694 g gaben 0,4935 CO_2 und 0,0666 H_2O . 0,1625 g gaben 15,2 ccm N bei 14° und 731 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	79,41	79,45
H	4,41	4,37
N	10,29	10,44

Ein *Dihydrazon*



bildet sich bei halbstündigem Erhitzen des Acenaphtenchinons mit überschüssigem Phenylhydrazin auf $130\text{--}140^{\circ}$. Man entfernt den Überschuß des letzteren durch Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig. Es bilden sich dunkelgelbe Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 219° liegt.

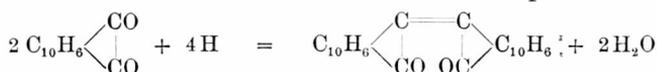
0,1657 g gaben 0,4837 CO_2 und 0,0751 H_2O . 0,1747 g gaben 24,6 ccm N bei 13° und 711 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	79,55	79,61
H	4,97	5,03
N	15,47	15,60

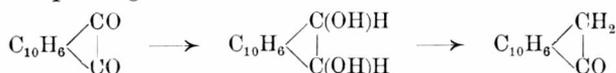
Qualitativ haben wir noch festgestellt, daß Acenaphten-
chinon in gleicher Weise wie Phenanthrenchinon mit *Ortho-*
diaminen und mit *Acetessigester* Kondensationsprodukte bildet.

Durch *Oxydation* geht das Acenaphtenchinon quantitativ in
Naphtalsäure oder deren Anhydrid über. Am leichtesten er-
folgt dieselbe beim Erwärmen mit Eisessig und Natrium- oder
Kaliumdichromat. Unter denselben Bedingungen wie Phen-
anthrenchinon, d. h. am besten in fein verteiltem Zustande, läßt
es sich auch durch Erwärmen mit einer wässrigen Lösung von
Kaliumchromat und Schwefelsäure zu Naphtalsäure oxydieren.

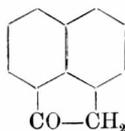
Die *Reduktion* des Acenaphtenchinons erfolgt weniger
leicht, als diejenige des Phenanthrenchinons. Schweflige Säure
greift es schwierig an und zwar erst bei höherer Temperatur;
beim Erwärmen mit konzentrierter wässriger Lösung bei
150°. Es entsteht aber keine dem Phenanthrenhydrochinon
entsprechende Verbindung, sondern es bildet sich wesentlich
Biacenaphtylidendion. Besser gelingt diese Sauerstoffentziehung
durch verdünnte Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 120°:



Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig bilden sich
verschiedene Reduktionprodukte, aus denen wir Acenaphtenon
und Acenaphtylen isolieren konnten. Es scheinen sich daher
hydroxylierte Derivate bei der Reduktion des Acenaphtenchinons
nicht zu bilden oder sich leicht weiter zu verändern. Möglicher-
weise beruht die Entstehung des Acenaphtenons auf der vor-
herigen Bildung eines Dioxyacenaphtens und nachheriger
Wasserabspaltung:



Acenaphtenon,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Acenaphten-
chinon in heißem Eisessig gelöst und zu der siedenden Lösung

Zinkstaub allmählich und in geringer Menge zugefügt, bis die Lösung entfärbt war. Dann wurde mit Wasser gefällt; bei gelungener Reduktion schied sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Man muß vermeiden, zuviel Zinkstaub zuzugeben, da sonst die Reduktion weiter geht. Die Fällung wird braun und harzig und enthält Acenaphtylen, dessen Auftreten durch Destillation mit Wasserdämpfen erkannt wurde. Das Acenaphtenon wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt, wobei etwas Biacenaphtylidendion ungelöst blieb. Die Ausbeuten an Acenaphtenon waren bisher gering. Es bildet farblose Blättchen, welche bei 121° schmelzen.

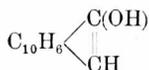
0,1858 g gaben 0,5814 CO₂ und 0,0810 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	85,71	85,38
H	4,76	4,84

Beim Kochen mit Natronlauge geht das Acenaphtenon nach und nach in Lösung und durch Fällen mit Säuren wurde Naphtalsäure erhalten. In alkoholischem Kali löst es sich leicht mit violetter Farbe; Säuren fällen es wieder unverändert aus. Daß dasselbe als ein Keton und nicht als ein Oxyd,



oder ein Alkohol,



aufzufassen ist, ergibt sich aus der leichten Bildung eines *Oxims*. In alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat kurze Zeit erwärmt und darauf mit Wasser gefällt, entstand ein stickstoffhaltiger Niederschlag, der aus Alkohol krystallisiert, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 175° lieferte.

0,1356 g gaben 9,9 ccm N bei 20,5° und 730 mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆	Gefunden
N	7,65	7,98

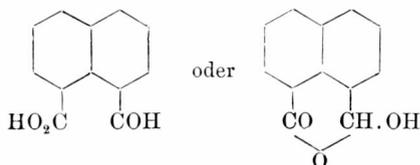
Daß bei weiter gehender Reduktion Acenaphtylen auftritt,

ist wohl durch den Übergang des Ketons in einen sekundären Alkohol,



zu erklären, welcher durch Wasserabspaltung das Acenaphtylen liefert.

Naphtalaldehydsäure (Oxynaphtalid),



Zur Darstellung dieser Verbindung wird Acenaphtenchinon mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge erwärmt. Für 10 g Acenaphtenchinon haben wir 60 ccm Kalilauge von 30—33% angewandt und in einem Nickel- oder Silbertiegel erwärmt, wobei die Temperatur des Ölbad, in den der Tiegel eintauchte, nach und nach bis auf 140—150° gesteigert wurde. Zuerst löst sich alles auf, dann beginnt die Ausscheidung von Krystallen. Ist das Wasser verdampft, so ersetzt man es ein- oder zweimal und fährt mit dem Erhitzen fort, bis die anfangs beim Eindampfen sich bildenden blauen Ränder nicht mehr auftreten.

Man löst nach dem Erkalten in Wasser und fällt mit einer Mineralsäure. Ist die Umwandlung vollständig, so ist der Niederschlag leicht in der Kälte in Carbonaten löslich. Läßt eine Probe hierbei einen Rückstand, so löst man in Natriumdicarbonat und fällt wieder aus. Die Naphtalaldehydsäure läßt sich am besten aus verdünntem Alkohol (40 bis 50%) umkrystallisieren, wenn nötig, setzt man zum Entfärben etwas Tierkohle zu. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Naphtalaldehydsäure krystallisiert in farblosen Blättchen. Ihren Schmelzpunkt hatten wir früher etwas zu hoch (bei 172°) angegeben; er liegt bei 167—168°. Um ihn zu beobachten, darf man aber das Schmelzpunktröhrchen nicht zu langsam erhitzen, da die Naphtalaldehydsäure schon etwas unterhalb des Schmelzpunktes sich zu zersetzen beginnt und unter Wasser-

verlust in eine Verbindung $C_{24}H_{14}O_5$ übergeht, die später beschrieben werden soll. Hat man das Schmelzpunktröhrchen sehr lange auf 165° erwärmt und steigert man dann die Temperatur, so tritt ein Schmelzen erst bei $290\text{--}295^\circ$ ein. Auch beobachtet man bei der bei 168° geschmolzenen Naphtaldehydsäure, daß sie bei höherer Temperatur wieder fest wird und dann zum zweiten Male erst bei $290\text{--}295^\circ$ schmilzt. In heißem Wasser ist die Naphtaldehydsäure etwas, aber kaum in kaltem löslich; in Alkohol löst sie sich leicht. Carbonate lösen sie schon in der Kälte.

0,1250 g gaben 0,3289 CO_2 und 0,0470 H_2O . 0,1370 g gaben 0,3616 CO_2 und 0,0516 H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_8O_3$	Gefunden	
C	72,00	71,76	71,97
H	4,00	4,18	4,19

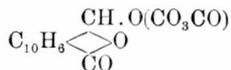
Die Zusammensetzung der Säure als einbasische Säure wird durch Analyse des *Calciumsalzes*, welches in Wasser reichlich löslich ist, bestätigt.

0,2000 g bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,0598 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{12}H_7O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	9,13	8,80

Mit *schwefligsaurem Rosanilin* liefert weder die freie Naphtaldehydsäure noch ihre Salze eine Färbung. Es spricht dies mit dafür, daß dieselbe wohl als Oxynaphtalid aufzufassen ist.

Die Naphtaldehydsäure wird, *in Alkali gelöst*, schon in der Kälte leicht durch Permanganat zu *Naphtalsäure oxydiert*. Erwärmt man sie mit etwas konzentrierter Salpetersäure, so geht sie vollständig in Naphtalsäureanhydrid über. In gleicher Weise wird sie durch Kaliumdichromat und Eisessig oder verdünnte Schwefelsäure oxydiert. Ähnlich wie Phtalaldehydsäure wird sie durch *Essigsäureanhydrid* in ein Acetylderivat verwandelt. Man erwärmt mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 180° während etwa 3 Stunden und krystallisiert das erhaltene Produkt aus Alkohol. Es schmilzt bei 140° und ist auch gegen kochendes Wasser beständig. Es ist daher wohl entsprechend folgender Formel



zusammengesetzt.

0,1566 g gaben 0,3979 CO₂ und 0,0560 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	69,42	69,30
H	4,13	3,97

Durch Alkalien wird die Verbindung zerlegt und Naphtaldehydsäure regeneriert.

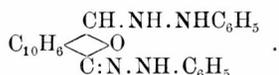
Erwärmt man eine alkoholische Lösung der Säure mit *Phenylhydrazin*, so scheidet sich bald ein Hydrazon in Form gelblicher Nadelchen aus. Durch Krystallisieren aus Alkohol konnte es farblos erhalten werden. Es schmolz bei 213°. In betreff der Zusammensetzung weicht es aber von dem entsprechenden Derivat der Phtalaldehydsäure ab, indem 2 Mol. Phenylhydrazin sich mit einem Molekül Naphtalaldehydsäure verbinden:



0,1446 g gaben 0,4002 CO₂ und 0,0706 H₂O. 0,1628 g gaben 21,8 ccm N bei 16° und 724 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	75,79	75,48
H	5,26	5,43
N	14,74	14,87

Es spricht dies wohl dafür, daß das Hydrazin sich vom Oxynaphtalid und nicht von der eigentlichen Naphtalaldehydsäure herleitet. Vermutlich kommt ihm folgende Konstitution zu:



Versetzt man die alkoholische Lösung der Naphtaldehydsäure mit einer wässrigen Lösung von einem Molekül salzsauren *Hydroxylamin* und $\frac{1}{2}$ Mol. Na₂CO₃, so scheidet sich das Oxim nach dem Verdunsten des Alkohols in Form eines flockigen, schwach gelb gefärbten Niederschlags aus. Dasselbe geht leicht durch Wasserabspaltung in eine stabilere Verbindung über, welche bei 257° schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Aus Eisessig krystallisiert letztere in feinen, weißen Nadelchen; ihrer Zusammensetzung nach ist sie mit Naphtalimid isomer.

0,1627 g gaben 0,4352 CO₂ und 0,0516 H₂O. 0,1625 g gaben 10,3 ccm N bei 726 mm.

	Berechnet für C ₁₂ H ₇ O ₂ N	Gefunden
C	73,09	72,95
H	3,55	3,52
N	7,11	7,09

Läßt man aber in alkoholischer Lösung 2 Mol. Hydroxylamin auf Naphtalaldehydsäure einige Zeit unter Erwärmen einwirken, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der, aus Alkohol krystallisiert, weiße Nadelchen bildet. Er schmilzt unter kleinen Verpuffungen bei 214°.

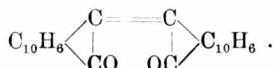
Die Zusammensetzung entspricht der Formel C₁₂H₁₀O₃N₂.

0,1355 g gaben 0,3114 C₂O und 0,0528 H₂O. 0,1350 g gaben 14,0 ccm N bei 15° und 730 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	62,61	62,68
H	4,35	4,33
N	12,17	11,66

Es haben sich also 2 Mol. Hydroxylamin mit einem Molekül Naphtalaldehydsäure verbunden. Es sollen weitere Versuche angestellt werden, um die Konstitution zu ermitteln. Vielleicht ist auch in diesem Falle dieselbe vom Oxynaphtalid abzuleiten.

Biacenaphtylidendion (Biacenaphtylidendiketon),



Dieses Diketon tritt bei unvollständiger Oxydation des Acenaphtens mittels Eisessig und Chromaten auf und wesentlich dann, wenn die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur stattfindet. Wir hatten die Bildung genauer studiert, als wir noch Kaliumdichromat benutzten; doch entsteht es auch bei Anwendung von Natriumdichromat.

Es wurden 35 g Acenaphten, 70 g Kaliumdichromat und 300 ccm Eisessig zuerst während 2—3 Stunden auf 40—50° und dann noch so lange bei Wassertemperatur (etwa 8 Stunden) erhitzt, bis alles Kaliumdichromat verschwunden war. Der Kolbeninhalt wurde in Wasser gegossen, welches durch Schwefelsäure stark angesäuert war und die sich ausscheidende hoch-

rote Masse längere Zeit mit fünfprozentiger Natronlauge gekocht. Man erhält eine dunkelbraune Lösung, aus der Salzsäure eine unreine Naphtalsäure fällt. Der Rückstand enthält das Diketon, unverändertes Acenaphten, etwas Acenaphtylen, wenig Acenaphtenchinon und ungelöstes Naphtalsäureanhydrid. Er wurde zuerst mit Eisessig ausgekocht, welcher auch heiß das Diketon nur wenig löst. Es ergaben sich so ungefähr folgende Ausbeuten: 35 g Acenaphten lieferten 1,5 g unveränderten Kohlenwasserstoff, 28 g rohe Naphtalsäure und 9,5 g Rückstand, welcher das Diketon enthielt. Durch Umkrystallisieren aus Chlorform ließ sich das Diketon rein erhalten, aber nur etwa 3,5 g. Immerhin bleibt demselben leicht noch etwas einer sauerstoffreicheren Substanz beigemischt, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht.

0,1384 g gaben 0,4380 CO₂ und 0,0525 H₂O. 0,0925 g gaben 0,2912 CO₂ und 0,0310 H₂O. 0,1383 g gaben 0,4349 CO₂ und 0,0470 H₂O.

	Berechnet für C ₂₄ H ₁₂ O ₂	Gefunden		
C	86,76	86,31	85,85	85,75
H	3,61	4,07	3,72	3,76

Ein mit diesem Oxydationsprodukte des Acenaphtens vollkommen identischer Körper wurde durch Reduktion des Acenaphtenchinons erhalten und zwar in diesem Falle leicht vollkommen rein.

3 g Acenaphtenchinon, 0,3 g roter Phosphor und 20—25 ccm verdünnte Jodwasserstoffsäure (17—18 % HJ) wurden während 4 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 115—125° erhitzt. Es wurde Wasser zugegeben und die ausgeschiedene, rot gefärbte Substanz zum Entfernen von etwas unverändertem Acenaphtenchinon mit Natriumdisulfitlösung digeriert und der Rückstand aus Chloroform krystallisiert. Die so erhaltene Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1635 g gaben 0,5211 CO₂ und 0,0563 H₂O. 0,1647 g gaben 0,5231 CO₂ und 0,0539 H₂O.

	Berechnet für C ₂₄ H ₁₂ O ₂	Gefunden	
C	86,76	86,92	86,62
H	3,61	3,82	3,64

Das Biacenaphtyldendion krystallisiert und sublimiert in orangeroten Nadeln, schmilzt bei 295° (korrigiert). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es wenig löslich. Am besten

löst es sich in Chloroform, sehr wenig in Benzol (100 ccm bei 19° lösen 0,157 g) und noch weniger in Eisessig (100 ccm bei 20° nur 0,032). Alkalien greifen es beim Kochen nicht an. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schön grüner Farbe, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure in eine rote übergeht. Beim Erhitzen mit Kalium- oder Natriumdichromat und Eisessig wird es vollständig in Naphtalsäureanhydrid verwandelt. In gleicher Weise wird es beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert. Beim Erhitzen mit Zinkstaub verkohlt das Meiste und konnte nur das Auftreten von etwas Naphtalin konstatiert werden. Bei Versuchen, es durch Jodwasserstoff (50 %) und Phosphor zu reduzieren, trat entweder keine Einwirkung oder Verkohlung der meisten Substanz ein; doch konnte bei 160—170° die Bildung geringer Mengen von Acenaphten konstatiert werden.

Brom bildet leicht ein Additionsprodukt und Phenylhydrazin ein Hydrazon, aus dessen Zusammensetzung hervorgeht, daß dieses rote Oxydationsprodukt des Acenaphthens 24 und nicht 12 Atome Kohlenstoff enthält. Dem Gesamtverhalten sowie der Bildung scheint uns die oben gegebene Konstitutionsformel am besten zu entsprechen.

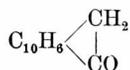
Dibromür, $C_{24}H_{12}O_2Br_2$. Das Diketon wurde in Chloroform gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Brom zugegeben, welches sich sofort mit dem ersteren ohne Entwicklung von Bromwasserstoff verband. Der größte Teil des Chloroforms wurde abdestilliert, etwas Ligroin zugesetzt und die ausgeschiedenen Krystalle nochmals aus Chloroform und Ligroin krystallisiert. Es wurden schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 237° erhalten. Das Bromid ist leicht in Chloroform und Benzol, wenig in Ligroin und nicht in Alkohol löslich.

0,1947 g gaben 0,4158 CO_2 und 0,0438 H_2O . 0,1015 g gaben 0,0785 AgBr.

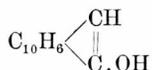
	Berechnet für $C_{24}H_{12}O_2Br_2$	Gefunden
C	58,54	58,24
H	2,44	2,49
Br	32,52	32,91

Das *Hydrazon*, $C_{30}H_{18}N_2O$, wurde beim Erwärmen von Diketon mit überschüssigem Phenylhydrazin während etwa einer

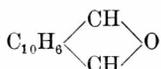
zu methylieren, an Stelle eines Methyläthers das Keton



entdeckt. Von Graebe und Gfeller¹⁾ wurde es durch Reduktion aus Acenaphtenchinon erhalten. Wir haben eine genauere Untersuchung desselben unternommen, um bestimmt festzustellen, daß es, obiger Formel entsprechend, als Keton und nicht als Oxyacenaphtylen,



oder als ein Äther,



aufzufassen ist. Unsere Versuche bestätigen die in den beiden älteren Arbeiten vertretene Ansicht und wir behalten daher den von Graebe und Gfeller gewählten Namen Acenaphtenon bei.

Wir haben dasselbe Keton aus dem Acenaphtenchinon auch noch so dargestellt, wie Lachowicz²⁾ sein Phenanthron aus Phenanthrenchinon, das heißt durch Ersatz eines Atoms Sauerstoff durch Chlor und nachherigen Austausch der beiden Chloratome durch Wasserstoff. Nach Japp und Klingemann³⁾ ist aber das Phenanthron, welches diese Chemiker auch aus Phenanthrenchinon direkt durch Jodwasserstoff erhalten haben, kein Keton, sondern ein Phenol.

Daß unter ähnlichen Bedingungen das Chinon des Acenaphtens ein Keton, dasjenige des Phenanthrens ein Phenol liefert,



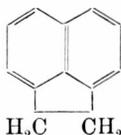
stimmt mit dem Gesamtcharakter dieser beiden Kohlenwasserstoffe überein. Beim Acenaphten ist immer die Tendenz zur

¹⁾ Ann. Chem. **276**. 12 [1893]. Dieses Buch, Abhandl. **72**. S. 562.

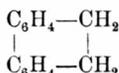
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **28**. 172 [1883].

³⁾ Journ. chem. Soc. **1893**. 771.

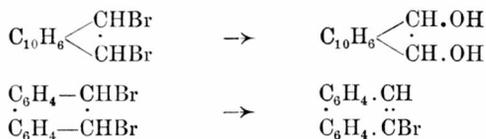
Bildung von Derivaten vorhanden, welche sich von diesem Kohlenwasserstoffe selbst und nicht vom Acenaphtylen herleiten. Die Kohlenstoffatome des Fünferings des Acenaphtens sind unter sich durch einfache Bindungen vereinigt:



das Acenaphten ist also einerseits ein Derivat des Naphtalins, andererseits ein solches des Cyclopentans. Im Acenaphtylen entspricht aber der Fünfering dem Cyclopenten. Wie aus allen Beobachtungen hervorgeht, ist bei dieser Atomgruppierung der 12 Kohlenstoffe eine größere Tendenz vorhanden, daß die 5 Atome unter sich durch lauter einfache, als durch zwei einfache und eine doppelte Bindung verkettet sind. Im Phenanthren dagegen besteht, wie aus vielen Beispielen hervorgeht, ein Bestreben, solche Derivate zu bilden, in denen auch der dritte Ring ein eigentlicher Benzolring ist, die sich also vom Phenanthren selbst und nicht vom Hydrür,

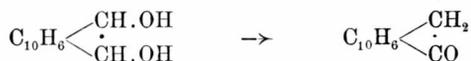


herleiten. Dies zeigt sich z. B. bei den Bromadditionsprodukten. Während das Acenaphtylenbromid, wie in der folgenden Abhandlung nachgewiesen ist, beim Erhitzen mit Wasser ein Glykol bildet, liefert Phenanthrenbromid ein Bromphenanthren,



Bildung und Darstellung des Acenaphtenons.

Das Acenaphtenon läßt sich, wie erwähnt, aus dem Acenaphtenglykol und aus Acenaphtenchinon erhalten. Aus ersterem entsteht es durch Wasserabspaltung,

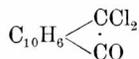


welche Ewan und Cohen beobachteten, als sie obiges Glykol

mit Natriumalkoholat und Jodmethyl erwärmen. Leichter läßt sich diese Deshydratation durch Kochen des Acenaphtenglykols während einiger Augenblicke mit konzentrierter Salzsäure bewirken. Unterwirft man dann das erhaltene Produkt der Destillation mit Wasserdampf, so geht Acenaphtenon über. Zur Darstellung eignet sich aber diese Bildung weniger als die aus Acenaphtenchinon. Letzteres läßt sich direkt zu dem Keton reduzieren, oder man kann das Acenaphtenchinon zuerst mit Fünffachchlorphosphor behandeln und dann das Chlorid reduzieren. Nach beiden Methoden erhält man ungefähr gleichviel Keton; die direkte Reduktion verläuft rascher, jedoch muß sie sehr sorgfältig ausgeführt werden.

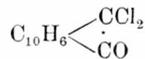
Direkte Reduktion des Acenaphtenchinons. In einem Ballon mit langem Halse oder kurzer, aufsteigender Kühlröhre erwärmt man einen Teil Acenaphtenchinon mit 3—5 Teilen Eisessig bis zum beginnenden Sieden und trägt allmählich in kleinen Portionen $1\frac{1}{2}$ — $1\frac{3}{4}$ Tle. Zinkstaub ein. Man muß darauf achten, daß die Reaktion nie heftig wird, da sich sonst viel harzige Nebenprodukte bilden. Gewöhnlich betrug die Dauer der Reaktion $1\frac{1}{2}$ Stunden. Das anfangs nicht vollständig gelöste Acenaphtenchinon ist dann in Lösung gegangen. Man fällt mit Wasser und unterwirft die ausgeschiedene, meist etwas harzige und bräunlich gefärbte Masse der Destillation mit Wasserdampf. Es dauert dies freilich ziemlich lange, man erhält aber das Keton sofort ganz rein; nur zuweilen ging anfangs sehr wenig gleichzeitig entstandenes, gelbes Acenaphtylen über. Die harzigen Nebenprodukte oder etwas unverändertes Acenaphtenchinon bleiben zurück. Die Ausbeute betrug bei gut gelungener Reduktion 35—37% vom angewandten Acenaphtenchinon. Bei unseren Versuchen war die Darstellung mit kleinen Mengen, 5—6 g, meist besser gelungen, als mit größeren.

Darstellung des Acenaphtenons aus dem Chlorid,



Acenaphtenchinon wurde mit 1 Mol. PCl_5 und der vierfachen Menge Toluol am aufsteigenden Kühler erhitzt. Das anfangs nicht vollständig gelöste Acenaphtenchinon geht dabei

in Lösung. Man erwärmt so lange, als Reaktion bemerklich ist, etwa 1—1½ Stunden. Man filtriert heiß, beim Erkalten krystallisiert ein Teil des gebildeten Chlorids aus. Das Filtrat wird mit Ligroin versetzt und so eine weitere Menge gefällt. Um das Chlorid rein zu erhalten, erwärmt man es zuerst mit einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfit, welches unverändertes Acenaphtenchinon löst, und krystallisiert das Chlorid dann aus Benzol. Man erhält so farblose Krystalle, welche bei 146,5° schmelzen und in Benzol und Chloroform gut löslich sind, aber sich wenig in Alkohol lösen. Mit Wasser gekocht, verändern sie sich nicht; erhitzt man sie aber mit Wasser auf 150°, so wird Acenaphtenchinon regeneriert. Die Chlorbestimmung entspricht der Formel



das heißt einem *Dichloracenaphtenon*.

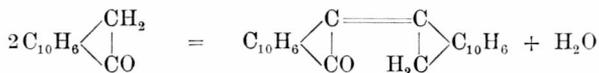
0,2155 g gaben 0,2588 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	29,96	29,71

Es wurde dem Gewicht nach fast ebensoviel Chlorid wie angewandtes Chinon erhalten.

Unterwirft man das in heißem Eisessig gelöste Chlorid der Einwirkung von Zinkstaub, so erfolgt die Reduktion wie beim Acenaphtenchinon selbst, und das mit Wasser gefällte Produkt liefert beim Destillieren mit Wasserdampf bis 45% Acenaphtenon. Man kann hierzu das rohe Chlorid verwenden.

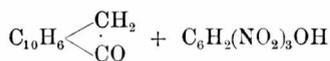
Eigenschaften des Acenaphtenons. Ewan und Cohen hatten den Schmelzpunkt bei 119—119,5° beobachtet, wir fanden ihn in Übereinstimmung mit Graebe und Gfeller bei 121° (korr.). Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und wird hierbei wie beim Krystallisieren in farblosen Nadeln erhalten. In Alkohol, Benzol und Chloroform ist es sehr löslich, dagegen löst es sich sehr wenig in Ligroin. Beim Kochen mit wässriger Natronlauge geht es an der Luft in Naphtalsäure über. Alkoholisches Alkali bewirkt dagegen Kondensation von 2 Mol. unter Wasserverlust und es entsteht Biacenaphtylidenon:



Derselbe Körper bildet sich auch beim Erwärmen des Acenaphtenons mit Chloracetyl. Dagegen wirkt Essigsäureanhydrid beim Siedepunkt nicht ein.

Graebe und Gfeller haben das aus Acenaphtenon und Hydroxylamin entstehende Oxim beschrieben. Wir haben das Phenylhydrazon, dessen Auftreten schon Ewan und Cohen beobachtet hatten, näher untersucht. Durch Zinkstaub und Eisessig wird Acenaphtenon nicht weiter reduziert. Beim Behandeln desselben in verdünntem Alkohol mit Natriumamalgam trat statt Reduktion Kondensation durch das Alkali ein, entsprechend obiger Gleichung.

Pikrat,

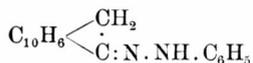


Acenaphtenon liefert mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein Pikrat, welches wenig in kaltem Alkohol, leichter in heißem löslich ist, bei 113° schmilzt und aus gelben Nadeln besteht.

0,4775 g gaben 0,2946 Ammoniumpikrat.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	57,68	57,43

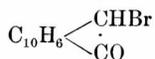
Phenylhydrazon,



Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Acenaphtenon werden in alkoholischer Lösung einige Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die, mit nicht zu konzentriertem Alkohol gewaschen, bräunlich gefärbt sind und bei 90° schmelzen. Der Schmelzpunkt ändert sich beim Umkrystallisieren nicht mehr. Das gebildete Hydrazon ist wenig in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Chloroform löslich.

0,2091 g gaben 20 cem N bei 15° und 734 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$	Gefunden
N	10,85	10,81

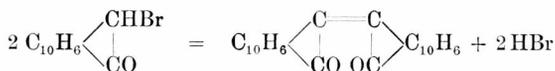
Bromacenaphtenon,

Läßt man 2 Atome Brom, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt ist oder welches man durch einen Luftstrom gasförmig einleitet, auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Acenaphtenon (1 Mol.) einwirken, so entsteht ein Monobromderivat. Nachdem die Reaktion vollendet ist, verdampft man den Schwefelkohlenstoff und krystallisiert aus Ligroin oder alkoholfreiem Äther. Alkohol bewirkt beim Erwärmen schon eine teilweise Zersetzung. Man erhält bei 112° schmelzende Krystalle.

0,1738 g gaben 0,1308 AgBr.

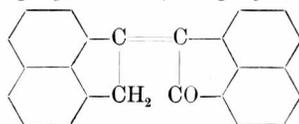
	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{OBr}$	Gefunden
Br	32,39	31,91

Beim Erwärmen mit Alkalien wird das Brom eliminiert. Nachdem man das Bromacenaphtenon einige Zeit mit verdünnter Natronlauge erwärmt hat, bleibt als Hauptprodukt ein gelb gefärbter Körper ungelöst, der nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform oder Eisessig allen Eigenschaften nach dem von Graebe und Gfeller beschriebenen Biacenaphtylidendion entspricht. Er schmilzt bei 295° und gibt mit Schwefelsäure eine grüne Lösung, welche durch Salpetersäure rot wird. Farbe und Löslichkeit stimmen gleichfalls überein. Hiernach bewirkt also das Alkali die Abspaltung von Bromwasserstoff und infolgedessen Kondensation.



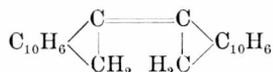
Nebenbei bilden sich nur geringe Mengen unreiner Naphtalsäure.

Aus diesem Verhalten geht bestimmt hervor, daß das Brom in das Methylen des Acenaphtenons eingetreten ist.

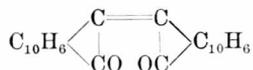
Biacenaphtylidenon (Dinaphtylenbutenon),

Wie oben erwähnt, entsteht diese Verbindung aus zwei Molekülen Acenaphtenon unter Verlust von einem Molekül

Wasser bei Einwirkung von alkoholischen Alkalilösungen oder beim Erwärmen mit Chloracetyl. Man kann diese Kondensation mit dem Übergange des Diketohydrindens in Anhydrobisdiketohydrinden¹⁾ vergleichen. Wir leiten den Namen von dem noch unbekanntem Kohlenwasserstoff, dem Biacenaphtylyden (Dinaphtylenbuten),



ab. Das Diketon desselben Kohlenwasserstoffs ist die von Graebe und Gfeller als Biacenaphtylydendion beschriebene Verbindung



welche man auch als Dinaphtylenbutendion bezeichnen kann. Wir lassen es vorläufig unentschieden, welche Bezeichnungen vorzuziehen sind, benutzen aber diejenigen, die besser an die Beziehungen zum Acenaphten erinnern. Zur Darstellung desselben löst man Acenaphtenon in Alkohol und fügt etwas Natronlauge oder Kalilauge hinzu, man erhält sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie beim Erwärmen zuerst eine intensiv rote Färbung, und nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle des Biacenaphtylydenons aus. Die Umwandlung erfolgt quantitativ.

Das Biacenaphtylydenon läßt sich aus Chloroform oder Benzol krystallisieren, während es in Alkohol fast unlöslich ist. Es schmilzt bei 262° (korr.) und bildet gelbe Nadeln.

0,1419 g gaben 0,4695 CO₂ und 0,0578 H₂O.

	Berechnet für C ₂₄ H ₁₄ O	Gefunden
C	90,56	90,30
H	4,40	4,53

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung gab mit dieser Formel übereinstimmende Zahlen.

Angewandt: 0,4797 g Substanz, 41,73 g Phenol. Erniedrigung des Erstarrungspunktes = 0,23°.

	Berechnet für C ₂₄ H ₁₄ O	Gefunden
Mol.-Gew.	318	335

¹⁾ Wilhelm Wislicenus und F. Reitzenstein, Ann. Chem. 277. 362 [1893].

Entsprechend obiger aufgelösten Formel verbindet sich das Biacenaphtylidenon mit Brom unter Bildung eines Additionsproduktes. Fügt man einen Überschuß von Brom zu dem in Chloroform gelösten Keton, so wird dasselbe absorbiert ohne Bromwasserstoffbildung, dann tritt nach einiger Zeit Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurde ein Körper erhalten, der aus dem Keton durch Addition von 2 Atomen Brom und Eintritt eines dritten Atoms an Stelle von Wasserstoff entstanden war. Derselbe wurde mit Äther gewaschen und gab ohne weitere Krystallisation bei der Reinigung folgende Zahlen:

0,0699 g gaben 0,1296 CO₂ und 0,0171 H₂O. 0,1218 g gaben 0,1 AgBr.

	Berechnet für C ₂₄ H ₁₃ BrO,Br ₂	Gefunden
C	51,71	50,57
H	2,33	2,71
Br	43,08	42,55

Dieses Bromür schmolz gegen 280° unter Zersetzung.

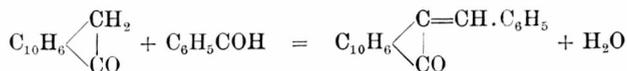
Erwärmt man das Biacenaphtylidenon mit einem Überschuß von Phenylhydrazin während 1/2—1 Stunde auf 130° und behandelt das Produkt mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein braunes Pulver eines stickstoffhaltigen Körpers.

0,1587 g gaben 10,5 cem N bei 10° und 728 mm.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ :N ₂ HC ₆ H ₅	Gefunden
N	6,86	7,28

Kondensation des Acenaphtenons mit Benzaldehyd.

Gleiche Moleküle Acenaphtenon und Benzaldehyd werden in Alkohol gelöst und dann etwas Natronlauge zugefügt. Es scheidet sich, je nachdem man kalt oder heiß arbeitet, ein fester gelber Körper oder ein braunes Öl aus, welches beim Erkalten erstarrt. Aus heißem verdünnten Alkohol erhält man gelbe Blättchen, welche bei 107° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Analyse zeigt, daß ein Kondensationsprodukt aus gleichen Molekülen beider Körper entstanden ist:



0,1874 g gaben 0,6097 CO₂ und 0,0810 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₂ O	Gefunden
C	89,06	88,73
H	4,69	4,80

Dieses *Benzylidenacenaphtenon* ist wenig in verdünntem Alkohol, leicht in konzentriertem Alkohol, Äther und Benzol löslich. Seine Bildung entspricht der von W. Wislicenus und Kötzle aufgefundenen Kondensation von Bittermandelöl und Diketohydrinden.

Obige Formel wird bestätigt durch die Bildung eines Oxims. Benzylidenacetophenon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin erwärmt, liefert aus Alkohol, Äther oder Chloroform ein Öl, welches im Exsiccator erstarrt und dann bei 48° schmilzt.

0,1796 g gaben 7,5 ccm N bei 12° und 732 mm.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₂ :NOH	Gefunden
N	5,17	4,80

74.

Notiz über Acenaphtenglykol

von C. Graebe und J. Jequier.

(Ann. Chem. 290. S. 205, 206 [1896].)

Ewan und Cohen hatten das Acenaphtenglykol aus dem Acenaphtylenbromid durch Überführen des letzteren in das Monoacetat und Verseifen des letzteren erhalten. Bequemer und mit viel besserer Ausbeute stellt man es durch Kochen des Bromids mit Wasser dar. Ein Teil Acenaphtylenbromid wurde mit 100 Teilen Wasser während einer Stunde am aufsteigenden Kühler erhitzt. Die ganze Menge des Bromids hatte sich gelöst und beim Erkalten hatten sich feine Nadeln ausgeschieden, welche bei 185—190° schmolzen und durch einmalige Krystallisation aus Alkohol vollkommen rein erhalten wurden. Das so erhaltene Acenaphtenglykol schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben von Ewan und Cohen bei 204°.

Beim Eindampfen der wässerigen Mutterlauge wurde ein zweiter in Wasser und Alkohol viel löslicherer Körper aufgefunden, dessen Schmelzpunkt bei ungefähr 145° liegt. Die Analyse zeigt, daß dieser in geringer Menge auftretende Körper dieselbe Zusammensetzung wie das schwerer lösliche Glykol hat.

0,1094 g gaben 0,3106 CO_2 und 0,0543 H_2O .

	Berechnet für C_{10}H_6 $\begin{matrix} \text{CH}(\text{OH}) \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}(\text{OH}) \end{matrix}$	Gefunden
C	77,42	77,43
H	5,38	5,51

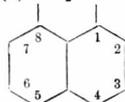
Die beiden mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatome des Acenaphtenglykols sind asymmetrisch. Es ist daher wahrscheinlich, daß hier zwei stereoisomere Modifikationen vorliegen. Die alkoholischen Lösungen derselben zeigen keinen Einfluß auf das polarisierte Licht, demnach würden die beiden Acenaphtenglykole der Traubensäure und der inaktiven Weinsäure entsprechen. Versuche, sie durch Erhitzen mit Wasser auf 180° ineinander überzuführen, haben bisher kein Resultat gegeben; beim Erwärmen auf höhere Temperatur bildete sich teilweise Acenaphtenon.

75.

Über die Konstitution der Derivate des Acenaphtens und der Naphtalsäure.

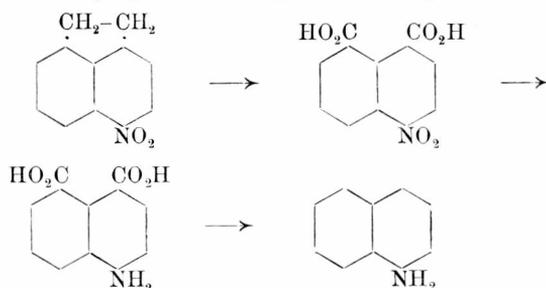
(Ann. Chem. 327. 77—103 [1903].)

Im hiesigen Laboratorium sind wiederholt Derivate des Acenaphtens und der Naphtalsäure untersucht worden. Hierbei wurde wesentlich der Zweck verfolgt, die Stellung der Substituenten festzustellen. Als allgemeines Resultat hat sich ergeben, daß die direkt aus Acenaphten erhaltenen Brom- und Nitroderivate sowie die nach Friedel-Craftsscher Reaktion gebildeten Ketone α -Derivate sind, also die Substituenten in der Stellung 4 enthalten, wenn man der Ortsangabe folgendes Schema zugrunde legt:

(9) CH₂-CH₂ (10)

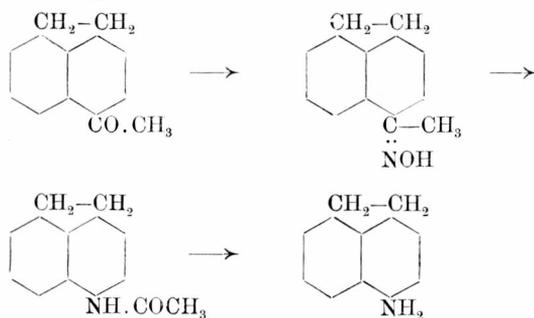
Ich schlage vor, dasselbe nicht nur für Acenaphten, sondern auch für die Derivate der Naphtalsäure zu benutzen.

Die Ortsbestimmung der Acenaphtenderivate gründet sich in erster Linie auf die von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Briones durchgeführte Umwandlung des Nitroacenaphtens in α -Naphtylamin entsprechend folgenden Formeln¹⁾:



In analoger Weise wurde von Guinsbourg und mir aus Bromacenaphten α -Bromnaphtalin erhalten.²⁾

Acetyl- und Benzoylacenaphten habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Haas³⁾ in Aminoacenaphten übergeführt. Letzteres ist mit dem Amin, welches aus obigem Nitroacenaphten entsteht, identisch; das Acetyl und das Benzoyl entsprechen also der 4-Stellung:

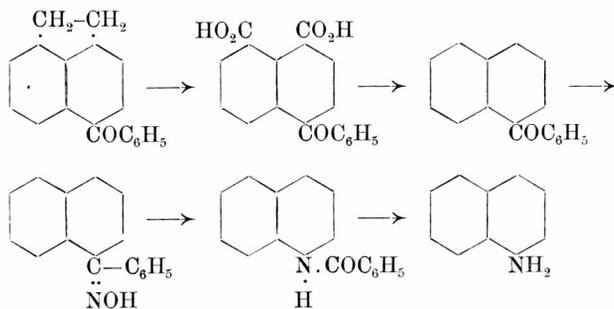


¹⁾ N. Briones, Dissertation Genf 1893.

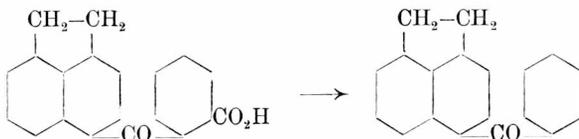
²⁾ M. Guinsbourg, Dissertation Genf 1894.

³⁾ P. Haas, Dissertation Freiburg i. B. 1901.

Für das Benzoylacenaphten wurde dieses Resultat noch durch Überführen in α -Naphtylamin bestätigt.



Hierdurch wird es auch möglich, die Konstitution der aus Acenaphten und Phtalsäureanhydrid von Hrn. Dr. Perutz und mir dargestellten Acenaphtoylbenzoesäure festzustellen.¹⁾ Dieselbe liefert dasselbe Benzoylacenaphten, wie das von Hrn. Haas und mir untersuchte. Die Acenaphtoylbenzoesäure ist daher gleichfalls ein 4-Derivat.

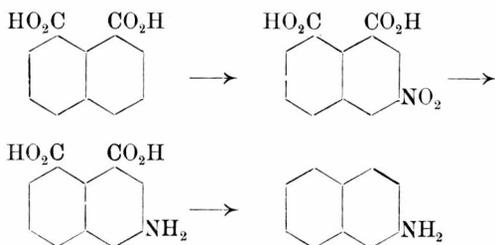


Aus den obigen Acenaphtenderivaten entstehen durch Oxydation die 4-Derivate des Acenaphtenchinons und der Naphtalsäure. Verschieden von der oben erwähnten 4-Nitronaphtalsäure ist die direkt aus Naphtalsäure durch Nitrieren erhaltene Nitrosäure, welche zuerst von Briones und mir dargestellt und dann näher von Anselm und Zuckmayer untersucht wurde. In derselben kann demnach die Nitrogruppe nur in einer β -Stellung enthalten sein. Wir haben dies noch experimentell festgestellt, indem wir diese Nitronaphtalsäure in Aminonaphtalsäure und dann dieses in β -Naphtylamin überführten.

Der Bildung nach darf man wohl als sicher annehmen, obwohl es bisher nicht speziell nachgewiesen wurde, daß das aus Naphtalsäure erhaltene Nitroprodukt als 3-Nitronaphtal-

¹⁾ C. Perutz, Dissertation Lausanne 1900.

säure angesehen werden muß. Den Zusammenhang des Ausgangsmaterials mit dem Endprodukte, dem β -Naphtylamin, veranschaulichen folgende Formeln:



Nitro- und Aminoderivate des Acenaphtens und der Naphthalsäure.

(Mitbearbeitet von N. Briones.)

4-Nitroacenaphten.

Quincke ¹⁾ hat das Nitroacenaphten durch Eingießen einer Lösung von Acenaphten in Eisessig in konzentrierter Salpetersäure dargestellt und aus 80 g Kohlenwasserstoff 50 g Mononitro- und 20 g Dinitroderivat erhalten. Zweckmäßiger ist es aber mit dem Eingießen umgekehrt zu verfahren; man erhält dann nur Nitroacenaphten mit sehr guter Ausbeute.

25 g Acenaphten werden in 250 ccm Eisessig gelöst, dann die Flüssigkeit bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei sich ein Teil des Acenaphtens wieder ausscheidet. Man läßt unter gutem Umrühren 50 ccm farblose Salpetersäure von 1,47 bis 1,48 spez. Gewicht zutropfen. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, nimmt eine bräunliche Farbe an und erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei. Das ausgeschiedene, mit etwas Eisessig ausgewaschene Nitroderivat ist so gut wie rein. Es zeigte den Schmelzpunkt 103—104° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1670 g gaben 0,4442 CO₂ und 0,0704 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₉ O ₂ N	Gefunden
C	72,31	72,55
H	4,56	4,69

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**. 1455 [1888].

Die Ausbeute betrug im Durchschnitte 21—22 g. Aus der Mutterlauge wurden auf Zusatz von Wasser oder verdünnter Natronlauge 10—11 g Nitroacenaphten vom Schmeltpunkt 95° bis 100° erhalten, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol noch 8 g reines Produkt liefert. Aus 25 g Acenaphten waren also 29—30 g Nitroacenaphten erhalten worden; der Theorie entsprechen 32 g. Vollkommen reines Nitroacenaphten schmilzt bei 106° ; Quincke hatte 101— 102° angegeben. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schön rotvioletter Farbe.

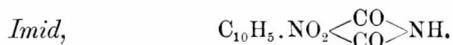
4-Aminoacenaphten.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Quincke haben wir gefunden, daß bei der Reduktion von Nitroacenaphten mit Zinn und Salzsäure nur eine schlechte Ausbeute von Aminoacenaphten erhalten wird. Reichlicher gewinnt man es durch Kochen von Nitroacenaphten mit Jodwasserstoffsäure von 37 bis 40% und rotem Phosphor. Am bequemsten stellt man es aber mittels Zinnchlorür dar. Man trägt nach und nach unter gutem Schütteln oder Rühren ein Teil Nitroacenaphten in eine bis zum Sieden erwärmte Lösung von 5 Tln. Zinnsalz in 5 Tln. Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht ein. Sowie das Nitroacenaphten in Lösung gegangen ist, versetzt man dieselbe mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge, welche 6 Tle. Natriumhydroxyd für einen Teil des Nitrokörpers enthält. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der immer ziemlich viel Zinn enthält. Man zieht zum Reinigen mit Alkohol aus. Beim Abkühlen oder nach dem Konzentrieren krystallisiert dann fast reines Amin aus. Um es ganz rein zu erhalten, kann man es am besten aus siedendem Wasser krystallisieren, doch ist sehr viel Wasser nötig. Bei größeren Mengen wendet man daher verdünnten Alkohol an. Ganz reines 4-Aminoacenaphten schmilzt bei 108° . Eisenchlorid färbt sowohl festes, wie in Wasser suspendiertes oder in verdünnter Salzsäure gelöstes Aminoacenaphten blau, nach einiger Zeit wird die Farbe braun. Für das durch Erwärmen mit Acetylchlorid dargestellte Acetylaminoacenaphten wurde der Schmelzpunkt 186° gefunden; Quincke hatte ihn etwas tiefer, bei 175° , angegeben.

4-Nitronaphtalsäure.

Diese Säure wurde von Quincke beim Kochen von Acenaphten mit verdünnter Salpetersäure erhalten; 30 g Kohlenwasserstoff lieferten aber nur 2 g derselben. Noch weniger gut war, nach den Angaben desselben Chemikers, die Darstellung beim Oxydieren des Nitroacenaphtens mittels Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Mit sehr guter Ausbeute erhält man sie beim Oxydieren des Nitroacenaphtens in Eisessiglösung mittels Chromsäureanhydrid oder zweckmäßiger mit Natriumbichromat. Man übergießt einen Teil Nitroacenaphten mit 12 Tln. Eisessig und trägt, nach und nach, um ein zu heftiges Erwärmen zu vermeiden, 7 Tle. grobkörniges Natriumbichromat ein, darauf erwärmt man noch 5 Stunden auf dem Wasserbade; höher zu erhitzen, wie bei der Darstellung von Naphtalsäure, ist nicht zweckmäßig. Man fällt mit Wasser und kocht den Rückstand mit einer Natriumcarbonatlösung, wobei geringe Mengen nicht vollständig oxydierter Substanz ungelöst bleiben. Auf Säurezusatz scheidet sich aus dem Filtrate, je nach der Temperatur, Nitronaphtalsäure oder ein Gemenge derselben mit Anhydrid aus. Beim Erwärmen verwandelt sie sich leicht in das bei 220° schmelzende Anhydrid.

Äthylester, $C_{10}H_5 \cdot NO_2(CO_2C_2H_5)_2$. Die Nitronaphtalsäure läßt sich, entsprechend dem Verhalten der Naphtalsäure, nicht direkt esterifizieren. Aus dem Silbersalz erhält man einen hellgelb gefärbten, bei 86° schmelzenden, neutralen Äthylester.



Bei wiederholtem Eindampfen der Nitronaphtalsäure mit Ammoniak wird sie nach und nach in Imid verwandelt. Durch Behandeln mit Natriumcarbonatlösung kann man es von unveränderter Säure trennen, da das Imid in Carbonaten unlöslich ist. Es schmilzt bei 284°. Beim Kochen mit alkoholischem Kalihydrat wird es in nitronaphtalsaures Kalium verwandelt.

0,1448 g gaben 0,3150 CO₂ und 0,0352 H₂O. 0,1442 g gaben 14,2 ccm N bei 18° und 734 mm.

	Berechnet für C ₁₂ H ₆ O ₄ N ₂	Gefunden
C	59,51	59,36
H	2,48	2,68
N	11,50	11,14

Außer diesen beiden Verbindungen, welche zur näheren Charakteristik der 4-Nitronaphtalsäure dienen, wurden das Oxim, Phenylhydrazon des Nitronaphtalsäureanhydrids sowie Derivate derselben dargestellt. Es scheint mir aber unnötig, alle diese Körper hier anzuführen, da deren Studium keine neuen Gesichtspunkte eröffnet hat.

4-Aminonaphtalsäure.

Die Reduktion der Nitronaphtalsäure gelingt am besten mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung. Die Nitronaphtalsäure oder deren Anhydrid wird heiß in Alkohol gelöst, in eine Lösung von 4 Tln. Zinnsalz und 4 Tln. Salzsäure von 1,19 gegossen und während einer Stunde am aufsteigenden Kühler bis zum Sieden erhitzt. Man verdampft den Alkohol. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Zinndoppelsalz aus, welches abfiltriert, mit etwas Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung wird konzentriert; beim Erkalten scheidet sich ein schwer lösliches Chlorhydrat aus. In Wasser gelöst, liefert es auf Zusatz von Natriumacetat die bei 200° schmelzende, in Wasser schwer lösliche *4-Aminonaphtalsäure*. Dieselbe wurde ins Natriumsalz verwandelt und in einer Retorte mit gelöschem Kalk destilliert. Das Destillat wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und, nach dem Filtrieren, mit Ammoniak gefällt. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen ohne weitere Reinigung bei 46°; sie liefern mit Acetylchlorid ein Acetylderivat, dessen Schmelzpunkt bei 159° lag und aus dem durch Verseifen mit Salzsäure reines α -Naphtylamin erhalten wurde. Dasselbe besaß den charakteristischen Geruch, schmolz bei 49—50° und wurde durch Eisenchlorid blau gefärbt. Obige Aminonaphtalsäure ist also vom α -Naphtylamin abzuleiten.

3-Nitronaphtalsäure.

Wir hatten anfangs die Naphtalsäure mittels konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure nitriert, und in gleicher Weise haben Anselm und Zuckmayer sie dargestellt. Bequemer ist es aber, das Naphtalsäureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure zu lösen, und dann bei Lufttemperatur oder, bei größeren Mengen, unter Wasserkühlung nach und nach genau 1 Mol.

gepulvertes salpetersaures Natrium einzutragen, wobei sich die Flüssigkeit etwas erwärmt. Man erhitzt dann noch kurze Zeit, 10—15 Minuten, auf Wasserbadtemperatur. Nach dem Abkühlen gießt man die Lösung in Wasser oder auf Eis. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man leicht vollkommen reines Nitronaphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 247°.

0,2456 g gaben 13,2 ccm N bei 20° und 731 mm.

	Berechnet für C ₁₂ H ₅ O ₅ N	Gefunden
N	5,76	5,93

Anselm und Zuckmayer haben die β -Nitronaphtalsäure mittels Eisenpulver und Salzsäure reduziert; für kleine Mengen ist es aber bequemer, Zinnchlorür zu verwenden. Ein Teil Nitronaphtalsäureanhydrid wird in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 4 Tln. Zinnsalz in 4 Tln. konzentrierter Salzsäure gegossen und so lange am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis sich alles oder fast alles gelöst hat. Man verdampft den Alkohol und filtriert. Nach dem Erkalten scheiden sich gelb gefärbte Krystalle aus, die nur wenig Zinn enthalten. Man erwärmt dieselben mit einer Lösung von Natriumcarbonat, filtriert und fällt die *3-Aminonaphtalsäure* durch Essigsäure. Ihre Eigenschaften entsprechen den Angaben von Anselm und Zuckmayer; bei 360° trat noch kein Schmelzen ein. Die Säure wurde ins Natronsalz übergeführt und mit Kalk destilliert; es ging ein Produkt über, welches neben wenig Naphtalin aus β -Naphtylamin bestand. Letzteres schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 110—112°.

Bromderivate des Acenaphtens und der Naphtalsäure.

(Mitbearbeitet von M. Guinsbourg.)

4-Bromacenaphten.

Blumenthal¹⁾ hat diese Verbindung durch Bromieren des Acenaphtens in ätherischer Lösung dargestellt. Zweckmäßiger verwendet man Chloroform als Lösungsmittel und arbeitet beim Siedepunkt desselben. Nimmt man das Bromieren bei niedriger Temperatur vor, so erhält man schwierig zu

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7. 1095 [1874].

reinigende Produkte. Acenaphten und die vier- bis fünffache Menge Chloroform werden am aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt und die berechnete, mit Chloroform verdünnte Menge Brom zutropfen gelassen. Man verdampft oder destilliert das Chloroform ab und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol. Aus 5 g Acenaphten wurden 5,2—5,3 g bei 50° schmelzenden Bromacenaphtens erhalten. Wenn es vollkommen rein ist, schmilzt es bei 52° und destilliert unzersetzt bei 335°. Mit Pikrinsäure liefert es in alkoholischer Lösung ein in gelben Nadeln krystallisierendes *Pikrat*, welches gut in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich ist und bei 137° schmilzt. Es besteht aus gleichen Molekülen Bromacenaphten und Pikrinsäure.

0,5280 g gaben 0,2800 pikrinsaures Ammonium.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	49,57	49,52

4-Bromnaphtalsäure.

Von Blumenthal wurde diese Säure durch Oxydation des Bromacenaphtens mittels Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Man erhält aber eine bessere Ausbeute, wenn man so verfährt, wie es Graebe und Gfeller für die Darstellung der Naphtalsäure angegeben haben. 25 g Bromacenaphten werden unter mäßigem Erwärmen in 200 ccm Eisessig gelöst; dann läßt man soweit abkühlen, daß die Flüssigkeit nur 50—70° warm ist und 125 g Natriumbichromat in grob zerstoßener Form zugegeben. Man erwärmt erst eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und dann während zwei Stunden im Ölbade zum starken Sieden der Essigsäure, wobei man einen aufsteigenden Kühler benutzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Bromnaphtalsäureanhydrid gut ausgewaschen und mit 200 ccm einer 10 procentigen Natriumcarbonatlösung erwärmt. Aus dem Filtrate erhält man durch Ansäuern eine farblose Säure, welche sofort den richtigen Schmelzpunkt 210° zeigt. Derselbe entspricht aber nicht der Säure, sondern dem Anhydrid, welches sich beim Erwärmen bildet.

Um die Konstitution dieser Bromnaphtalsäure festzustellen, wurde sie in Bromnaphtalin übergeführt. Durch Auflösen in

der berechneten Menge Natriumcarbonat und Fällen mit Chlorcalcium stellt man das in Wasser unlösliche Calciumsalz dar, welches mit 1 Mol. Calciumhydrat vermischt der Destillation unterworfen wurde. Das hierbei erhaltene Öl wird fraktioniert; es geht zuerst etwas Naphtalin und dann bei 270—285° eine nicht erstarrende Flüssigkeit über, die mit der berechneten Menge Pikrinsäure in heißem Alkohol gelöst wird; es scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 135° aus. Sie entsprechen also dem Pikrat des α -Bromnaphtalins (β -Bromnaphtalin-Pikrinsäure schmilzt bei 86°). Aus der Pikrinsäureverbindung wurde das Bromnaphtalin wieder in Freiheit gesetzt und analysiert.

0,1525 g gaben 0,1391 AgBr.

	Berechnet für C ₁₀ H ₇ Br	Gefunden
Br	38,65	38,82

Hierdurch wird also, wie in der Einleitung schon angegeben ist, bewiesen, daß das Brom im Bromacenaphten wie in der Bromnaphtalsäure die Stellung 4 einnimmt.

Beim Kochen mit Alkalien wird die Bromnaphtalsäure nicht angegriffen, auch beim *Schmelzen mit Kalihydrat* tritt bei 200° noch keine Einwirkung ein, aber bei 290—300° wird das Brom eliminiert und es entsteht die *4-Oxynaphtalsäure*. Die Zusammensetzung der ausgeschiedenen und bei 100° getrockneten Säure war die eines Anhydrids. Die Substanz wird aus Alkohol kristallisiert, und schmilzt bei 257°.

0,1830 g gaben 0,4490 CO₂ und 0,073 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₅ $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_3$	Gefunden
C	67,28	67,33
H	4,14	4,43

Die Ausbeute betrug bei diesem Versuche 50% an reiner Säure. In der Mutterlauge war eine niedrig schmelzende Säure enthalten.

4-Bromacenaphtenchinon.

Dieses gebromte Derivat wurde dargestellt, um zu ermitteln, ob die von Graebe und Gfeller aufgefundene Darstellungsweise des Acenaphtenchinons auch bei den Substitutionspro-

dukten des Acenaphtens benutzt werden kann. 5 g Bromacenaphten werden mit 25 g Eisessig in einer Schale auf 100° erwärmt und zu der heißen Flüssigkeit nach Wegnahme der Flamme auf einmal 17,5 g fein gepulvertes Natriumbichromat zugegeben, wobei man gut umrührt. Die Reaktion wird sehr heftig und ist nach einer Viertelstunde vollendet. Man fügt 100—150 ccm heißes Wasser hinzu und filtriert. Das ausgeschiedene Produkt wird zum Lösen von gleichzeitig gebildetem Bromnaphtalsäureanhydrid während einer Stunde mit 25 ccm einer Natriumcarbonatlösung von 10% erwärmt. Der Rückstand wird in feuchtem Zustande einige Minuten mit 10 ccm konzentrierter Bisulfitlösung mäßig erwärmt, dann 20 ccm Wasser zugegeben und filtriert. Um alles Chinon auszuziehen, behandelt man das Ungelöste nochmals mit Bisulfit. Die Filtrate werden mit Schwefelsäure übersättigt und einige Zeit bis zum Sieden erhitzt. Das Bromacenaphtenchinon scheidet sich sofort rein aus; es läßt sich am besten aus Eisessig kristallisieren und besteht aus gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. Es ist wenig in Alkohol und reichlicher in Eisessig löslich.

0,1325 g gaben 0,2685 CO₂ und 0,0240 H₂O. 0,1490 g gaben 0,1062 AgBr.

	Berechnet für C ₁₂ H ₅ O ₂ Br	Gefunden
C	55,17	55,26
H	1,93	2,06
Br	30,63	30,34

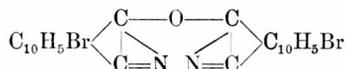
Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung wird es nach einer halben Stunde in ein *Dioxim* verwandelt.

0,1120 g gaben 0,2030 CO₂ und 0,0260 H₂O. 0,1956 g gaben 16 ccm N bei 16° und 734 mm.

	Berechnet für C ₁₂ H ₇ O ₂ N ₂ Br	Gefunden
C	49,48	49,34
H	2,40	2,58
Br	9,63	9,35

Gegen *Ammoniak* verhält sich die gebromte Verbindung wie das Acenaphtenchinon. Bei einstündigem Erhitzen mit einer konzentrierten Ammoniaklösung in zugeschmolzener Röhre auf 100° bildet sich ein rotes Pulver, welches bei 300° noch

nicht schmilzt und in Chloroform, Äther und Benzol wenig löslich ist. Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

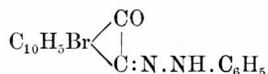


0,1600 g gaben 0,3349 CO₂ und 0,0285 H₂O. 0,1534 g gaben 7,7 ccm N bei 15° und 728 mm.

	Berechnet für C ₂₄ H ₁₀ ON ₂ Br ₂	Gefunden
C	57,36	57,10
H	1,99	1,97
N	5,57	5,66

Phenylhydrazin bildet ebenfalls wie beim Acenaphtenchinon leicht zwei Hydrazone.

Das *Hydrazon*



entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle beider Komponenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Es bildet rotbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 153°.

0,1500 g gaben 10,4 ccm N bei 16° und 730 mm.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₁ ON ₂ Br	Gefunden
N	7,97	7,86

Das *Dihydrazon* entsteht unter denselben Bedingungen, wenn man auf 1 Mol. Bromacenaphtenchinon etwas mehr als 2 Mol. Phenylhydrazin einwirken läßt. Aus Alkohol krystallisiert bildet es braune, bei 134° schmelzende Nadeln.

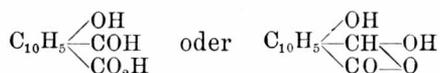
0,1465 g gaben 0,3500 CO₂ und 0,0540 H₂O.

	Berechnet für C ₂₄ H ₁₇ N ₄ Br	Gefunden
C	65,30	65,15
H	3,86	4,09

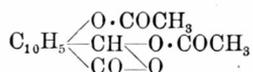
Oxynaphtalaldehydsäure.

Durch Erhitzen mit einer sehr konzentrierten Lösung von Kalihydrat auf 150° wird das gebromte Chinon ebenso verändert wie Acenaphtenchinon, die Gruppe CO—CO wird aufgespalten, aber gleichzeitig wird auch das Brom durch Hydroxyl ersetzt. Man erwärmt so lange, bis die anfangs entstandenen blauen Ränder verschwunden sind. Aus der in Wasser ge-

lösten Schmelze wird eine gegen 100° schmelzende Säure erhalten. Dieselbe war nicht ganz bromfrei; die Analyse ergab daher nur 65,5% C und 4,1% H, statt 66,7 und 3,7%, welcher eine *Oxynaphtalaldehydsäure*



entsprechen. Doch geht aus der Zusammensetzung des durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid gebildeten Diacetylderivats hervor, daß obige Säure eine Oxynaphtalaldehydsäure ist. Das Diacetylderivat



wurde bromfrei erhalten; aus Eisessig krystallisiert es in Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

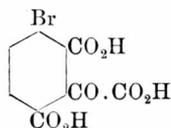
0,1015 g gaben 0,2370 CO₂ und 0,0356 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₆	Gefunden
C	64,00	63,70
H	4,00	3,93

Läßt man bei der Darstellung der Oxynaphtalaldehydsäure das Kalihydrat bei einer 150° übersteigenden Temperatur einwirken, so bildet sich eine bromfreie, aber kohlenstoffreichere Säure.

Phenylhydrazin liefert mit Oxynaphtalaldehydsäure ein bei 219° schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisierendes Hydrazon.

Bromphenylglyoxyldicarbonsäure,



Durch Oxydation bildet sich aus der gebromten Naphtalsäure genau so wie aus der Naphtalsäure eine Ketonsäure. 1 Tl. Bromnaphtalsäure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und zu der bis zum Sieden erhitzten Lösung 5 Tle. in heißem Wasser gelösten Kaliumpermanganats zugegeben. Man kocht einige Zeit, entfernt, wenn nötig, das überschüssige

Permanganat durch Alkohol und filtriert. Man übersättigt mit Salzsäure; scheidet sich noch etwas unangegriffene Bromnaphthalsäure aus, so wird filtriert. Man dampft fast zur Trockne und extrahiert mit Äther. Der Destillationsrückstand der ätherischen Lösung liefert eine gut krystallisierte Säure vom Schmelzpunkt 192° . Dieselbe ist in heißem Wasser sehr reichlich, weniger in kaltem Wasser löslich. Die Ausbeute betrug nur 35% , würde sich aber durch genaueres Studium wohl verbessern lassen. Zur Analyse wurde eine bei 110° getrocknete Säure benutzt.

0,1584 g gaben 0,2135 CO_2 und 0,0213 H_2O . 0,2346 g gaben 0,1410 AgBr.

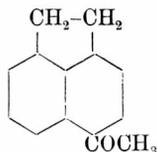
	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_7\text{Br}$	Gefunden
C	37,85	37,68
H	1,58	1,56
Br	25,24	25,57

Durch die Analyse des Kalium- und Calciumsalzes wurde die Richtigkeit obiger Formel kontrolliert.

Über Acetyl- und Benzoylacenaphten.

(Mitbearbeitet von P. Haas.)

4-Acetylacenaphten,



Bei der Einwirkung von Chloracetyl und Chloraluminium auf Acenaphten hängt die Ausbeute außerordentlich von den Versuchsbedingungen ab. Wir haben eine große Anzahl von Darstellungen ausgeführt und gefunden, daß man die beste Ausbeute erhält, wenn man für 1 Mol. Acenaphten $1\frac{1}{2}$ Mol. Chloracetyl anwendet und den Apparat so einrichtet, daß letzteres beim Eintragen des Chloraluminiums sich nicht verflüchtigen kann. 10 Tle. Acenaphten, 70—80 Tle. Schwefelkohlenstoff und $7\text{—}7\frac{1}{2}$ Tle. Chloracetyl wurden auf dem Wasserbade in einem Kolben mit seitlicher Röhre, die mit einem guten Rückflußkühler verbunden war, erwärmt; dann

wurden nach und nach 10 Tle. Chloraluminium zugegeben. Letzteres befand sich in einem kleinen Kölbchen, das mit dem größeren Kolben durch einen weiten Kautschukschlauch verbunden war, so daß es beim Zufügen nicht nötig war, den Kolben zu öffnen. Je nach der Menge der angewandten Substanz dauert das Hineinfallenlassen des Chloraluminiums $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Es wird dann noch so lange erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung nur noch ganz schwach ist. Die ganze Operation dauerte 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden. Nach dem Abkühlen gibt man durch den Kühler vorsichtig Wasser und etwas Salzsäure hinzu. Die wässrige Lösung des Chloraluminiums wird möglichst gut vom Schwefelkohlenstoff, in dem das gebildete Keton gelöst ist, getrennt. Letzterer wird filtriert und der Rückstand, welcher aus Harz bestand, noch mit Schwefelkohlenstoff vollständig extrahiert, darauf dieses Lösungsmittel abgedampft und der schwarz gefärbte Rückstand fraktioniert.

Oberhalb 310° beginnt das Acetylacenaphten überzugehen und das meiste destilliert bei 350 — 360° . In dem Fraktionierkölbchen bleibt schließlich etwas verkohlte Substanz zurück. Auf diese Weise wurden aus 10 Tln. Acenaphten bis zu 8 Tln. über 310° übergegangenes rohes Acetylacenaphten erhalten.

Das wiederholt aus Alkohol krystallisierte Acetylacenaphten schmilzt bei 75° . Es läßt sich schwer ganz farblos erhalten; doch ist das reine, mit Tierkohle gut entfärbte Acetylacenaphten vollkommen weiß. Es siedet bei 361° und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. In Alkohol und Ligroin ist es gut und sehr reichlich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

0,1358 g gaben 0,4286 CO_2 und 0,0760 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$	Gefunden
C	85,72	86,07
H	6,13	6,22

Acetylacenaphten und Pikrinsäure liefern aus Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel orangegelbe Nadeln eines *Pikrats*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O} + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Dasselbe schmilzt bei 95° .

0,5159 g gaben 0,3013 Ammoniumpikrat.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	53,91	54,37

Mit *Phenylhydrazin* entsteht eine stickstoffhaltige Verbindung, doch konnte sie nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden.

Das *Oxim* bildet sich beim Erhitzen des in Alkohol gelösten Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natriumcarbonat oder besser einem Überschusse von Ätznatron; in letzterem Falle wird eine fast quantitative Ausbeute erhalten. Acetylacenaphten wird in der 15fachen Menge Alkohol gelöst und für 1 Mol. Keton $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 5 Mol. Natronhydrat, beide in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Man erwärmt am aufsteigenden Kühler während 4—5 Stunden auf dem Wasserbade, wobei schon Ausscheidung des Oxims eintritt. Man fügt Wasser und etwas Salzsäure hinzu; das Oxim wird dann vollständig gefällt. Aus Alkohol krystallisiert bildet es farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt 165° . Es ist in Wasser unlöslich und löst sich in Alkalien.

0,1472 g gaben 9,4 ccm N bei 18° und 718 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gefunden
N	6,63	6,93

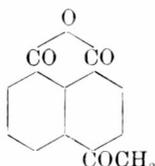
Um es der Beckmannschen Umlagerung zu unterwerfen, wurde eine Lösung von 2 g Oxim in 10 g Eisessig und 3,5 g Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann während 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erwärmt. Aus dem Reaktionsgemisch schieden sich nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat bei 165° bis 175° schmelzende Krystalle aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 186° zeigten und in allen Eigenschaften mit dem 4-Acetylaminoacenaphten übereinstimmten. Dasselbe lieferte beim Verseifen mit Alkalien oder mit Salzsäure ein Amin, welches, nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, aus farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° besteht. Mit Eisenchlorid wird es blau gefärbt. Es entspricht also dem oben beschriebenen 4-Aminoacenaphten.

0,1217 g gaben 9,4 ccm N bei 23° und 728 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N$	Gefunden
N	8,28	8,30

Durch *Oxydation* des Acetylacenaphtens mit Natriumbichromat und Eisessig wird Acetylnaphtalsäureanhydrid und bei Einwirkung von Kaliumpermanganat 1,4,8-Naphtalintricarbonsäure erhalten.

Acetylnaphtalsäureanhydrid,



In eine auf 80° erhitzte Lösung von einem Teil Acetylacenaphten in 12 Tln. Eisessig trägt man nach und nach 5 Tle. grob gepulvertes Natriumbichromat mit der Vorsicht ein, daß die Temperatur nicht über 85° steigt. Nach kurzem Stehen wird der Kolben mit einem aufsteigenden Kühler versehen und im Ölbade während 2—3 Stunden auf 140° erhitzt. Der Inhalt wird in Wasser gegossen, wobei sich das Anhydrid der Acetylnaphtalsäure ausscheidet. Zum Reinigen wurde sie mit einer Natriumcarbonatlösung gekocht, aus dem Filtrat wieder gefällt und nach dem Trocknen bei 110—120°, wobei die Säure vollständig in Anhydrid übergeht, aus Chloroform krystallisiert. Dasselbe schmilzt bei 189°

0,1311 g gaben 0,3352 CO₂ und 0,0444 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₈ O ₄	Gefunden
C	70,00	69,73
H	3,34	3,76

1,4,8-Naphtalintricarbonsäure.

Acetylacenaphten wird in einer Schale mit etwas Kaliumpermanganatlösung von 5% übergossen und unter gutem Umrühren bis zum Sieden erhitzt. Man läßt allmählich soviel des Oxydationsmittels zuffießen, daß für 1 g Keton 150 ccm der Lösung des übermangansauren Kaliums in Anwendung kommen. Nach dem Abfiltrieren vom Mangandioxyd wird die Lösung eingedampft und mit Salzsäure übersättigt. Die ausgeschiedene Säure geht schon bei 100° zum größten Teil und vollständig bei 110—120° ins Anhydrid über. Die Säure selbst ist in Wasser ziemlich schwer und leicht in Alkohol löslich.

Das Anhydrid schmilzt bei 243° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1358 g gaben 0,3207 CO_2 und 0,0320 H_2O .

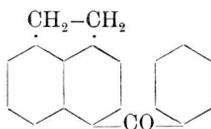
	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_5$	Gefunden
C	64,46	64,41
H	2,48	2,62

Um das *Silbersalz* darzustellen, wurde das Anhydrid in Ätznatron heiß gelöst und unter Abkühlen die Säure gefällt. Diese wurde in Ammoniak gelöst und dann Silbernitrat zugesetzt. Es scheidet sich ein in Wasser schwer lösliches Salz aus, welches 3 Atome Silber enthält.

0,2039 g gaben 0,1142 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_5\text{Ag}_3$	Gefunden
Ag	55,74	56,07

4-Benzoylacenaphten,



20 g Acenaphten und 28 g Benzoylchlorid wurden in ungefähr 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, 20 g Chloraluminium hinzugegeben und dann während $1\frac{1}{2}$ Stunden am aufsteigenden Kühler erwärmt. Nach dem Zufügen von Wasser und etwas Salzsäure wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wurde so lange mit Chloroform behandelt, als dieses etwas aufnahm. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Abdampfen ungefähr 15 g Rückstand. Derselbe wurde destilliert und der von $380\text{--}410^{\circ}$ übergehende Anteil aus Alkohol oder Eisessig krystallisiert. Es wurden 10—12 g eines bei $95\text{--}100^{\circ}$ schmelzenden Produkts erhalten, dem eine gelbliche Färbung sehr fest anhaftet. Ganz farblos konnte das Benzoylacenaphten aus dem Oxim gewonnen werden. Vollkommen reines Benzoylacenaphten schmilzt bei 101° ; es ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Mit Pikrinsäure konnte keine Verbindung erhalten werden; auch nicht mit Natriumbisulfit.

0,1409 g gaben 0,4572 CO₂ und 0,0692 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ O	Gefunden
C	88,37	88,48
H	5,42	5,46

Benzoylacenaphtenphenylhydrazon.

Das Keton und Phenylhydrazin wurden in ziemlich konzentrierter Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich lange Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 140° lag.

0,1322 g gaben 9,4 ccm N bei 17° und 731 mm.

	Berechnet für C ₂₅ H ₂₀ N ₂	Gefunden
N	8,01	7,94

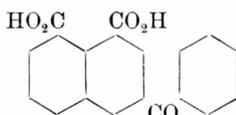
Benzoylacenaphtenoxim.

Das Keton wurde mit 1½ Mol. salzsaurem Hydroxylamin und einem Überschuß von Natronhydrat (5. Mol.) in alkoholischer Lösung während 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man fügt Wasser hinzu und säuert an, wobei sich das Oxim ausscheidet. Aus Alkohol krystallisiert erhält man farblose, bei 185° schmelzende Nadeln. Es ist wenig in kaltem Alkohol und reichlich in heißem löslich. In siedendem Ligroin löst es sich wenig und es kann hierdurch leicht von unverändertem Keton getrennt werden. Kocht man es mit konzentrierter Salzsäure, so liefert es wieder das Benzoylacenaphten und gleichzeitig eine höher schmelzende (204°), nicht näher untersuchte Substanz.

Die Lösung von 2 g Oxim in 10 g Eisessig und 3,5 g Essigsäureanhydrid wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt und 4—5 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erwärmt. Die Flüssigkeit wurde neutralisiert und das ausgeschiedene Produkt aus Alkohol krystallisiert. Es wurden bei 199° schmelzende Krystalle erhalten, welche beim Verseifen mit Ätznatron eine weiße Verbindung lieferten, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 106° schmilzt und in allen Eigenschaften mit dem aus Nitroacenaphten erhaltenen Aminoacenaphten übereinstimmt. Das oben beschriebene Benzoyl-

acenaphten ist daher ein 4-Derivat. Dieses Resultat wird durch Oxydation zu Benzoylnaphtalsäure und Überführung der letzteren in α -Benzoylnaphtalin und in α -Naphylamin bestätigt.

4-Benzoylnaphtalsäure,



Ein Teil Benzoylacenaphten wird in 12 Teilen auf 80° erwärmten Eisessigs gelöst, 5 Teile gepulvertes Natriumbichromat nach und nach zugefügt und dann im Ölbad 2 Stunden auf 140—150° erwärmt. Auf Wasserzusatz wird ein krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher mit Natriumcarbonatlösung erwärmt wird. Die gebildete Benzoylnaphtalsäure geht in Lösung. Auf Säurezusatz scheidet sich ein Gemenge der Säure und ihres Anhydrids aus, welches, auf 120—150° erhitzt, sich vollständig in das bei 195° schmelzende Anhydrid der Benzoylnaphtalsäure verwandelt.

0,1223 g gaben 0,3571 CO₂ und 0,0376 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	75,46	75,17
H	3,31	3,41

Beim Erwärmen mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Ätznatron während 15—16 Stunden auf dem Wasserbade wurde ein bei 199° schmelzendes Oxim erhalten.

0,1040 g gaben 3,8 ccm N bei 17,5° und 731,7 mm.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ O ₃ N	Gefunden
N	4,18	4,07

Überführung der 4-Benzoylnaphtalsäure in Benzoylnaphtalin und α -Naphtylamin.

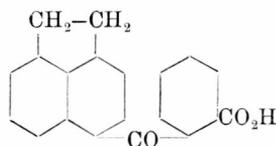
Die Benzoylnaphtalsäure wurde mit der 2 Mol. entsprechenden Menge von Kalkhydrat und Wasser zur Trockne verdampft und das Pulver aus einer Glasretorte destilliert. Das erhaltene Produkt wurde fraktioniert; es ging zuerst Naphtalin und dann ein Öl über, aus dem sich durch wiederholtes Krystallisieren aus Ligroin Krystalle isolieren lassen, welche bei 73—75° schmolzen. Nach Grucarevic und Merz liegt

der Schmelzpunkt des α -Naphtylphenylketons bei $75,5^{\circ}$. Das so erhaltene Keton wurde ins Oxim übergeführt und dieses der Beckmannschen Umlagerung unterworfen. Es wurden farblose Krystalle gewonnen, deren Schmelzpunkt um einige Grade niedriger lag als die der beiden Benzoylnaphtalide, welche als fast identisch angegeben werden. Es wurde das bei der Umlagerung gebildete Benzoylnaphtalid deshalb durch Kochen mit Salzsäure verseift, und so α -Naphtylamin erhalten, welches gegen 50° schmolz und mit Eisenchlorid den charakteristischen blauen Niederschlag lieferte.

4,2¹-Acenaphtoylbenzoesäure.

(Mitbearbeitet von C. Perutz.)

Bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Acenaphten bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht, wie oben angegeben, ein 4-Derivat, also eine Säure von folgender Konstitution:



Es wird sofort ein reineres Produkt erhalten, als bei der Darstellung von Naphtoylbenzoesäure aus Naphtalin und Phtalsäureanhydrid, da in ersterem Falle nur eine Säure, in letzterem ein Gemenge zweier Säuren entsteht. Aus einer größeren Zahl unter verschiedenen Bedingungen ausgeführter Versuche hat es sich als zweckmäßig ergeben, etwas mehr Phtalsäureanhydrid anzuwenden als der Theorie entspricht. Ein Gemenge von 10 Tln. Acenaphten, 11 Tln. Phtalsäureanhydrid und 35 bis 40 Tln. Schwefelkohlenstoff werden in einem Kolben mit seitlicher Röhre, die mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist, bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erwärmt und durch den Kolbenhals nach und nach 10 Tle. Chloraluminium eingetragen. Man erhitzt dann noch während $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf dem Wasserbade und destilliert darauf den Schwefelkohlenstoff ab. Man fügt Wasser und etwas Salzsäure hinzu und erwärmt, um das Chloraluminium sowie das überschüssige Phtalsäureanhydrid zu lösen. Der Rückstand wird mit Natrium-

carbonat ausgezogen, und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Es wurden so direkt 15 g Acenaphtoylbenzoesäure erhalten, welche bei 190—200° schmilzt und in Chloroform meist vollkommen löslich ist. Sollte dies nicht der Fall sein, die Säure also noch etwas Phtalsäure enthalten, so benutzt man Chloroform zum Reinigen. Auch zum Krystallisieren eignet sich dieses Lösungsmittel. Obige Ausbeute entspricht 75 % der theoretisch möglichen.

Ganz reine Acenaphtoylbenzoesäure schmilzt bei 200°. Sie ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, dagegen in Äther, Alkohol und Chloroform leicht und in Benzol schwer löslich. Die aus alkalischer Lösung gefällte Säure enthält kein Krystallwasser.

0,1440 g gaben 0,4192 CO₂ und 0,0585 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₄ O ₃	Gefunden
C	79,47	79,39
H	4,63	4,51

Der *Methylester* entsteht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas oder konzentrierter Schwefelsäure. Er schmilzt bei 128°.

0,1447 g gaben 0,4220 CO₂ und 0,0599 H₂O.

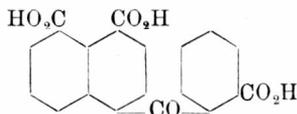
	Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ O ₃	Gefunden
C	79,75	79,54
H	5,06	5,39

Der Methylester liefert in alkoholischer Lösung ein rotgelbes Pikrat, welches bei 135° schmilzt und ein Molekül Pikrinsäure enthält.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	42,33	42,92

Äthylester schmilzt bei 111° und sein Pikrat bei 126°.

Bei der *Oxydation der Acenaphtoylbenzoesäure* mittels Natriumbichromat und Eisessig, entsprechend den für die Überführung des Acenaphtens in Naphtalsäure geeigneten Verhältnissen, wird das Anhydrid einer α -Benzoylnaphtalintricarbonsäure,



erhalten. Beim Fällen der alkalischen Lösung erhält man ein Gemenge von Säure und Anhydrid, welches beim Erwärmen auf 120—150° vollkommen in Anhydrid übergeht. Letzteres schmilzt bei 229° und die Analyse zeigt, daß das Anhydrid obiger Säure vorliegt.

0,2405 g gaben 0,6072 CO₂ und 0,0646 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₀ O ₆	Gefunden
C	69,30	69,08
H	2,89	2,98

Dampft man die Säure einige Male mit Ammoniak ein und fällt dann die wässrige Lösung mit Salzsäure, so erhält man ein über 300° schmelzendes *Imid*, welches dem Naphtalimid entspricht und sich ohne Zersetzung mit Natronlauge kochen läßt. Vom Naphtalimid unterscheidet es sich aber dadurch, daß infolge der nicht veränderten Carboxylgruppe es noch den Charakter einer Säure besitzt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel C₂₀H₁₁O₅N.

0,1764 g gaben 6,8 ccm N bei 16° und 717 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	4,06	4,13

Zur Feststellung der Konstitution hatte Herr Haas die Acenaphtoylbenzoesäure in das Calciumsalz verwandelt, dies mit der berechneten Menge Kalkhydrat destilliert und so dasselbe 4-Benzoylacenaphten erhalten, welches direkt aus Acenaphten entsteht.

Während durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf o-Naphtoylbenzoesäure leicht Naphtanthrachinon entsteht, konnte aus Acenaphtoylbenzoesäure beim Behandeln mit Schwefelsäure kein analoges Chinon erhalten werden. Bei niederer Temperatur wurde die Acenaphtoylbenzoesäure nicht verändert und bei höherer waren nur Sulfonsäuren entstanden. Auch mit Phosphorsäureanhydrid gelang es nicht, das *Acenaphtanthrachinon* darzustellen. Mit Hilfe von Phosphorpentachlorid konnte es dagegen erhalten werden.¹⁾ Gleiche Mole-

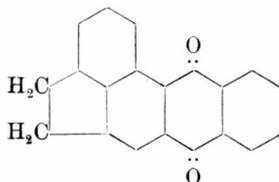
¹⁾ Die Bedingungen, unter denen o-Benzoylbenzoesäure durch Phosphorchlorid in Anthrachinon übergeführt wird, sind von Graebe und Ullmann, Ann. Chem. 291. 10 [1896], studiert worden.

küle Acenaphtoylbenzoesäure und Fünffachchlorphosphor wurden erst mäßig erwärmt und dann allmählich bis auf 200° erhitzt. Darauf wurde das Produkt zuerst mit Wasser gewaschen und dann in Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde dann mit Natriumcarbonat geschüttelt, um unveränderte Säure zu entfernen. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurde das erhaltene Chinon in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Es wurden so grünlichgelbe Krystalle erhalten, welche bei $215\text{--}220^{\circ}$ schmelzen und beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkali mit roter Farbe in Lösung gehen; beim Stehen an der Luft erfolgt wie beim Anthrachinon wieder Ausscheidung des Chinons.

0,1160 g gaben 0,3590 CO_2 und 0,0430 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gefunden
C	84,50	84,40
H	4,23	4,12

Die Ausbeute war keine gute, weil bei der Darstellung ein Teil der Substanz verkohlt. Da die Acenaphtoylbenzoesäure ein 4-Derivat ist, so entspricht dem Acenaphtanthrachinon folgende Konstitutionsformel:



Auch in einem anderen Falle, in dem es nicht gelungen war, eine Säure, die aus einem Kohlenwasserstoff und Phtalsäureanhydrid entsteht, mittels Schwefelsäure in das entsprechende Anthrachinonderivat überzuführen, haben wir festgestellt, daß dies durch Phosphorchlorid gelingt. Nach den übereinstimmenden Angaben von Elbs und Kaiser läßt sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylbenzoyl-o-benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, kein Phenylanthrachinon erhalten. Bei Anwendung von Phosphorchlorid, entsprechend den oben angegebenen Bedingungen, wird ein bei 150° schmelzendes Chinon gebildet, welches die charakteristische Reaktion der Anthrachinone liefert.

VII.

Über Farbe und Konstitution.

Die ersten theoretischen Ansichten über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution sind Graebes Untersuchungen über Chinone entsprungen. Wenn die Chinone und chinoiden Körper in der Theorie der Farbigkeit aromatischer Verbindungen noch immer eine führende Rolle spielen, so ist doch verhältnismäßig früh nachgewiesen worden, wie folgende knappe Auswahl der wichtigsten Abhandlungen des Autors über diesen Gegenstand zeigt, daß auch andere Gruppen und Gruppierungen das Farbe bedingende Prinzip sein können. Auf die ausführlichen Publikationen kann nur hingewiesen werden, wie auch auf die Arbeiten Graebes auf anderen Gebieten, in denen das Interesse am Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution immer wiederkehrt.

76.

Über den Zusammenhang zwischen Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen

von C. Graebe und C. Liebermann.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 106—108 [1868].)

Durch die vorhergehende Untersuchung über Alizarin und Purpurin veranlaßt, teilen wir im folgenden eine Anschauungsweise über das Wesen gefärbter Körper mit, zu der wir durch die Arbeiten des Einen von uns über Chinon geführt wurden, und für welche die in unserer Mitteilung über Farbstoffe aus der Anthracengruppe angeführten Resultate eine neue und wesentliche Stütze liefern.

Wenn man die gefärbten Metallsalze farbloser organischer Säuren unberücksichtigt läßt, so ergibt sich die allgemeine Regel, daß alle gefärbten organischen Verbindungen, soweit sie überhaupt in Bezug auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel untersucht sind, durch diese entfärbt werden. Hierbei nehmen sie entweder direkt Wasserstoff auf, ohne daß dabei andere Elemente aus dem Molekül austreten, und dies ist der allgemeinere Fall, oder es wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, was nur bei den Nitro- und Nitrosokörpern stattfindet. Diejenigen Farbstoffe, zu welchem sich Wasserstoff hinzuaddiert, müssen entweder Elemente mit unvollständig gesättigten Valenzen besitzen, oder es sind in ihnen Atome in einer innigeren Lagerung, als zu ihrem Zusammenhange im Molekül notwendig ist, vorhanden. Wir werden uns im folgenden nur auf die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Verbindungen beschränken und für dieselben zeigen, daß wir schon Anhaltspunkte genug besitzen, um einen Einblick in den Zusammenhang zwischen der Gruppierung der Atome und der Eigenschaft, gefärbt zu erscheinen, zu gewinnen.

Von den gefärbten Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, können wir nur von den Chinonen sagen, daß uns ihre Konstitution mit einiger Wahrscheinlichkeit bekannt sei. Hierher gehören sowohl das Chinon und seine zahlreichen Substitutionsprodukte, als auch die Chinone des Naphtalins (Chloroxynaphtalinsäure usw.) und die des Anthracens (Farbstoffe des Krapps usw.). Sie werden ausnahmslos durch Reduktionsmittel in farblose Oxyverbindungen übergeführt, indem, wie bei der Bildung von Hydrochinon $C_6H_4 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$ aus Chinon $C_6H_4 \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix}$ die beiden unter sich verbundenen Sauerstoffatome auseinander gerissen und die fre werdenden Valenzen durch Wasserstoff ersetzt werden. Da nun auch dann farblose Verbindungen entstehen, wenn man Äthyl oder Acetyl mit den beiden Sauerstoffatomen verbindet, so folgt daraus offenbar, daß das Verbundensein der Sauerstoffatome unter sich im Zusammenhange mit der Färbung der Chinone steht, daß es diese bedingt.

Auch die Rosolsäure, über deren Konstitution wir noch

völlig im unklaren sind, stimmt in ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel ganz mit den Chinonen überein, was auf eine ähnliche Lagerung zweier Sauerstoffatome hinweist.

In derselben Weise wie die Sauerstoffatome im Chinon, verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen. Aus dem Triamidophenol $C_6H_2(OH)H_2N \begin{Bmatrix} H_2N \\ H_2N \end{Bmatrix}$ entsteht nach der Beobachtung von Heintzel durch Eisenchlorid das blau gefärbte Diimidophenol $C_6H_2(OH)(H_2N) \begin{Bmatrix} HN \\ HN \end{Bmatrix}$, indem nach Wegnahme zweier Wasserstoffatome sich zwei Stickstoffatome unter sich verbinden.

Das farblose Hydroazobenzol geht durch Wasserstoffverlust in das gelbrote Azobenzol über,



Nach der Beobachtung Hofmanns besteht dieselbe Beziehung zwischen Leukanilin- und Rosanilinsalzen. Wir kennen die Gruppierung der Atome in diesen Verbindungen nicht. Gestützt auf obige Beispiele, scheint es uns nicht unwahrscheinlich, daß auch beim Übergang von Anilinfarbstoffen in die farblosen Leukanilinverbindungen die beiden hinzutretenden Wasserstoffatome zwei unter sich verbundene Stickstoffatome auseinanderreißen und sich zu denselben hinzuaddieren, wie es folgende Formeln des salzsauren Rosanilins und des salzsauren Leukanilins verdeutlichen,



Das Indigblau, welches Sauerstoff und Stickstoff enthält, geht, wie bekannt, durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Indigweiß über. Nach der von Baeyer¹⁾ gegebenen Erklärung dieser Reaktion, welcher folgende Formeln entsprechen,



bilden im Indigblau zwei Sauerstoffatome die Brücke zwischen

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1. 17 [1868].

den beiden Gruppen C_8H_5N . Wird von dieser doppelten Bindung eine aufgehoben, so entsteht das farblose Indigweiß. Dem gefärbten Körper entspricht also eine überflüssig innige, durch zwei Sauerstoffatome vermittelte Bindung der beiden Kohlenstoffgruppen; im farblosen hält nur noch ein Atom Sauerstoff dieselben zusammen.

Die genannten Beispiele zeigen, daß die physikalische Eigenschaft der Farbe abhängt von der Art und Weise, in welcher die Sauerstoff- oder Stickstoffatome gruppiert sind, daß in den gefärbten Verbindungen diese Elemente in einer innigeren Bindung unter sich enthalten sind, als in den farblosen.

Auch in den gefärbten Nitro- und Nitrosoverbindungen sind es wieder dieselben Elemente, welche die Färbung bedingen, da durch den Eintritt der Sauerstoff-Stickstoffgruppen aus farblosen Verbindungen die gefärbten entstehen und die letzteren durch Reduktion in die farblosen Amidokörper übergehen. Hier ist es also die innige Aneinanderlagerung von Stickstoff und Sauerstoff, welche in Betracht kommt.

Daß der Kohlenstoff nur ausnahmsweise durch komplizierte Lagerung Färbung verursacht, geht aus der Tatsache hervor, daß unter den vielen und komplizierten Kohlenwasserstoffen, die wir kennen, nur einer, nur das Chrysen, gefärbt ist.

77.

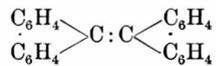
Über einen roten Kohlenwasserstoff, Dibiphenylenäthen.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25. 3146 [1892].)

Wie aus verschiedenen Publikationen über Farbstoffe hervorgeht, wird die Existenz farbiger Kohlenwasserstoffe entweder verneint oder als zweifelhaft angesehen. Hierzu hat wohl wesentlich der Umstand beigetragen, daß es gelungen war, ursprünglich als gefärbt beschriebene Kohlenwasserstoffe, wie

das Chrysen, bei weiterer Reinigung farblos zu erhalten. Nun liegen in der Tat wenige bestimmt bewiesene Angaben über das Gefärbtsein von Kohlenwasserstoffen vor. Für das rotbraune Carotin nahm freilich schon Zeise an, daß es ein Kohlenwasserstoff sei, doch wurde es später auf Grund einer Untersuchung von Husemann als sauerstoffhaltig angesehen und erst neuerdings ist durch die Arbeiten von Arnaud nachgewiesen worden, daß in der Tat der rote Farbstoff der Mohrrüben ein Kohlenwasserstoff ist.

Beim Überleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd hatten de la Harpe und van Dorp¹⁾ einen Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{16}$, entdeckt, von dem sie angeben, daß er eine rote Farbe besitze und daß es nicht gelungen sei, ihn zu entfärben. Vor einigen Jahren wurde nun von einem meiner Schülern, Hrn. Dr. v. Mantz²⁾, die Beobachtung gemacht, daß Brom bei einer Temperatur von $240-300^{\circ}$ das Fluoren in einen schön roten Körper verwandelt, der dieselbe Zusammensetzung hat wie der durch Bleioxyd erhaltene. Er fand ferner, daß er auch beim Einleiten von Chlor in auf $280-290^{\circ}$ erwärmtes Fluoren und beim Erhitzen des letzteren mit Schwefel entsteht. de la Harpe und van Dorp folgern aus der Bildung ihres Kohlenwasserstoffs die Konstitutionsformel:



Folgende Beobachtungen, welche von Mantz gemacht hat, beweisen, daß dieselbe in der Tat als richtig anzunehmen ist:

1. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich leicht und unter Erwärmen mit 2 Atomen Brom oder Chlor.
2. Bei der Oxydation bildet sich als Hauptprodukt Biphenylenketon.
3. Beim Glühen mit Zinkstaub wird wieder Fluoren regeneriert.
4. Daß er durch Wasserstoffaufnahme leicht in einen farblosen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ übergeht, hatten schon de la Harpe und van Dorp beobachtet. Mantz erhielt

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. S. 1048 [1875].

²⁾ Dissertation Genf 1892.

ihn auch beim Erwärmen des Bromadditionsproduktes mit alkoholischem Kalihydrat. Eine Molekularbestimmung nach Raoult bestätigte die Formel, $C_{26}H_{16}$, für den roten Kohlenwasserstoff.

Die Namenbildung für denselben läßt sich am besten bewerkstelligen, wenn man den von dem internationalen Kongreß für Chemie im Jahre 1889 in Paris angenommenen Vorschlag annimmt, daß die Vorsilbe *bi* für Körper zu benutzen sei, die durch Verdoppelung der Radikale gebildet sind, und die Vorsilbe *di* dagegen für doppelte Substitution. Der Atomkomplex C_6H_4 wäre daher als *Biphenylen* zu bezeichnen, wie dies auch in den letzten Supplementheften des Dictionnaire de Chimie von Wurtz durchgeführt ist. Da obiger Kohlenwasserstoff als ein Äthylen oder Äthen, entsprechend den in diesem Frühjahr in Genf gefaßten Beschlüssen, angesehen werden kann, indem zweimal das Radikal Biphenylen eingetreten ist, so ergibt sich der Name *Diphenylenäthen* für den roten Kohlenwasserstoff.

Ich habe nun die Untersuchung dieses Körpers selbst aufgenommen, um erstens zu ermitteln, ob der von de la Harpe und van Dorp gefundene Kohlenwasserstoff mit dem v. Mantz dargestellten identisch ist, weil letzterer dies unentschieden ließ und zweitens, um womöglich zweifellos festzustellen, daß er rot gefärbt ist.

Die nach beiden Methoden dargestellten Körper stimmen genau in ihren Eigenschaften überein; vollkommen rein, bilden sie intensiv gelblichrote Nadeln und Säulen, die bei 187—188° (korrigiert) schmelzen. Man beobachtet hierbei, daß die rote Farbe um so schöner wird, je reiner der Kohlenwasserstoff ist, und man erhält dann auch bei der Analyse richtige Zahlen, während von Mantz bei dem weniger sorgfältig gereinigten Körper nur 99,1—99,6% für Kohlenstoff und Wasserstoff fand.

Von folgenden Analysen bezieht sich die erstere auf Diphenylenäthen, welches mit Brom, und die zweite auf ein Präparat, welches mit Bleioxyd dargestellt wurde.

	Berechnet für $C_{26}H_{16}$	Gefunden		
C	95,12	95,08	94,71	94,80
H	4,88	5,07	5,15	4,98

Zur Darstellung des roten Kohlenwasserstoffs eignet sich am besten die Einwirkung von Bleioxyd auf Fluoren, aber anstatt letzteres über das zur schwachen Rotglut erhitzte Oxyd zu destillieren, erwärmt man zweckmäßig beide Körper in einer in einem Ölbad befindlichen Retorte anfangs bis zum Siedepunkt des Fluorens und dann noch kurze Zeit auf 350° . Man zieht den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aus und reinigt durch Krystallisation aus Alkohol und Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Genauere Angaben werde ich mitteilen, nachdem die Methode noch besser ausgearbeitet ist. Alle Versuche, durch Krystallisation, Behandeln mit Schwefelsäure, Reinigen der Pikrinsäureverbindung, den Kohlenwasserstoff zu entfärben, führten nur zu dem Resultat, daß die Farbe um so schöner wird, je reiner der Kohlenwasserstoff ist. Für das Gefärbtsein des Dibiphenylenäthens scheint mir nun folgender Versuch durchaus beweisend. Das Bromadditionsprodukt $C_{26}H_{16}Br_2$ läßt sich vollkommen farblos erhalten. Durch Erwärmen desselben mit Natrium und einer zur Lösung genügenden Menge Toluol wird es in den roten Kohlenwasserstoff zurückverwandelt. Man beobachtet dabei, daß die anfangs vollkommen farblose Lösung rot wird und die Färbung um so intensiver auftritt, je weiter die Bromabspaltung fortschreitet. Durch Umkrystallisieren kann man ein vollkommen bromfreies Produkt erhalten, welches in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem sorgfältig gereinigten Dibiphenylenäthen übereinstimmt. Die Farbe der Krystalle ist genau dieselbe intensiv gelblichrote, welche etwa zwischen der von Kaliumbichromat und von Chromsäure in der Mitte steht. Die Krystalle haben Ähnlichkeit mit dicken und infolgedessen stark gefärbten Alizarinkrystallen. Die dritte der obigen Analysen bezieht sich auf den aus der Bromverbindung regenerierten Kohlenwasserstoff.

Für das Gefärbtsein des Dibiphenylenäthens ist offenbar die Gruppe $>C=C<$ wesentlich, da sowohl das Bromadditionsprodukt, wie der durch Reduktion entstehende Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{18}$, farblos sind. Letzterer ist jedenfalls als Dibiphenylenäthan aufzufassen. Die Atomgruppierung des roten Kohlenwasserstoffs zeigt Analogie mit derjenigen des Azobenzols, nur haben die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome

auf die Färbung einen geringeren Einfluß wie die Stickstoffatome, da sowohl Diphenyläthen wie Tetraphenyläthen farblos sind. Damit eine Färbung auftritt, ist eine weitere Kohlenstoffkondensation nötig, wie sie in den Biphenylengruppen vorhanden ist. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bekanntlich bei dem stark gefärbten Biphenylenketon im Vergleich mit dem farblosen oder nur äußerst schwach gefärbten Benzophenon.

Die Untersuchung der Derivate des Dibiphenyläthens ist in Angriff genommen, um zu sehen, welchen Einfluß die substituierten Elemente auf die Färbung ausüben.

Ausführlich ist dieses Thema in einer Abhandlung von C. Craebe und H. Stindt: *Dibiphenyläthan und Dibiphenyläthen*¹⁾ behandelt worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

78.

Über Auramin.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 3261—3268 [1887].)

In dem diesjährigen Maiheft des *Moniteur scientifique* habe ich einige Resultate einer Untersuchung über Auramin mitgeteilt. Inzwischen ist eine Arbeit von Baither²⁾ erschienen, welche dieses Gebiet bis zu einem gewissen Grad berührt, und kürzlich hat W. Fehrmann³⁾ eine Abhandlung über Auramin veröffentlicht. Aus der letzteren geht nun hervor, daß meine Publikation den deutschen Fachgenossen nicht allgemein bekannt geworden ist. Ich teile daher auch an dieser Stelle meine Resultate mit und gehe in erster Linie ausführlicher auf die Entdeckung der Phosgenfarbstoffe ein, da dieselbe

¹⁾ Ann. Chem. 291. 1 [1896].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 1731 [1887].

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 2844 [1887].

bisher nicht genügend klargelegt ist und es mir möglich ist, mich auf verschiedene Aktenstücke zu stützen.

Hrn. A. Kern gebührt das Verdienst, die Anregung zur industriellen Benutzung eines so schwierig zu handhabenden Körpers wie das Kohlenoxychlorid gegeben zu haben, indem er dasselbe zur Gewinnung des von Michler 1876 entdeckten Tetramethyldiamidobenzophenons benutzte und letzteres in das sogen. Krystallviolett, salzsaures Hexamethylrosanilin nach A. W. Hofmanns Untersuchung, überführte. Die ersten Versuche im Großen wurden von demselben zu Anfang des Jahres 1883 in der chemischen Fabrik der Herren Bindschedler & Busch in Basel angestellt. Kern hatte das erwähnte Keton zu Tetramethyldiamidobenzhydrol reduziert und aus diesem durch Kondensation mit Dimethylanilin entsprechend der Hemilianschen Synthese von Triphenylmethan, ein Leukoderivat (Hexamethylparaleukanilin) erhalten, welches durch Oxydation in Krystallviolett übergeht. Diese Methode bildet den Gegenstand eines später von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik genommenen Patents.¹⁾

Nachdem durch die Versuche von Kern der Beweis geliefert war, daß Phosgen fabrikmäßig dargestellt und angewandt werden kann, wurde infolge eines im Frühjahr 1883 abgeschlossenen Vertrages zwischen der Firma Bindschedler & Busch und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik die weitere Ausarbeitung dieses Gebiets in diesen beiden Fabriken in Angriff genommen. Aus der gemeinschaftlichen Untersuchung der Herren Kern und Caro ergab sich als erstes Resultat die Beobachtung, daß violette Farbstoffe direkt durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin und ähnliche Basen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen. Dasselbe ist in einem Patent niedergelegt, welches vor obigem eingereicht worden war.²⁾ Gestützt auf die Synthese von *Aurin* aus Dioxibenzophenon und Phenol unter Mitwirkung von Phosphorchlorür nach Caro und Graebe fand Caro, daß auch das Keton von Michler sich mit den aromatischen Basen durch

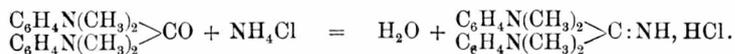
¹⁾ D. R. P. Nr. 27062 (23. Oktober 1883). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. Ref. 244 [1884].

²⁾ D. R. P. Nr. 26016 (21. August 1883). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. Ref. 60 [1884].

Mithilfe der Phosphorchloride zu Triphenylmethanfarbstoffen kondensieren läßt, wobei als Zwischenprodukte Chloride entstehen, die sich von dem angewandten Keton herleiten und auch isolieren lassen.

Dieses wichtige Resultat wurde gleichfalls durch die Herren Kern und Caro weiter studiert und führte zu dem Verfahren, auf dem heute die Gewinnung des Krystallvioletts und ähnlich konstituierter blauer und grüner Farbstoffe beruht und Gegenstand eines umfangreichen Patents bildet.¹⁾

Im weiteren Verlaufe ihrer Versuche, das Tetramethyldiamidobenzophenon technisch zu verwerten, gelangten die Herren Kern und Caro zur Entdeckung des Auramins und der substituierten Auramine. Wie in dem betreffenden Patent²⁾ angeführt ist, wirkt Ammoniak nicht auf das Michlersche Keton, dagegen leicht und schon in der Kälte auf die aus letzterem mit Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid erhaltenen Halogenderivate. Eine bequemere Darstellungsweise lieferte aber die Mithilfe von Chlorzink. Wird Tetramethyldiamidobenzophenon mit Salmiak und Chlorzink auf 150—160° erhitzt, so entsteht der neue gelbe Farbstoff.



Seit 1884 ist das Auramin in den Handel gekommen und hat namentlich als Mischfarbe mit anderen basischen Farbstoffen, die mit Tannin gebeizte Baumwolle färben, großen Wert erlangt. An Stelle des Chlorammoniums oder anderer Ammoniaksalze kann auch Acetamid³⁾ oder Harnstoff⁴⁾ benutzt werden. Ferner läßt sich nach Kern das Michlersche Keton durch Tetramethyldiamidothiobenzophenon ersetzen.

Da es nach der Bildungsweise des Auramins ziemlich wahrscheinlich war, daß dieser Farbstoff die Gruppe C:NH enthalte, so unternahm ich, unterstützt von meinem damaligen

¹⁾ D. R. P. Nr. 27889 (18. Dezember 1883). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. Ref. 339 [1884].

²⁾ D. R. P. Nr. 29060 (11. März 1884). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. Ref. 452 [1884].

³⁾ D. R. P. Nr. 38433 (3. Juni 1886), Badische Anilin- und Soda-Fabrik. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. Ref. 156 [1887].

⁴⁾ D. R. P. Nr. 31936, Ewer & Pick.

Assistenten, Hrn. Dr. Schudel, die Untersuchung desselben, um genauere Kenntnis über das Verhalten dieser Atomgruppierung zu gewinnen und dieselbe zur Beurteilung der Konstitution des Phtalimids benutzen zu können, worauf ich an einer anderen Stelle zurückkommen werde.

Eigenschaften des Tetramethyldiamidobenzophenons,



Während nach Michler der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 179° liegt, und derselbe später von Wichelhaus wie von Baither zu 178° angegeben wird, schmilzt das Tetramethyldiamidobenzophenon nach Fehrmann bei 172—172,5°. Nach meinen Beobachtungen sind gleichfalls die älteren Angaben zu hoch. Ich habe den Schmelzpunkt bei 174° (Quecksilberfaden ganz im Bad) gefunden, und zwar übereinstimmend für Tetramethyldiamidobenzophenon, welches aus dem technischen Produkt durch Umkrystallisieren oder aus dem Auramin oder aus dem unten besprochenen Thioketon erhalten war. Das Tetramethyldiamidobenzophenon destilliert bei einer über 360° liegenden Temperatur; doch wird dabei ein erheblicher Teil zersetzt. Gut gereinigt erscheint das Michlersche Keton fast farblos, doch besitzt es meiner Ansicht nach einen ganz schwach gelblichen Stich. Schmilzt man es, so nimmt es im geschmolzenen Zustand immer eine deutlich gelbe Farbe an. Ferner ist die alkoholische Lösung, selbst wenn man ein Alkali zufügt, gelb. Ich glaube daher, daß man das Tetramethyldiamidobenzophenon als schwach gelb gefärbte Substanz ansehen muß. Deutlich und unzweifelhaft gelb gefärbt erscheinen die Lösungen der Ketonbase in verdünnten Säuren. Auch durch Fällen der Lösung des Chlorhydrats mit weinsäurem oder oxalsäurem Ammoniak erhält man gelbe Niederschläge.

Leitet man Salzsäure in eine Lösung des Auramins in Chloroform, so tritt sofort Gelbfärbung ein, dann scheidet sich ein farbloses Salz aus, welches mit dem von Fehrmann beschriebenen übereinstimmt und durch Feuchtigkeit leicht gelb wird.

Auramin.

Der Name Auramin ist dem Farbstoff, welcher als Chlorhydrat in den Handel kommt, beigelegt worden und wird wohl

in diesem Sinne weiter benutzt werden. Für die Bezeichnung der anderen Salze sowie der phenylierten oder äthylierten Derivate wäre es aber zweckmäßiger, das Wort Auramin für die Base selbst anzuwenden, wie dies Fehrmann vorgeschlagen hat. Um Verwechslung zu vermeiden, könnte man das technische Auramin von dem Auramin im wissenschaftlichen Sinne dadurch unterscheiden, daß man letzteres Auraminbase nennt, aber für die anderen Salze und Derivate nur das Wort Auramin benutzt, also Auraminjodhydrat statt jodwasserstoffsaurer Auraminbase, und Phenylauramin statt Phenylauraminbase. Logischer wäre es wohl, auch das technische Auramin als salzsaures Auramin zu bezeichnen, doch wird sich dies in der Farbstoffchemie kaum durchführen lassen.

Auraminbase. Die Zusammensetzung der reinen Base entspricht sowohl im lufttrockenen Zustand wie bei 100° der Formel $C_{17}H_{21}N_3$. Sie enthält keinen Sauerstoff, wenn sie frei von Tetramethyldiamidobenzophenon ist. Vollkommen rein erhielt ich sie aus Auramin, welches aus Alkohol umkrystallisiert war und welches durch Ammoniak zersetzt wurde, wobei Erwärmen zu vermeiden ist. Eiskühlung, wie Fehrmann angibt, hatte ich nicht angewendet, doch dürfte sich diese empfehlen.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{17}H_{21}N_3$	I.	II.
C	76,40	76,43	75,98
H	7,87	8,12	7,89
N	15,73	15,68	15,23

Bei einer Probe, die aus Auramin durch Zersetzung mit Ammoniak bei Wasserbadtemperatur zersetzt worden war, wurden nur 13,70% Stickstoff gefunden. Das technische Produkt, direkt mit Ammoniak zersetzt, lieferte 14%.

Auch beim Auflösen der Base in heißem Alkohol beobachtet man Ammoniakentwicklung. Gefällt oder krystallisiert erscheint die Base farblos, aber am Licht im Exsiccator über Kalk färbt sie sich rasch gelb. Die alkoholischen Lösungen sind gelb gefärbt und behalten auch diese Färbung, wenn man Ätzkali hinzufügt. Sie schmilzt bei 106°. Sie ist viel löslicher wie das Michlersche Keton; Alkohol löst sie reichlich und ebenso ist sie in Äther leicht löslich, während

das Keton sich darin kaum löst. Wie noch unten besprochen werden wird, entspricht ihre Konstitution der Formel: $[C_6H_4N(CH_3)_2]CNH$. Es konnte aber bisher aus demselben weder ein Acetyl- noch ein Nitrosoderivat dargestellt werden.

Chlorhydrat. Das *technische Auramin* enthält ein Molekül Salzsäure und ist der Formel $C_{17}H_{21}N_3HCl + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt. Zu meinen Versuchen diente das Auramin O der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Diese Marke entspricht dem vollwertigen Farbstoff, während das Auramin I und das Auramin II durch Dextrin abgeschwächt sind.

Obiges Chlorhydrat läßt sich am besten aus heißem Alkohol krystallisieren; man erhält es dann in prachtvollen, goldgelben Blättchen. Auch aus warmem Wasser kann man es umkrystallisieren, man darf aber das Wasser nicht über etwa 70° erwärmen. In kaltem Wasser ist das Auramin viel weniger löslich wie in heißem. Die gelben Blättchen, welche sich beim Erkalten ausscheiden, erscheinen unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln.

Die Analyse der lufttrockenen Krystalle entspricht der obigen Formel.

	Berechnet für $C_{17}H_{24}N_3OCl$	Gefunden
C	63,45	63,44
H	7,15	7,41
N	13,06	13,19
Cl	11,04	10,88

Beim Erwärmen entweicht erst das Krystallwasser und dann schmilzt das Salz bei 267° . Kocht man die wässrige Auraminlösung, so bemerkt man die Ausscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon, welches sich entsprechend folgender Gleichung bildet:



Wie schon in dem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik angegeben, bewirken Mineralsäuren diese Umwandlung vollständig, und zwar langsam in der Kälte und rasch beim Erwärmen.

Durch Anilin wird, wie in demselben Patent angegeben, beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des ersteren, unter Entwicklung von Ammoniak Phenylauramin gebildet. Fehrmann

hat diese Tatsache durch Analyse des so erhaltenen salzsauren Phenylauramins bestätigt.

Die Farbe der verdünnten Auraminlösungen ist gelb, konzentrierte heiße Lösungen sind dunkel braungelb. Diese heiß gesättigten wässrigen Lösungen liefern ein sehr charakteristisches Spektrum. Dasselbe besteht aus zwei hellen Bändern, einem sehr glänzenden im Rot vom 28. bis 42. Teilstrich der Bunsen-Kirchhoffschen Skala (D bei 50 und B bei 28) und einem weniger intensiven Band im Gelb vom Teilstrich 52 bis 56. Verdünnt man die Lösung, so verbreitern sich die beiden hellen Bänder und verschmelzen. Bei einer gewissen Konzentration erhält man ein einziges helles breites Band von etwa der Mitte des Rots bis zum Anfang des Grüns vom Teilstrich 27 bis zu 62. Die verdünnten hellgelb gefärbten Lösungen bewirken nur eine schwache Absorption im äußersten Rot und dann eine stärkere des brechbarsten Teils des Spektrums vom Teilstrich 75 an.

Auraminjodhydrat, $C_{17}H_{21}N_3HJ$. Wie schon in dem ersten Patent über Auramin angeführt, gehört das Jodhydrat wie das Sulfoeyanat zu den schwerlöslichsten und charakteristischsten Salzen des Auramins. Jodkalium fällt es aus den Auraminlösungen in Form eines gelben Niederschlags, der aus mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Säulen besteht. Das Salz enthält Krystallwasser und schmilzt bei $267-268^{\circ}$.

	Berechnet	Gefunden
C	51,65	51,10
H	5,57	5,75
N	10,63	10,41
Cl	32,15	31,77

Auraminsulfoeyanat. Auraminlösungen werden durch Rhodankalium gelb gefällt. Das so erhaltene Salz schmilzt bei $200-210^{\circ}$ und entspricht die Menge der Sulfoeyansäure der Formel

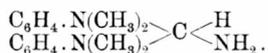


	Berechnet	Gefunden	
CNSH	17,1	16,9	16,8

Reduktion des Auramins.

In alkoholischer Lösung wird Auramin leicht in eine zwei Atome Wasserstoff mehr enthaltende Verbindung übergeführt,

für welche ich den Namen *Leukauramin* vorschlage. Man löst die Auraminbase in nicht zu viel Alkohol, gibt Natriumamalgam zu und läßt die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, deren Menge nach und nach zunimmt. Man kann auch an Stelle der Base das Chlorhydrat nehmen; es ist dann nicht erforderlich, die zum Lösen desselben nötige Alkoholmenge anzuwenden, da die in Freiheit gesetzte Base sich in einem geringeren Volum desselben löst. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Leukauramin in Form farbloser Krystalle, die bei 135° schmelzen. Vom Auramin unterscheiden sie sich leicht durch die viel geringere Löslichkeit in Alkohol, durch die Krystallform und durch die unten erwähnten Farbenreaktionen. Die Analyse führt zur Formel $C_{17}H_{23}N_3$, welche in folgender Weise weiter aufzulösen ist:



	Berechnet	Gefunden	
C	75,83	75,73	75,25
H	8,56	8,64	8,26
N	15,61	15,93	15,28

Übergießt man die Base mit konzentrierter oder mäßig verdünnter Salzsäure, so färbt sie sich grünlich, löst sich aber dann farblos und man erhält nach Wasserzusatz ganz farblose Lösungen. Fügt man Wasser zu der Base und der Salzsäure, ehe alles gelöst, so nimmt die Flüssigkeit eine bläuliche Farbe an, entfärbt sich aber beim Stehenlassen. Übergießt man das Leukauramin mit Eisessig, so entsteht sofort eine intensiv blaue Flüssigkeit. Verdünnte Essigsäure liefert nur schwach blaugefärbte Lösungen, welche aber beim Erwärmen gleichfalls intensiv blau werden. Beim Stehen entfärben sich diese letzteren Flüssigkeiten vollständig, nehmen aber beim Erwärmen wieder die Färbung an. Auch in geschmolzenem Phenol löste es sich mit blauer Farbe, während sich die Auraminbase mit gelber Farbe löst. Das Leukauramin ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Fügt man zu der farblosen Lösung des Leukauramins in verdünnter Schwefelsäure Kaliumpermanganat, so wird dies rasch entfärbt und man erhält eine Flüssigkeit, welche die gelbe Farbe des

Auramins besitzt. Eisenchlorid färbt gleichfalls die Lösungen des Leukauramins gelblichrot; die Oxydation geht aber leicht weiter und man beobachtet Chinongeruch.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Auramin.

Durch die Tatsache, daß im Auramin der Stickstoff so leicht gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, wurde ich veranlaßt zu versuchen, wie sich Schwefelwasserstoff gegen Auramin verhält. In Übereinstimmung mit Fehrmann erhielt ich einen schwefelhaltigen, schön krystallisierten, intensiv rot gefärbten Körper, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_{20}SN_2$ entspricht.

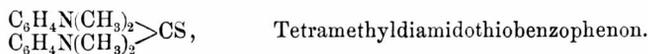
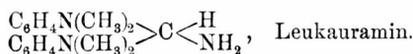
	Berechnet	Gefunden
S	11,26	11,45

Doch bin ich zu anderen Resultaten in betreff des Schmelzpunktes gelangt und stimmt der von mir erhaltene Körper vollständig mit dem von Baither beschriebenen überein. Ferner habe ich mich durch direkten Vergleich überzeugt, daß derselbe identisch mit einem Präparat ist, welches Hr. Dr. Kern so freundlich war, mir zu schicken. Bei Anwendung von reinem Auramin erhielt ich, wie Fehrmann, fast die theoretische Ausbeute. Man kann aber zur Darstellung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons direkt das käufliche Auramin verwenden und habe ich bei verschiedenen Versuchen aus 10 g Auramin O direkt etwa 6—7 g Thioketon vom Schmelzpunkt 190—195° und noch eine gewisse Menge weniger reines Produkt erhalten. Aus einer Reihe von Darstellungen führe ich folgende an. 5 g Auramin O wurden unter guter Abkühlung mit Ammoniak versetzt; die ausgeschiedene Base abfiltriert und ausgewaschen und nachdem die Flüssigkeit möglichst gut abgesaugt war, noch feucht in 50 ccm Alkohol (95%) gelöst. Darauf wurde erst kalt Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach 2—3 Minuten die Temperatur durch Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich erhöht und schließlich bis zum Sieden des Alkohols gesteigert. Das Kölbchen war mit einem Rückflußkühler verbunden. Die Flüssigkeit hatte sich rasch rot gefärbt, dann begann Ausscheidung roter Krystalle und nach einer Viertelstunde war die Reaktion voll-

endet. (Bei Anwendung größerer Mengen wurde etwa eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet.) Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Es wurden so 3,3 g Thioketon erhalten, welches bei 196° schmolz und als fast rein angesehen werden kann. Der Schmelzpunkt stieg durch weiteres Reinigen noch etwas; am leichtesten wurde dies durch Übergießen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chloroform erreicht. Das Ungelöste wurde abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen; es zeigte dann den von Baither beobachteten Schmelzpunkt 202°. Aus der Mutterlauge wurde bei obiger Darstellung noch 0,5 g weniger reines Produkt gewonnen. Meine Absicht, diese durch ihre schöne Färbung ausgezeichnete Verbindung in meinem Laboratorium weiter untersuchen zu lassen, habe ich aufgegeben, da inzwischen die Arbeit von Baither erschienen ist.

Konstitution des Auramins.

Bildung wie chemisches Verhalten der besprochenen Verbindungen stimmen offenbar mit den folgenden Konstitutionsformeln überein:

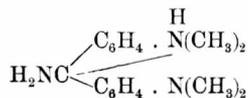


Da letztere Verbindung beim Erhitzen mit Zinkstaub nach den Versuchen von Baither in das bei 91° schmelzende Tetramethyldiamidodiphenylmethan übergeht, welches mit größter Wahrscheinlichkeit eine Diparaverbindung¹⁾ ist, so würden hier durchweg Diparaderivate vorliegen.

In betreff der physikalischen Eigenschaften liegen hier nach meiner Auffassung mit Ausnahme des Leukauramins gefärbte Verbindungen vor. Bei dem freien Tetramethyldiamidobenzophenon ist diese Eigenschaft, wie oben angegeben, nicht

oder nur schwer bemerkbar, aber im geschmolzenen Zustande wie in salzsaurer Lösung deutlich vorhanden. Daß das Carbonyl, auch wenn es nur einmal vorhanden ist, stark gelbe Färbung hervorrufen kann, beweisen auch das Diphenylketon und dessen Carbonsäure. Daß im Vergleich mit Michlers Keton das Benzophenon farblos erscheint, läßt sich mit der schwachen Färbung des Anthrachinons im Vergleich mit derjenigen der hydroxylierten Anthrachinone vergleichen. Daß die Gruppe C:NH eine noch ausgesprochenere Färbung bedingt wie das Carbonyl, wird kaum auffallend erscheinen. Um so merkwürdiger ist aber, wie Victor Meyer schon hervorgehoben hat²⁾, die intensive Färbung des Thioketons. Gegen die von V. Meyer gegebene geistreiche Erklärung könnte man wohl den Einwand erheben, daß die ringförmige Bindung, der das Schwefelatom angehört, einem Ring von 7 Atomen entspricht. Dies würde nur dann nicht der Fall sein, wenn man annehmen wollte, eins der Stickstoffatome in den obigen Verbindungen befände sich nicht in der Parastellung, doch ist dies nicht wahrscheinlich.

Für die blaue Verbindung, welche das Leukauramin beim Lösen in Essigsäure liefert, ließe sich aber, Victor Meyers Auffassung entsprechend, die Formel



annehmen. Dieselbe entspricht derjenigen, die V. Meyer für das Tetramethyldiamidobenzhydrol in seinen blauen Lösungen als wahrscheinlich annimmt. Auffallend bleibt freilich, wie leicht selbst in den Lösungen das farblose Leukauramin in die blaue Form übergeht und umgekehrt.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ O. Fischer, Ann. Chem. **206**, 158 [1880].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1732 [1887].

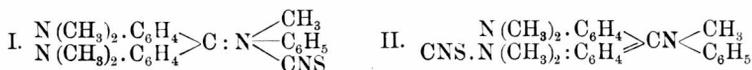
79.

Über die Konstitution des Auramins und über die Salze des Phenyliminobenzophenons.

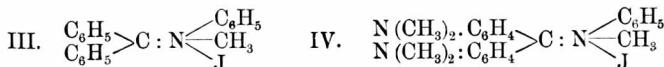
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 2615—2621 [1902].)

Gelegentlich einer Arbeit über die Imine des Benzophenons¹⁾ hatte ich auf die große Analogie dieser Verbindungen mit dem Auramin hingewiesen und daraus den Schluß gezogen, daß das Auramin nicht nur als freie Base, sondern auch in den Salzen als ein Amin aufzufassen sei. Ferner hatte ich hervorgehoben, daß auch die gelbe Farbe der Salze gegen die, von Stock zuerst vorgeschlagene, chinoide Formel des Auraminchlorhydrats spricht; wäre die letztere richtig, so sollte das Auramin intensiver, und zwar blau oder grün gefärbt sein.

Stock hatte seine Ansicht auf die Existenz eines Methylphenylauramins gestützt, das er aber früher nicht in reinem Zustande erhalten konnte. Vor einiger Zeit²⁾ hat er nun ein Rhodanat beschrieben, dessen Analyse Zahlen lieferte, die annähernd mit den berechneten übereinstimmen. Durch dieselben wird aber kein Beweis für die chinoide Konstitution geliefert. Das Rhodanat kann ebensogut der Formel I wie der Formel II entsprechen.



Um mir nun über diese Frage ein Urteil zu bilden, habe ich versucht, ein ähnliches Derivat des Phenyliminobenzophenons darzustellen. Es läßt sich nun aus diesem leicht ein Jodmethylat (Formel III) erhalten, und ebenso liefert das Phenylauramin ein Jodmethylat (IV), welches also dem Rhodanat des Methylphenylauramins entspricht.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32. 1681 [1899].²⁾ Daselbst 33. 318 [1900].

Nicht nur in betreff der Bildung, sondern auch im Verhalten zeigen beide Körper die größte Analogie. Bei Einwirkung von Alkalien werden beide in derselben Weise zerlegt; es wird Methylanilin abgespalten und Benzophenon bzw. Tetramethyldiaminobenzophenon regeneriert. Meiner Ansicht nach muß man daher denselben auch analoge Konstitutionsformeln zuerteilen. Für das Jodmethylat des Phenyliminobenzophenons läßt sich nun keine chinoide Formel aufstellen, und deshalb ist auch für das entsprechende Phenylauraminderivat eine solche in höchstem Grade unwahrscheinlich. Auch die gelbe Farbe des ersteren und die gelbrote Farbe des zweiten Jodmethylats unterstützen diese Auffassung.

Vor kurzem haben Dimroth und Zoeppritz¹⁾ ein Chlorhydrat des Phenyliminobenzophenons dargestellt und gefunden, daß 1 Mol. Wasser bei der Salzbildung aufgenommen wird. Sie nehmen für dasselbe die Formel V an:



und betrachten ihre Beobachtung als einen neuen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der chinoiden Formel der Auraminsalze. Ich kann ihre Versuche bestätigen; beim Auflösen von Phenyliminobenzophenon in konzentrierter Salzsäure krystallisiert nach ungefähr einstündigem Stehen ein fast farbloses Salz aus, dessen Zusammensetzung mit der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}$ übereinstimmt. (Ber. Cl 11,37. Gef. Cl 11,26.) Es dürfte jedoch schwierig, vielleicht unmöglich sein, zu entscheiden, ob dasselbe der Formel V oder VI entspricht. In Chloroform löst es sich mit derselben gelben Farbe, wie das unten beschriebene wasserfreie Chlorhydrat des Phenyliminobenzophenons. Sucht man das Wasser durch Erwärmen auf 90—100° zu eliminieren, so tritt nach und nach Zerfallen in Benzophenon und salzsaures Anilin ein. Erwärmt man die Verbindung dagegen rasch auf höhere Temperatur, so entsteht überwiegend das wasserfreie Salz. Bei der Schmelzpunktsbestimmung erhält man daher, wenn man die Temperatur rasch steigen läßt, annähernd denselben Schmelzpunkt (190°), den das wasserfreie Salz zeigt, doch wird immer ein Teil vorher weich. Durch Alkalien sowie

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 991 [1902].

Carbonate wird das Salz, solange es sich nicht zersetzt hat, was beim Aufbewahren nach und nach erfolgt, wieder in Phenyliminobenzophenon verwandelt. Da es nun leicht ist, sauerstofffreie Salze des Phenyliminobenzophenons darzustellen, so ist die Annahme von Dimroth und Zoeppritz, daß alle derartigen Salze wasserhaltig seien, nicht berechtigt.

Chlorhydrat des Phenyliminobenzophenons,



Dieses wasserfreie Salz erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung des Imins in Benzol. Auch beim Schütteln einer Benzollösung von Phenyliminobenzophenon mit verdünnter Salzsäure (15—18%) scheidet es sich sofort als hellgelber Niederschlag aus. Im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronhydrat getrocknet, gibt es bei der Analyse Zahlen, die obiger Formel entsprechen. Die eine Chlorbestimmung bezieht sich auf das mit gasförmigem Chlorwasserstoff und die vollständige Analyse auf das mit verdünnter Salzsäure dargestellte Salz. Das lufttrockene Salz zeigt bei 100° keinen Gewichtsverlust und keine Zersetzung.

0,1239 g gaben 0,3520 CO₂ und 0,0599 H₂O. 0,1790 g gaben 8,5 ccm N bei 21° und 725 mm. 0,1398 g gaben 0,0689 AgCl. 0,3975 g gaben 0,1992 g AgCl.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ NCl	Gefunden	
C	77,65	77,48	—
H	5,48	5,39	—
N	4,79	4,95	—
Cl	12,08	12,18	12,35

Das Chlorhydrat schmilzt bei 190°. In Chloroform löst es sich mit intensiv gelber Farbe; das trockene Salz ist dagegen nur sehr schwach gelb gefärbt. Auch in Alkohol löst es sich mit gelber Farbe, aber beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein Gemenge von Benzophenon und Anilinchlorhydrat zurück. Durch Alkalien sowie durch Natriumcarbonat wird das Salz langsam in der Kälte und rasch bei gelindem Erwärmen zersetzt und unverändertes Phenyliminobenzophenon regeneriert.

Jodhydrat des Phenyliminobenzophenons,

Phenyliminobenzophenon wurde in Benzol gelöst und dann die Flüssigkeit mit etwas verdünnter Jodwasserstoffsäure (15% Jodwasserstoff) geschüttelt. Es schieden sich sofort gelbe Krystalle aus, welche mit Benzol ausgewaschen und dann im Exsiccator getrocknet wurden. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 185° und ist wasserfrei. Alkalien und Natriumcarbonat zersetzen es unter Bildung von Phenyliminobenzophenon.

0,4134 g gaben 0,2550 AgJ.

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NJ}$	Gefunden
J	33,25	33,33

Einem Salz mit 1 Mol. Wasser würden 31,5 Jod entsprechen.

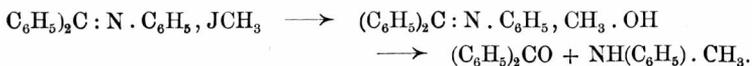
Jodmethylat des Phenyliminobenzophenons,

Löst man Phenyliminobenzophenon in Jodmethyl und läßt die Lösung verdampfen, so tritt keine Verbindung ein; auch beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Jodmethyls bildet sich kein Jodmethylat. Erwärmt man aber das Phenylimin mit Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre während 2—3 Stunden im Wasserbad, so erhält man intensiv gelb gefärbte Krystalle, welche bei 202° schmelzen und deren Jodgehalt dem Jodmethylat entsprechen.

0,1790 g gaben 0,1057 AgJ.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NJ}$	Gefunden
J	31,83	31,90

Beim Erhitzen auf 100° verliert es nichts an Gewicht. Alkalien, sowie Carbonate zerlegen es bei mäßigem Erwärmen in Benzophenon und Methylanilin. Vielleicht entsteht intermediär eine Ammoniumbase, die dann aber sofort zerfällt.



Es wurde vollkommen reines Methylanilin erhalten, wie aus dem Schmelzpunkt des Chlorhydrats hervorgeht. Derselbe

wurde entsprechend den Angaben von Mentschutkin¹⁾ bei 112° gefunden. Ferner wurde es noch in die Nitroverbindung übergeführt und aus dieser wieder regeneriert.

Methylauramin.

Löst man gut getrocknetes Auramin²⁾ bei gewöhnlicher Temperatur in Jodmethyl und läßt dann die Lösung an der Luft verdampfen, so erhält man ein Jodmethylat, welches der Analyse nach hauptsächlich aus dem Additionsprodukt von 1 Mol. Jodmethyl an 1 Mol. Auramin besteht; es enthielt 34,78% Jod statt 31,05. Erwärmt man dagegen Auramin mit einem Überschuß von Jodmethyl einige Stunden auf 100° in zugeschmolzener Röhre, so entsteht das *Trijodmethylat*. Dasselbe bildet gelbe, bei 165° schmelzende Krystalle. Da es schon beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur Jodmethyl verliert, so findet man leicht etwas zuwenig Jod.

0,1648 g gaben 0,1830 AgJ.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}N_3J_3$	Gefunden
J	61,47	60,02

Längere Zeit im Exsiccator getrocknet, wobei fortwährend Gewichtsabnahme eintritt, enthält es weniger Jod; es wurden 42,35% Jod gefunden; einem Dijodmethylat entsprechen 46,10%. Auch zeigte die Substanz keinen konstanten Schmelzpunkt.

Erwärmt man diese Verbindung bis zu konstantem Gewicht auf 90—100°, so erhält man das *Auraminjodmethylat* (erste Analyse),



Noch leichter entsteht dieses durch Erwärmen von Auramin mit Benzol und der genau einem Molekül entsprechenden Menge von Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Benzol gewaschen und bei 100° getrocknet (zweite Analyse)

0,0710 g gaben 0,0417 AgJ. 0,2333 g gaben 0,1334 AgJ.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}N_3J$	Gefunden
J	31,01	31,73 30,88

¹⁾ Chem. Centralblatt 1868. II. 479.

²⁾ Unter Auramin ist hier immer die Base verstanden, welche aus dem käuflichen Farbstoff durch Fällern mit Ammoniak erhalten wird.

Das Jodmethylat bildet intensiv gelb gefärbte Krystalle, welche bei 235—240° schmelzen. Sie lösen sich wenig in kaltem und etwas besser in heißem Wasser; in Benzol sind sie nicht löslich. Salzsäure löst sie leicht.

Daß dieses Jodmethylat obiger Formel entspricht und daher als Jodhydrat des Methylauramins anzusehen ist, geht daraus hervor, daß es beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge sich leicht in *Methylauramin* verwandelt. Dasselbe ist dem Auramin sehr ähnlich. Aus Alkohol krystallisiert schmilzt es bei 130°.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}N_3$	Gefunden
C	76,78	76,37
H	8,24	8,38
N	14,95	15,26

Verdünnte Salzsäure löst es leicht bei schwachem Erwärmen; beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat aus.

Phenylauramin.

Das zu unseren Versuchen erforderliche Phenylauramin haben wir zum Teil aus dem technischen Chlorhydrat dargestellt, welches wir der Freundlichkeit der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz verdanken; dasselbe wurde in lauwarmem Wasser gelöst, filtriert, mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol krystallisiert. Den Schmelzpunkt fanden wir in Übereinstimmung mit Baither bei 171°, und eine Verbrennung ergab, daß reines Phenylauramin vorlag.

Die Salze des Phenylauramins wurden bisher durch Erhitzen von Tetramethyldiaminobenzophenon mit salzsaurem Anilin, durch Einwirken von Anilin auf Auraminchlorhydrat und beim Erhitzen von Anilin und Schwefel mit Tetramethyldiaminobenzophenon dargestellt.

Das freie Phenylauramin läßt sich nun auch direkt aus Tetramethyldiaminobenzophenon mit Anilin erhalten, doch muß eine höhere Temperatur als der Siedepunkt des Anilins angewendet werden und dabei zugleich die Bedingung erfüllt sein, daß das gebildete Wasser sich verflüchtigen kann. Man verfährt genau so, wie ich es für die Darstellung des Phenylaminobenzophenons beschrieben habe; man steigert die Temperatur im Innern des Kolbens bis auf 280° und läßt die Reaktion

während 6 Stunden vor sich gehen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sofort reines Phenylauramin.

Zum Vergleich mit dem Jodmethylat wurde das *Phenylauraminjodhydrat* $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HJ}$, dargestellt. Man erhält es durch Fällen der Lösung des technischen Chlorhydrats mit Jodkalium. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus, welche bei 242° schmelzen, in Wasser schwer und reichlich in Alkohol und Chloroform löslich sind. Bei gelindem Erwärmen mit Alkalien wird Phenylauramin ausgeschieden. Das Salz ist wie das Jodhydrat des Auramins wasserfrei.

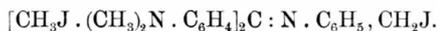
0,1884 g gaben 0,1050 AgJ.

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{C}_3\text{J}$	Gefunden
J	29,96	30,10

Dieses Salz entspricht also dem Jodhydrat des Methylauramins (Monojodmethylat).

Jodmethylate des Phenylauramins.

Erwärmt man Phenylauramin mit überschüssigem Jodmethyl während einiger Stunden in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade, so erhält man eine Ausscheidung von rubinroten Krystallen, welche bei 185° schmelzen. Kurze Zeit im Exsiccator getrocknet, entspricht ihre Zusammensetzung einem *Trijodmethylat*.



0,1500 g gaben 0,1387 AgJ.

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{J}_3$	Gefunden
J	49,53	49,74

Beim Erwärmen in einem Trockenkasten mit Wasserdampf verflüchtigt sich ein Teil des Jodmethyls und zwar etwas mehr wie ein Molekül. Es wurden bei der Analyse $38,9\%$ Jod erhalten, während einem *Dijodmethylat* $40,5\%$ entsprechen. Als das *Trijodmethylat* kurze Zeit mit Benzol bis zum Sieden erhitzt war, betrug der Jodgehalt des Rückstandes nur $37,1\%$. In beiden Fällen war der Schmelzpunkt bis 200° gestiegen. Längeres Erhitzen auf 120° liefert ein Produkt, welches der Hauptmenge nach aus einem Monojodmethylat besteht; der Jodgehalt war $27,6\%$, also noch etwas zu hoch.

Vollkommen rein erhält man das *Phenylauraminjodmethylat*



beim Erwärmen des Phenylauramins mit der genau berechneten Menge von Jodmethyl und Benzol in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad. Es erwies sich als zweckmäßig, nicht zuwenig Benzol anzuwenden, etwa 30 ccm für 6 g Phenylauramin. In der während 2—3 Stunden erwärmten Röhre hatten sich Krystalle ausgeschieden, welche mit Benzol ausgewaschen wurden. Sie schmelzen bei 214° und sind rot gefärbt, doch ist der Farbenton gelblicher wie beim Trijodmethylat. Zur Analyse wurden die Krystalle bei 90—100° getrocknet.

0,2704 g gaben 0,5860 CO₂ und 0,1490 H₂O. 0,1817 g gaben 14,4 ccm N bei 23° bei 731 mm. 0,3653 g gaben 0,1791 AgJ.

	Berechnet für C ₂₄ H ₂₈ N ₃ J	Gefunden
C	59,34	59,12
H	5,89	6,10
N	8,63	8,61
J	26,14	26,49

Bei einer anderen Darstellung, bei der ein kleiner Überschub von Jodmethyl angewendet worden war, wurden 58,85 % Kohlenstoff, 6,09 % Wasserstoff und 26,99 % Jod gefunden. Daß in dieser Verbindung das Jodmethyl mit dem Stickstoff der Phenyliminogruppe verbunden ist, geht daraus hervor, daß beim mäßigen Erwärmen mit einem Alkali reines Methylanilin übergeht. Dasselbe wurde durch Destillation mit Wasserdampf von dem gleichzeitig entstandenen Tetramethylbenzophenon getrennt. Es lieferte ein bei 122° schmelzendes Chlorhydrat und mit salpetriger Säure Nitrosomethylanilin.

Läßt man Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur auf Phenylauramin einwirken, so entsteht ein Gemenge des Jodmethylats mit unverändertem Phenylauramin; den Jodbestimmungen nach war nicht ganz die Hälfte in Reaktion getreten. Auramin verbindet sich dagegen, wie oben angegeben ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Jodmethyl. Es stimmt dies vollkommen damit überein, daß die Gruppe =NH, basischer sein muß als der Atomkomplex =N.C₆H₅.

Das Jodmethylat des Phenylauramins kann man auch als Jodür eines Methylphenylauramins bezeichnen, doch halte ich den ersteren Namen für zweckmäßiger, da von der Formel der

Auraminbase sich kein gleichzeitig am Stickstoff methyliertes und phenyliertes Derivat herleiten läßt. Eine Methylphenylauraminbase müßte 1 Mol. Wasser enthalten. Nach den bisherigen Versuchen ist diese aber nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in Methylanilin und Tetramethyldiaminobenzophenon.

Die sämtlichen Beobachtungen über Phenyliminobenzophenon einerseits, sowie über Auramin und Phenylauramin andererseits bestärken mich in der Ansicht, daß die Iminformel und nicht die chinoide allen Tatsachen am besten Rechnung trägt. Auch die von Hantzsch und Osswald¹⁾ über Leitfähigkeit der Aminbase erhaltenen Resultate stehen mit dieser Auffassung nicht im Widerspruch. Beim Zufügen von Ätznatron zum Chlorhydrat entsteht zuerst die Ammoniumbase, die dann durch Wasserverlust das eigentliche Auramin liefert.



Bei dieser Untersuchung über Auramin hatte ich mich der vortrefflichen Hilfe von Herrn Dr. F. Consonno zu erfreuen.

80.

Über Imine des Benzophenons und über die Konstitution des Auramins.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 1678—1683 [1899].)

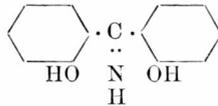
Der Wunsch, die Frage nach der Konstitution des Auramins endgültig zu entscheiden, hat mich veranlaßt, die Imine und Phenylimine der Substitutionsprodukte des Benzophenons einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Aus dem experimentellen Material hat sich nun als interessantes Resultat ergeben, daß durch Substituenten in Orthostellung die Bildung dieser stickstoffhaltigen Derivate außerordentlich begünstigt wird.

Nach M. Pauly²⁾ wirkt weder Ammoniak noch Anilin direkt auf Benzophenon, weshalb er zur Darstellung des Phenylimins

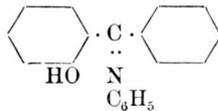
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**. 297 [1900].

²⁾ Ann. Chem. **187**. 199 [1877].

das Chlorid des Benzophenons benutzte. Gelegentlich einer Arbeit über Oxybenzophenone hatten Eichengrün und ich¹⁾ gefunden, daß das 2,2¹-Dioxybenzophenon (Xanthonsäure) leicht durch Ammoniak in einen stickstoffhaltigen Körper verwandelt wird, während Ammoniak auf 4,4¹-Dioxybenzophenon nicht einwirkt. Wir hatten damals nur angegeben, daß die aus Xanthonsäure erhaltene, intensiv gelb gefärbte Verbindung die Zusammensetzung eines Aminoxybenzophenons, $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4(NH_2)$, besitzt und daß es uns trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, sie in Acridon zu verwandeln, während sie leicht in Xanthon übergeht. Ich habe nun noch festgestellt, daß beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure aus derselben wieder Dioxybenzophenon regeneriert wird, und daß es ferner durchaus nicht gelingt, sie zu diazotieren. Es spricht dafür, daß sie als das *Imin des 2,2¹-Dioxybenzophenons*,



aufzufassen ist. Durch die beiden Hydroxyle in Orthostellung wird also bewirkt, daß in der Xanthonsäure der Ketonsauerstoff außerordentlich leicht durch Imid ersetzt wird. Bei Versuchen mit *o*-Oxybenzophenon hat sich nun ergeben, daß es sich nicht direkt in ein Imin verwandeln läßt, dagegen tritt beim Erhitzen mit Anilin schon bei 130—140° Wasserabspaltung auf, und es bildet sich das Phenylimin des Oxybenzophenons:



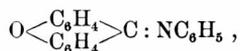
Diese Beobachtung veranlaßte mich, das Verhalten einer Reihe substituierter Benzophenone gegen Anilin zu untersuchen. Es ergab sich als allgemeines Resultat, daß der leichte Ersatz des Ketonsauerstoffs durch die Gruppe NC_6H_5 in den Benzophenonderivaten nur dann erfolgt, wenn mindestens ein Wasserstoff in Orthostellung durch andere Elemente oder Radikale ersetzt ist.

Bei diesen vergleichenden Versuchen wurden die betreffenden Benzophenonderivate mit dem gleichen Gewicht Anilin während

¹⁾ Ann. Chem. 269. 321 [1892].

3 Stunden auf 195—200° (in dem Gemenge gemessen) erhitzt und dann auf Bildung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten untersucht. In den Fällen, in denen Reaktion eingetreten war, genügte es meist, mit Alkohol zu versetzen, wobei sich die gebildeten schwerlöslichen Phenylimine sofort abschieden. Trat dies nicht ein, so wurde das beim Versuch zurückgebliebene Anilin mit verdünnter Essigsäure entfernt und dann untersucht, ob sich das Benzophenonderivat verändert hatte oder nicht. Unter diesen Bedingungen lieferten *o*-Oxybenzophenon, 2,4¹-Dioxybenzophenon und 2,3,4-Trioxybenzophenon die entsprechenden Phenylimine mit fast quantitativer Ausbeute, während meta- und para-Oxybenzophenon, sowie 4,4¹-Dioxybenzophenon unverändert zurückerhalten wurden. Eine ziemlich gute Ausbeute lieferten *o*-Methoxybenzophenon und *o*-Chlorbenzophenon, während aus meta- und para-Chlorbenzophenon kein Phenylamin gebildet wurde. Eine verhältnismäßig geringe Menge eines stickstoffhaltigen Kondensationsproduktes war aus *o*-Methylbenzophenon entstanden. Diese verschiedenen Phenylimine habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Keller untersucht; sie sind in der folgenden Abhandlung beschrieben. *o*-Nitrobenzophenon und *o*-Aminobenzophenon gehen unter obigen Versuchsbedingungen nicht in die entsprechenden Phenylimine über.

Das 2,2¹-Dioxybenzophenon liefert unter gleichzeitiger Rückbildung des Xanthonrings das *Xanthonphenylimin*,



welches weiter unten in der Arbeit von Röder und mir beschrieben ist.

Abweichend von den oben erwähnten Orthoderivaten des Benzophenons verhält sich das *Salicylresorcin*, welches beim Erhitzen mit Anilin kein Phenylamin bildet, sondern in Salicylphenylamid und Resorcin gespalten wird, genau wie auch Ammoniak auf dasselbe einwirkt.

Ich habe Benzophenon wiederholt unter den angegebenen Versuchsbedingungen, d. h. bei 190—200°, mit Anilin während mehrerer Stunden erhitzt, ohne eine isolierbare Menge *Benzophenonphenylimin* zu erhalten. Immerhin ist der Unterschied in betreff der Einwirkung von Anilin auf Benzophenon einer-

seits und auf die Orthoderivate desselben andererseits nur ein relativer. Auch Benzophenon kann, entgegen den bisherigen Angaben, direkt mit Anilin kondensiert werden, wenn man die Reaktion bei 240—250° vor sich gehen läßt und zwar im offenen Gefäß, damit das gebildete Wasser verdampfen kann. Diese Beobachtung führt zu einer zweckmäßigen *Darstellung*

des *Benzophenonphenylimins*, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{C} : \text{NC}_6\text{H}_5$. Man erhitzt

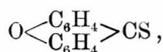
Benzophenon mit wenig Anilin in einem Kölbchen mit sehr langem Hals, welches sich in einem Bad von konzentrierter Schwefelsäure oder Öl befindet, auf 240—250°; das Thermometer taucht in das Benzophenon. Aus einem Tropftrichter läßt man dann Anilin ganz langsam zutropfen, so daß bei mäßigem Sieden die Temperatur des Gemenges während 6 bis 8 Stunden auf 240—250° erhalten wird. Die hierzu notwendige Menge Anilin hängt von der Anordnung des Apparates ab; bei meinen Versuchen habe ich 3—4 mal so viel als Benzophenon benutzt. Wendet man ein Fraktionierkölbchen an, so kann man das übergehende Anilin auffangen. Zweckmäßig ist es, in das Gemenge von Benzophenon und Anilin einen dicken Metalldraht einzutauchen, um beim Sieden ein plötzliches Übersteigen zu verhindern. Ist die Reaktion vollendet, so läßt man auf ungefähr 100° erkalten und gießt nach Zufügen von wenig Alkohol das Produkt in Wasser, welches etwas Essigsäure enthält, um das nicht verdampfte Anilin zu lösen. Das Ungelöste wird rasch fest und kann durch Behandeln mit kaltem Alkohol leicht von etwas unverändertem Benzophenon befreit werden. Man erhält direkt das Benzophenonphenylamin rein, vom Schmelzpunkt 112—113°, und in sehr guter Ausbeute.

Diese neue Methode, Benzophenon durch Anilin bei einer den Siedepunkt des letzteren erheblich übersteigenden Temperatur in Benzophenonphenylimin zu verwandeln, gestattet auch die Benzophenonderivate, welche keine Substituenten in Orthostellung enthalten, mit Anilin zu kondensieren. So liefert das 4,4¹-Dioxybenzophenon ein orangegelbes Phenylimin.

Wie das Benzophenonphenylimin selbst, sind alle Derivate desselben deutlich gelb gefärbt. Das Methyl- und das Chlor-Substitutionsprodukt sind nur hellgelb, die Oxyderivate dagegen intensiv gefärbt und um so intensiver, je größer die

Zahl der Hydroxyle ist. Alle diese Verbindungen zeigen denselben chemischen Charakter wie das Auramin. Mit Salzsäure bilden sie gelbe Salze, welche beim Erwärmen mit Wasser in Anilinchlorhydrat und in die zur Darstellung benutzten Benzophenonderivate zerfallen. Genau so verhalten sich die von Hantzsch und Kraft¹⁾ durch Einwirkung von Benzophenonchlorid und Methoxybenzophenonchlorid auf Anilin und auf Aminobenzoesäuren erhaltenen, gelb gefärbten Ketoniminoverbindungen.

Auch Schwefelwasserstoff wirkt auf die Phenylimine mehr oder weniger leicht ein; hierbei wird der Stickstoff durch Schwefel ersetzt wie bei der von mir und gleichzeitig von Fehrmann aufgefundenen Bildung von Tetramethyldiaminothiobenzophenon aus Auramin. Näher untersucht wurde das aus dem Phenylimin des Xanthon's erhaltene Xanthion,

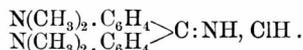


welches in der folgenden Abhandlung über das Oxim des Xanthon's beschrieben ist.

Aus allen Beobachtungen über die Ketonimine und Ketonphenylimine ergibt sich also die größte Analogie mit dem Auramin; hiermit stimmt die von Anfang an gleichzeitig von Fehrmann und von mir aufgestellte Ansicht überein, daß dieser Farbstoff sowohl als freie Base wie in der Form der Salze ein Ketonimin ist:



In betreff der Konstruktion der Salze scheint es mir zweifellos, daß die Säuren sich mit dem Iminstickstoff verbinden, da ja auch das Imin des Dioxybenzophenons, sowie die unten beschriebenen Phenylimine gelbe Salze liefern. Dem salzsauren Auramin, dem käuflichen Farbstoff, wäre demnach folgende Formel zuerteilen:

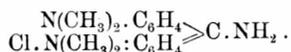


Dieser Ansicht hatte später Stock²⁾ die Auffassung gegen-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3518 [1891].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. **47**, 401 [1893].

übergestellt, daß den Salzen des Auramins eine chinonartige Konstitution zukomme und zwar dem Chlorhydrat die folgende:



Sollte dies der Fall sein, so müßte ein großer Unterschied zwischen der Farbe der Auraminbase und deren Chlorhydrat vorhanden sein. Dies trifft aber nicht zu, denn das freie Auramin ist zweifellos gelb gefärbt und nur in ganz fein verteiltem Zustand erscheint es fast farblos. Der Unterschied in der Färbung ist geringer, als zwischen Acridin und dessen Chlorhydrat und entspricht demjenigen, welchen die Oxybenzophenone einerseits und deren Salze andererseits zeigen. Auch das Phenylimin des Acetoxybenzophenons ist fast farblos, liefert aber ein gelbes Chlorhydrat. Wäre die chinoide Formel für die Salze die richtige, so könnte man das Auraminchlorhydrat dem Malachitgrün an die Seite stellen und vom letzteren durch Ersatz des nicht substituierten Phenyls durch Amid herleiten. Es sollte alsdann auch eine ähnlich intensive, grüne oder blaue Färbung besitzen.

Die Annahme von Stock, welche der großen Analogie des Auramins mit allen Ketoniminen widerspricht, stützt sich auf die Darstellung eines Acetylphenylauramins, eines Methylphenylauramins und eines Diphenylauramins. Keiner dieser Körper konnte aber in reinem, analysierbarem Zustand erhalten werden, wie dies für das Phenylauramin leicht der Fall ist. Für das Acetylphenylauramin liegen nur Zahlen für ein kompliziertes Doppelsalz, welches Sulfocyanwasserstoffsäure und Sulfocyanzink enthält, vor, aus denen mit Bestimmtheit keine Formel sich ableiten läßt. Für das Methylphenylauramin und das Diphenylauramin ist nur das relative Verhältnis von Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt. Ich habe versucht, nach Stocks Angaben Acetylphenylauramin und Methylphenylauramin darzustellen, habe aber gleichfalls nur Produkte erhalten, die sich nicht reinigen lassen und glaube auf Grund dieser Versuche annehmen zu dürfen, daß diese Auramin-derivate nicht existieren, wenigstens solange es nicht gelungen ist, ihre Existenz zu beweisen.

Was besonders gegen eine Analogie des Phenylauramins mit einem möglicherweise entstehenden Methylphenylauramin

spricht, sind vergleichende Versuche über Einwirkung von Anilin einerseits und Methylanilin andererseits auf Auramin. Wie zuerst in dem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik angegeben ist, tritt beim Erhitzen von Auraminchlorhydrat mit Anilin eine Entwicklung von Ammoniak auf, welche namentlich bei 130° reichlichst ist und gegen 180° aufhört, weil sie dann vollendet ist. Der vom überschüssigen Anilin befreite Rückstand gab Fehrmann Zahlen, welche dem Chlorhydrat des Phenylauramins entsprechen. Ich kann diese Beobachtungen vollkommen bestätigen und habe zur Kontrolle eine Chlorbestimmung des so erhaltenen Produkts ausgeführt, welche mit der Formel $C_{23}H_{26}N_3Cl$ gleichfalls stimmt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9,3	9,6

Bei Anwendung von reinem Methylanilin trat unter denselben Versuchsbedingungen keine merkliche Ammoniakentwicklung ein und aus der Schmelze ließ sich unverändertes Auraminchlorhydrat isolieren.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11,7	12,0

Nach dem Entfernen des Methylanilins mittels Äther, lieferte der Rückstand sowohl auf Zusatz von Ammoniak wie von verdünnter Natronlauge, die mit Eis gekühlt war, nur Auraminbase. Die Tatsache, daß durch Anilin das salzsaure Auramin leicht in Phenylauramin übergeht und unter denselben Versuchsbedingungen nicht durch Methylanilin verändert wird, steht vollkommen mit der Ansicht im Einklang, daß auch in den Auraminsalzen die Gruppe C:NH vorhanden ist. Ich bin daher von neuem und zwar vor allem auf Grund der Untersuchung der Ketonimine und Ketonphenylimine in der Ansicht bestärkt worden, daß im Auramin wie in dessen Salzen das Gefärbtsein durch den Atomkomplex C:NH bedingt ist und dieselben als Ketoniminverbindungen aufzufassen sind. Die chromophore Gruppe C:NH steht in betreff des Einflusses auf das Gefärbtsein so ziemlich in der Mitte zwischen den beiden Chromophoren CO und CS.

81.

Über Oxyketonfarbstoffe

von C. Graebe und A. Eichengrün.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 967—968 [1891].)

Daß ein einziges Carbonyl schon im Stande ist, das Gefärbtsein aromatischer Verbindungen zu bedingen, geht aus der Tatsache hervor, daß verschiedene Oxybenzophenone wie Benzobrenzkatechin, das aus Xanthon entstehende Dioxybenzophenon, das Salicylresorcin und die Euxanthonensäure deutlich gelb gefärbt sind und meist intensiv gelb gefärbte Salze liefern. Vor zwei Jahren hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik¹⁾ durch ihre Patente auf Beizen färbende Oxyketonfarbstoffe gezeigt, daß sich mit Hilfe der Pyrogallussäure oder Gallussäure Oxyketone erhalten lassen, welche in ähnlicher Weise Verwendung finden wie Alizarin. Mit der gütigen Erlaubnis der genannten Fabrik unternahmen wir die Untersuchung einiger dieser Farbstoffe, um namentlich einerseits ihren Gesamtcharakter mit dem der Anthrachinonderivate zu vergleichen und um vor allem zu ermitteln, ob Beziehungen zur Euxanthongruppe bei einigen derselben vorhanden sind.

Wir haben bisher nur drei von den fünfzehn in den Patenten angeführten Farbstoffen untersucht:

1. Das Trioxybenzophenon aus Benzoesäure und Pyrogallol, welches unter dem Namen Alizarin gelb in den Handel kommt.

2. Das Tetraoxybenzophenon aus Salicylsäure und Pyrogallol.

3. Das Tetraoxyphenylnaphtylketon aus Gallussäure und Naphtol, dessen Handelsbezeichnung Alizarin W ist.

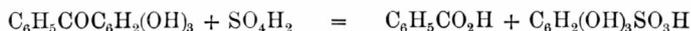
Die Analysen dieser Farbstoffe und ihrer Äther bestätigen vollkommen die von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aufgestellten Formeln. Daß Ketone vorliegen, geht aus der Bildung der Acetoxime und Hydrazone hervor,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23. 3, 43 und 188 [1890].

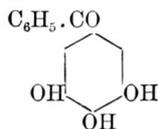
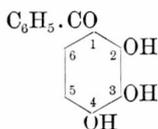
welche wir am leichtesten aus den Acetylverbindungen erhalten haben.

Von den Salzen lassen sich am besten diejenigen darstellen, welche nur 1 Äqu. Metall enthalten. In betreff der *Ätherbildung* fanden wir dieselbe Erscheinung, wie sie bei einigen höher hydroxylierten Anthrachinonen beobachtet wurde, daß sich nur schwierig alle Hydroxylwasserstoffe durch Methyl oder Äthyl ersetzen lassen. Aus Trioxybenzophenon erhielten wir je nach den Versuchsbedingungen den Monomethyl- oder den Dimethyläther. Letzterer löst sich nur schwierig in der Kälte in Natronlauge. Dagegen liefert er ein sehr schön kristallisierendes Acetylderivat, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_5COC_6H_2(OCH_3)_2OCOCH_3$ entspricht, wodurch gleichfalls das Vorhandensein von drei Hydroxylen bestätigt wird.

Charakteristisch für obige Ketonfarbstoffe ist die *Spaltung durch Schwefelsäure*. Durch konzentrierte Schwefelsäure erfolgt dieselbe schon in kurzer Zeit bei Wasserbadtemperatur oder, durch Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, bei 130—140°. Es wurde aus Tri- und Tetraoxybenzophenon einerseits Benzoesäure und Salicylsäure, andererseits Pyrogallolsulfonsäure erhalten.



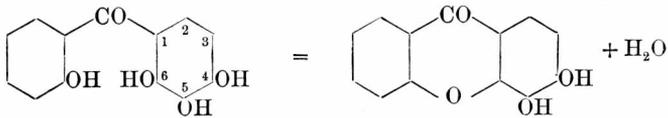
In betreff der *Konstitution dieser Farbstoffe* bleibt noch die Frage zu beantworten, in welche relative Stelle das Carbonyl in das Pyrogallol eintritt, und zwar bleibt die Wahl zwischen zwei Formeln. Die Hydroxyle im Trioxybenzophenon und die drei vom Pyrogallol herstammenden im Tetraoxybenzophenon können die Stellungen 2, 3, 4 oder 3, 4, 5 einnehmen.



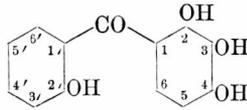
Für das Trioxybenzophenon ist es uns bisher nicht gelungen, diese Frage experimentell bestimmt zu entscheiden. Doch halten wir die erste Formel für die wahrscheinlichere, da in dem aus Salicylsäure und Pyrogallol entstehenden Farbstoff die drei Hydroxyle die Stellung 2, 3, 4 einnehmen und

da ferner die erste Formel besser wie die zweite erklärt, daß ein Hydroxyl wesentlich saurere Eigenschaften besitzt wie die beiden anderen.

Daß in dem Tetraoxybenzophenon das Carbonyl in das Pyrogallol in eine dem einen Hydroxyl benachbarte Stellung eintritt, geht aus dem Übergang dieses Körpers in ein Xanthonderivat hervor. Dabei darf man wohl die Stellungen 2, 3, 4 mit 4, 5, 6 als identisch ansehen.



Das Tetraoxybenzophenon aus Salicylsäure und Pyrogallol kann man demnach, um es von den Isomeren zu unterscheiden, als 2, 3, 4, 2'-Tetraoxybenzophenon bezeichnen.¹⁾

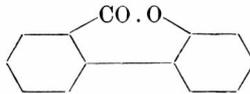


82.

Über die Konstitution der Ellagsäure.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 212—215 [1903].)

Im Anschluß an die Arbeit von Schestakow und mir²⁾ über Biphenylmethyloid,

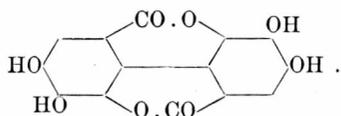


hatte ich mir die Frage vorgelegt, ob sich von demselben nicht, ebenso wie von dem isomeren Xanthon, gefärbte Oxy-

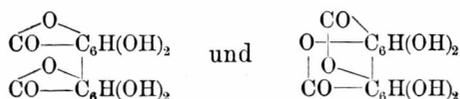
¹⁾ Inzwischen ist die ausführliche Abhandlung Ann. Chem. **269**. 295 [1892] erschienen.

²⁾ Ann. Chem. **284**. 306 [1895].

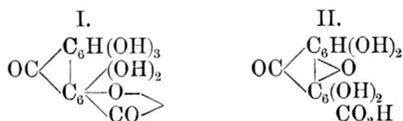
derivate herleiten, doch war es nicht leicht, die entsprechenden Verbindungen darzustellen. Ich bin nun zu der Ansicht gelangt, daß in der gelb gefärbten Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, ein derartiger Körper vorliegt. Wie ich weiter unten begründen werde, nehme ich für die Ellagsäure folgende Formel an:



Diese ist, meiner Ansicht nach, die einzige, welche die Bildungsweisen wie das Verhalten befriedigend erklärt. Hiernach enthält die Ellagsäure zweimal die Atomgruppe, welche für das Biphenylmethylohid charakteristisch ist; man kann sie daher als Tetraoxybiphenyldimethylohid oder auch als Dilacton der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure bezeichnen. H. Schiff¹⁾ hatte schon ähnliche Formeln,



in Betracht gezogen, aber in derselben Abhandlung die erstere der von Barth und Goldschmiedt aufgestellten Formeln für die wahrscheinlichere erklärt.



Nachdem Barth und Goldschmiedt²⁾ gefunden hatten, daß beim Glühen von Ellagsäure mit Zinkstaub, neben etwas Biphenyl, wesentlich Fluoren gebildet wird, betrachteten sie die Ellagsäure als ein Derivat des Fluorenon, entsprechend den Formeln I oder II. Seitdem ist in den Lehr- und Handbüchern, soweit überhaupt eine Konstitutionsformel für Ellagsäure angegeben wird, entweder die erstere oder die zweite angenommen worden, und zwar meist Formel II, da Goldschmiedt und Jahoda³⁾ festgestellt hatten, daß sich nur vier

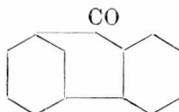
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**. 1534 [1879].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**. 1253 [1879].

³⁾ Monatsh. f. Chem. **13**. 49 [1892].

Acetyle oder Benzoyle in die Ellagsäure einführen lassen. Diese Chemiker haben jedoch schon darauf hingewiesen, daß die Frage über die Struktur der Ellagsäure noch der Aufklärung bedarf.

Als Barth und Goldschmiedt ihre Formeln aufstellten, war die Stellung der Hydroxyle in der Gallussäure noch nicht ermittelt. Sucht man jetzt auf Grund der Konstitution der Gallussäure die Formeln I und II zu entwickeln, so ergibt sich, daß die Ellagsäure sich von einem Fluorenon:



herleiten müßte. Die Bildung eines derartigen Ringes widerspricht nun allen bisherigen Erfahrungen und läßt sich auch räumlich nicht durchführen, wenn man annimmt, daß die Kohlenstoffe des Benzols entsprechend dem Kekulé'schen Hexagon gruppiert sind. Sollte aber trotzdem ein derartiges Fluorenonderivat existieren, so dürfte es beim Glühen mit Zinkstaub nicht das bekannte Fluoren liefern; es müßte ein isomerer Kohlenwasserstoff entstehen. Aber noch andere Gründe sprechen gegen die Formeln I und II. Ellagsäure wird selbst bei 200° nicht durch Jodwasserstoff verändert, während die aromatischen Ketone durch dieses Reagens reduziert werden.¹⁾ Auch die physikalischen Eigenschaften der Ellagsäure stehen mit der Annahme, daß sie ein Fluorenonderivat sei, im Widerspruch. Ellagsäure ist nur hellgelb gefärbt, müßte aber als ein Tetraoxyderivat des Fluorenon eine ganz intensive Farbe besitzen, da das Fluorenon stark gelb ist und die Monooxyfluorenone intensiv rot sind. Um diese Widersprüche zu heben und um den Nachweis zu liefern, daß die oben von mir aufgestellte Formel für die Ellagsäure die richtige ist, mußte die Bildung von Fluoren bei der Reduktion mittels Zinkstaub aufgeklärt werden. Es ist mir dies nun durch eine erneuerte Untersuchung des

¹⁾ *Fluorenon* wird, wie ich zum Vergleich festgestellt habe, schon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und amorphem Phosphor glatt reduziert. Aus 5 g Fluorenon wurden 4 g *Fluoren* erhalten.

Verhaltens von *Biphenylmethylolid* gegen Zinkstaub gelungen. R. Richter hatte angegeben, daß aus seinem Oxydiphenylketon, dessen Identität mit Biphenylmethylolid Schestakow und ich nachgewiesen haben, beim Glühen mit Zinkstaub Biphenyl entsteht. Ich habe nun gefunden, daß Biphenylmethylolid beim Glühen mit Zinkstaub, neben Biphenyl und *o*-Methylbiphenyl, auch *Fluoren* liefert.

Da die Mengen des mir zur Verfügung stehenden Biphenylmethylolids zu gering waren, konnte ich das hierbei erhaltene Produkt nicht, wie es von Rembold bei der Ellagsäure geschah, durch fraktionierte Destillation reinigen. Mit Hilfe von Pikrylchlorid ließ sich aber reines Fluoren isolieren. Am besten gelingt die Abtrennung des Fluorens in Form von Fluorenon. Das beim Glühen von Biphenylmethylolid mit Zinkstaub erhaltene, etwas rötlich gefärbte Produkt, welches zum größten Teil erstarrte, wurde in Eisessig gelöst und während 1—2 Stunden mit Natriumbichromat am aufsteigenden Kühler gekocht. Dann wurde Wasser zugegeben und mit Wasserdampf abdestilliert; es ging ein gelb gefärbtes Produkt über. Behufs Trennung des Fluorenon von den unveränderten Kohlenwasserstoffen wurde dieses Produkt in Benzol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt; dann wurden beide Flüssigkeiten sorgfältig voneinander getrennt. Die Schwefelsäure hatte eine dunkelrote Farbe angenommen, und auf Wasserzusatz schied sich aus derselben eine gelbe Substanz aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert, stimmte diese in allen Eigenschaften mit dem bekannten *Fluorenon* überein; der Schmelzpunkt lag bei 82 bis 83°, und in konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich mit der charakteristisch roten Farbe. Hierdurch ist also sicher bewiesen, daß beim Glühen mit Zinkstaub Fluoren auftritt. Es ist dies nicht auffallend, da auch Phtalid¹⁾ beim Glühen mit Zinkstaub reichlich Orthoxylol liefert, also gleichfalls die beiden Sauerstoffe des Lactonrings eliminiert werden. Das Biphenylmethylolid kann demnach ebensogut Fluoren wie *o*-Methylbiphenyl liefern. Daß aus Ellagsäure relativ mehr Fluoren entsteht, dürfte auf das Vorhandensein zweier Lactonringe

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 260 [1884].

zurückzuführen sein. Ein Kohlenwasserstoff, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ kann nicht entstehen, da er räumlich nicht möglich ist.

Die Auffassung der Ellagsäure als Tetraoxybiphenyldimethylolid erklärt aufs einfachste die Bildung derselben aus Gallussäure wie aus Gallussäureester. Durch Oxydation entsteht zuerst Hexaoxybiphenyldicarbonsäure oder deren Ester, welche sich leicht in das Dilacton verwandeln. Ob die krystallisierte, 2 Mol. Wasser enthaltende Ellagsäure als diese Dicarbonsäure aufzufassen ist, müßte noch spezieller ermittelt werden. Auch darin besteht Analogie zwischen Ellagsäure und Biphenylmethylolid, daß aus den Lösungen in überschüssigem Alkali schon durch Kohlensäure die Lactone wieder regeneriert werden. Die Ellagsäure scheidet sich in Form der gelb gefärbten Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_8\text{Na}_2$ und nicht als ein Salz der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure aus, während aus den alkalischen Lösungen des Biphenylmethylolids sich letzteres als solches abscheidet. Jodwasserstoff reduziert weder die Ellagsäure noch das Biphenylmethylolid. Daß sich vier Acetylene in die Ellagsäure einführen lassen, wurde schon oben erwähnt. Barth und Goldschmidt haben darauf hingewiesen, daß das Verhalten der Ellagsäure gegen Basen nicht für das Verhandensein eines Carboxyls spricht.

Hiernach scheint mir vollkommen bewiesen, daß die Ellagsäure, entsprechend der oben entwickelten Formel, als das Dilacton der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure anzusehen ist. Ich beabsichtige, noch die methylierten Derivate derselben zu studieren und dann auch auf den aus dieser Säure erhaltenen, als Hexaoxybiphenylketon beschriebenen Körper $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7$ näher einzugehen. Vermutlich entspricht er einem Pentaoxybiphenylmethylolid.

Genf, Universitätslaboratorium.

Verzeichnis sämtlicher Veröffentlichungen

von Carl Graebe.

1865.

1. C. G., Über Methoxysalicylsäure. A.¹⁾ 136. 124.
2. C. G. und C. N. C. Fuchs, Zusammensetzung der Lava der Etna-
eruption 1865. N. Jahrb. f. Mineralogie, 710.

1866.

3. C. G., Über Chinasäure. A. 138. 197.
4. C. G., Über Oxysäuren der arom. Reihe. A. 139. 134.
5. C. G., Über das Verhalten des Anisols gegen Jodwasserstoff. A. 139.
149.
6. C. G. und O. Born, Über Hydrophthalsäure. A. 142. 330.
7. C. G., Über eine neue Bildungsweise der Methylsalicylsäure. A.
142. 337.
8. C. G. und O. Schultzen, Über das Verhalten der aromatischen
Säuren im Organismus. A. 142. 345.
9. C. G. und H. Schultzen, Über Methoxybenzoesäure. A. 142. 350.

1867.

10. C. G., Über die Chinonreihe. Zeitschr. f. Chem. 39.

1868.

11. C. G., Über die Konstitution des Naphtalins und der Naphtochinone.
Zeitschr. f. Chem. 114.
12. C. G. und E. Borgmann, Über Toluchinon. Zeitschr. f. Chem. 118.
13. C. G., Über die Chinongruppe. A. 146. 1.
14. C. G., Über Additionsprodukte der aromatischen Verbindungen.
A. 146. 66.
15. C. G., Über Naphtalin. B. 1. 36.
16. C. G. und C. Liebermann, Alizarin und Anthracen. B. 1. 49.
17. C. G. und C. Liebermann, Über Farbstoffe aus der Anthracen-
gruppe. B. 1. 104.
18. C. G. und C. Liebermann, Über den Zusammenhang zwischen Mole-
kularkonstitution und Farbe bei organ. Verbindungen. B. 1. 106.
19. C. G. und C. Liebermann, Über Anthracenderivate. B. 1. 186.
20. C. G. und C. Liebermann, Improvements in preparing coloring
matters. Englisches Patent vom 18. Dezember 1868, No. 3850.

¹⁾ A. = Liebigs Annalen der Chemie und Pharm.

B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

1869.

21. C. G., Über Naphtalin. A. 149. 1.
22. C. G. und C. Liebermann, Über künstliche Bildung von Alizarin. B. 2. 14.
23. C. G. und C. Liebermann, Über künstliches Alizarin. B. 2. 332.
24. C. G. und C. Liebermann, Über Anthracencarbonsäure. B. 2. 678.

1870.

25. C. G. und C. Liebermann, Über Anthracen und Alizarin. A. Suppl. 7. 257
26. C. G. und C. Liebermann, Über Anthracenderivate. A. 160. 121.
27. C. G. und C. Liebermann, Über die hochsiedenden Destillationsprodukte des Steinkohlenteers (Chrysen und Pyren). B. 3. 152. 742.
28. C. G. und H. Caro, Über Acridin. B. 3. 746.
29. C. G. und C. Liebermann, Über Anthrachinon. B. 3. 634.
30. C. G. und C. Liebermann, Über Alizarin und Purpurin. B. 3. 366.
31. C. G., H. Caro und C. Liebermann, Über Fabrikation von künstlichem Alizarin. B. 3. 359.
32. C. G. und E. Ludwig, Über Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen. A. 154. 303 und Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften. Wien. März.

1871.

33. C. G. und H. Caro, Über Acridin. A. 158. 265.
34. C. G. und E. Borgmann, Über Eugenol. A. 158. 282.
35. C. G., Über Pyren. A. 158. 285.
36. C. G., Über eine neue Klasse von Alkoholen. B. 4. 34.
37. C. G., Über Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen. B. 4. 501.

1872.

38. C. G., Über die Dampfdichten einiger hochsiedender organischer Verbindungen. A. 163. 361 und B. 5. 15.
39. C. G. und C. Glaser, Über Carbazol. 5. 12.
40. C. G., Über Synthesen des Carbazols. B. 5. 376.
41. C. G. und C. Glaser, Über Carbazol. A. 163. 343.
42. C. G., Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Additionsprodukte. B. 5. 677.
43. C. G., Über einen neuen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff. B. 5. 861.
44. C. G., Zur Abwehr. B. 5. 968.
45. C. G., Über die Synthese des Carbazols. A. 167. 125.

1873.

46. C. G., Über die Synthese des Phenanthrens. B. 6. 125.
47. C. G., Über Phenanthren. A. 167. 131.
48. C. G., Über das Verhalten der Chinone gegen Natronkalk. B. 6. 63.
49. C. G. und H. Caro, Über Rosolsäure. B. 6. 1390.

1874.

50. C. G., Über Synthese des Phenanthrens aus Toluol. B. 7. 48.
51. C. G., Über das Verhalten des Methyl-diphenylamins gegen Hitze. B. 7. 49.

52. C. G., Über Diphenylsulfid und Diphenylendisulfid. B. 7. 50.
 53. C. G., Über eine neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds. B. 7. 396.
 54. C. G., Über Diphenylbildung innerhalb des Moleküls. A. 174. 177.
 55. C. G., Über Chrysochinon. B. 7. 782.
 56. C. G., Über Reduktion aromatischer Ketone. B. 7. 1623.
 57. C. G., Über Siedepunktdifferenz zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen. B. 7. 1629.

1875.

58. C. G., Über Reduktion aromatischer Verbindungen mit Jodwasserstoff und Phosphor. B. 8. 1054.
 59. C. G., Über Diphenylendisulfid. A. 179. 178.
 60. C. G. und H. Caro, Über Rosolsäure. A. 179. 184.

1876.

61. C. G. und C. Liebermann, Über das künstliche Alizarin. Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873. Braunschweig, Vieweg & Sohn.

1878.

62. C. G. und H. Caro, Über Rosolsäure und Rosanilin. B. 11. 1116.
 63. C. G. und H. Caro, Zur Kenntnis der Rosolsäure. B. 11. 1348.
 64. C. G., Über Alizarinblau. B. 11. 1646.

1879.

65. C. G. und W. Knecht, Über ein neues Carbazol aus dem Steinkohlenteer. B. 12. 341.
 66. C. G., Über Alizarinsulfosäure. B. 12. 571.
 67. C. G. und H. Bungener, Über Synthese des Chrysens. B. 12. 1078.
 68. C. G. und H. Bungener, Über Synthese des Desoxybenzoin. B. 12. 1079.
 69. C. G., Über Konstitution des Alizarinblaus. B. 12. 1416.
 70. C. G., Über Vorkommen von Paraleukanilin in der Fuchsin schmelze. B. 12. 2241.
 71. C. G. und W. Knecht, Über Synthese des Phenylnaphtylcarbazols. B. 12. 2242.
 72. C. G. und C. Liebermann, Alizarine artificielle. Moniteur scientifique 1879. 394.

1880.

73. C. G., Über Alizarinblau. A. 201. p. 333.
 74. C. G. und W. Knecht, Über Phenylnaphtylcarbazol. A. 202. 1.
 75. C. G., Über Carbazol. A. 202. 19.
 76. C. G., Über Reaktionsfähigkeit der Naphtole. B. 13. 1849.
 77. C. G. und H. Caro, Über Acridin. B. 13. 99.
 78. C. G. und K. Brunck, Über Ätznatron und Gußeisen. B. 13. 725.
 79. C. G. und Mensching, Über Diphenensäure. B. 13. 1302.

1881.

80. C. G., Über Äther des Naphtalins. A. 209. 132.
 81. C. G. und J. Walther, Über Picen. B. 14. 175.

1882.

82. C. G. und H. Schmalzigaug, Über Diphtalyl. B. 15. 1673.
 83. C. G. und A. Ebrard, Über Euxanthon. B. 15. 1675.
 84. C. G. und W. Mann, Über Diazobenzol und Schwefelwasserstoff. B. 15. 1683.
 85. C. G. und H. Brunck, Über lösliches Alizarinblau. B. 15. 1783.
 86. C. G. und Ph. Guye, Détermination de la quantité de substances organiques contenues dans les eaux du Rhône. Arch. Genève 7. 144.

1883.

87. C. G., Über Äther der Phtalsäure. B. 16. 860.
 88. C. G., Über eine mit Euxanthon isomere Verbindung. B. 16. 862.
 89. C. G., Über Acridin. B. 16. 2828.
 90. C. G. und Ph. A. Guye, Über Hydrüre des Naphtalins. B. 16. 3028.

1884.

91. C. G., Über Synthese des Anthrachinolins. B. 17. 170.
 92. C. G., Über den Nachweis des Stickstoffs in organischen Verbindungen. B. 17. 1178.
 93. C. G., Über pyrogene Bildung des Acridins. B. 17. 1370.
 94. C. G., Über Reduktion von Phtalimid. B. 17. 2598.
 95. C. G. und A. Drews, Über Dinitro- β -naphtol. B. 17. 1170.
 96. C. G. und Ph. A. Guye, Über eine neue Bildungsweise des Diphtalyls. B. 17. 2851.
 97. C. G. und A. Pictet, Über Methylphtalimid. B. 17. 1173.
 98. C. G. und B. Zschokke, Über Thiophtalsäureanhydrid. B. 17. 1175.

1885.

99. C. G., Über β -Sulfophtalsäure. B. 18. 1126.
 100. C. G., Über Phtalimidin. B. 18. 1406.
 101. C. G. und H. Schmalzigaug, Über Diphtalyl. A. 228. 126.

1886.

102. C. G. und A. Feer, Über die Euxanthongruppe. B. 19. 2607.
 103. C. G. und A. Rée, Some Compounds obtained by the aid of β -Sulphophtalic acid. Journ. of the Chemical Soc. 39. 522.
 104. C. G. und Ph. A. Guye, Über Diphtalylbildung. A. 233. 241.
 105. C. G. und Ph. A. Guye, Synthèse du diphtalyle et de ses dérivés. Arch. Genève.

1887.

106. C. G., Über Acenaphten. B. 20. 657.
 107. C. G., Über Tetrachlorphtalsäure. A. 238. 318.
 108. C. G., Über Siedepunkte des Diphenylamins und seiner Homologen. A. 238. 362.
 109. C. G., Über die Formel der Diphensäure. B. 20. 848.
 110. C. G., Über Auramin. B. 20. 3260.
 111. C. G. und Ch. Aubin, Über innere Kondensation der Diphensäure. B. 20. 845.
 112. C. G. und R. Bohn, Über Galloffavin. B. 20. 2327.

1888.

113. C. G., Über Phenylsalicylsäure und Diphenylenketonoxyd. B. 21. 501.
114. C. G. und P. Juillard, Über Diphtalylsäure. A. 242. 214.
115. C. G. und Ch. Aubin, Über Diphensäureanhydrid und Diphenylenketoncarbonsäure. A. 247. 257.
116. C. G., Über Phtalimid. A. 247. 288.
117. C. G. und A. Pictet, Über substituierte Phtalimidine. A. 247. 302.
118. C. G. und P. Juillard, Über Benzilorthocarbonsäure. B. 21. 2003.

1889.

119. C. G., Über die Synthese des Euxanthons. B. 22. 1405.
120. C. G., Über die Euxanthongruppe. A. 254. 265.

1890.

121. C. G., Über Benzil-o-carbonsäure. B. 23. 1344.
122. C. G., Über Chinalizarin und Alizarin. B. 23. 3739.

1891.

123. C. G. und O. Schultess, Über Thioxanthon. A. 263. 1.
124. C. G., Über Chloranil. A. 263. 16.
125. C. G. und L. Weltner, Über Bromanil. A. 263. 31.
126. C. G. und A. Eichengrün, Über neues Dioxyxanthon. B. 24. 967.
127. C. G. und A. Landriset, Über Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehydsäure. B. 24. 2296.
128. C. G. und A. Philips, Über die Oxydation des Alizaringrüns und des Alizarinindigblaus. B. 24. 2297.

1892.

129. C. G. und A. Eichengrün, Über Oxyketonfarbstoffe. A. 269. 295.
130. C. G. und A. Eichengrün, Über das Verhalten der aromatischen Oxyketone gegen Schwefelsäure und Ammoniak. A. 269. 318.
131. C. G. und A. Eichengrün, Über die Einwirkung der Hitze auf Salicylsäure. A. 269. 323.
132. C. G., Über einen roten Kohlenwasserstoff. B. 25. 3146.
133. C. G. und E. Gfeller, Über Oxydation des Acenaphtens. B. 25. 652.
134. C. G. und K. Lagodzinski, Über Phenylanthransäure und Acridon. B. 25. 1723.

1893.

135. C. G., Über die Farbe des Acenaphtylens. B. 26. 2354.
136. C. G. und F. Bossel, Über Oxydation der Naphtalsäure. B. 26. 1797.
137. C. G. und E. Gfeller, Über sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens. A. 276. 1.
138. C. G. und A. Philips, Über Oxyderivate des Anthrachinolins. A. 276. 21.
139. C. G. und K. Lagodzinski, Über Acridon. A. 276. 35.
140. C. G., Über Darstellung der o-Chlor- und o-Brombenzoesäure. A. 276. 54.

141. C. G. und C. A. Wander, Über Phenanthridon. A. 276. 245.
142. C. G., Guide pratique pour l'analyse quantitative. Genève, H. Georg.

1894.

143. C. G., Über Methylacridone und Methylacridine. A. 279. 268.
144. C. G. und A. K. Rateanu, Über Umwandlung von Fluoren in o-Aminobiphenyl. A. 279. 257.
145. C. G., Über Chrysen und Chrysofluoren. B. 27. 952.
146. C. G., Über Nomenklatur ringförmiger Naphtalinderivate. B. 27. 3066.
147. C. G. und F. Ullmann, Über die Darstellung von o-Aminobenzophenon und Synthese von Acridon. B. 27. 3483.

1895.

148. C. G., Über Konstitution des Fluoresceins. B. 28. 28.
149. C. G. und S. Levy, Über Toluchinon und Acetessigäther. A. 283. 245.
150. C. G. und P. Schestakow, Über Biphenylmethyloid. A. 284. 245.

1896.

151. C. G., Über Synthese des Chrysoketons (Naphtofluoren); Konstitution des Chrysens. B. 29. 826.
152. C. G., Über die Frage, ob die Phtalsäure in zwei Modifikationen existiert. B. 29. 1802.
153. C. G. und J. Jequier, Über Acenaphtenon. B. 290. 195.
154. C. G. und Bossel, Über Phenylglyoxyldicarbonsäure. A. 290. 216.
155. C. G. und J. Jequier, Über Acenaphtenglycol. A. 290. 205.
156. C. G. und M. Leonhardt, Über Hemimellithsäure. A. 290. 217.
157. C. G. und B. v. Mantz, Über Einwirkung von Brom, Chlor und Schwefel auf Fluoren. A. 290. 238.
158. C. G. und H. Stindt, Über Dibiphenylenäthan und Dibiphenylenäthen. A. 291. 1.
159. C. G. und F. Ullmann, Über eine neue Darstellungsweise des o-Oxybenzophenons. B. 29. 824.
160. C. G. und F. Ullmann, Über o-Aminobenzophenon. A. 291. 8.
161. C. G. und F. Ullmann, Über eine neue Carbazolsynthese. A. 291. 16.
162. C. G. und F. Ullmann, Über Bildung von Biphenylenoxyd aus Phenyläther. B. 29. 1876.

1897.

163. C. G. und S. Blumenfeld, Über Derivate des Anthrachinons und Anthracens. B. 30. 1115.

1898.

164. C. G., Über Benzoeingelb. B. 31. 2975.
165. C. G., Über Arbeiten mit Schwefelwasserstoff. B. 31. 2981.
166. C. G. und F. Trümpy, Über Phtalonsäure (Phenäthylonmethylsäure-1,2). B. 31. 369.
167. C. G., Über Homophtalsäure. B. 31. p. 375.

1899.

168. C. G., Über Imine des Benzophenons und Konstitution des Auramins. B. **32**. 1678.
169. C. G., Über Umlagerung von 1,8- und 1,5-Dinitronaphthalin in Nitrosonitronaphthole. B. **32**. 2876.
170. C. G., La constitution des hydrocarbures colorés. Revue gén. de ch. pure et appl. **1**. 11.
171. C. G. und J. Buenzod, Über Anilinsalze der Phtalsäure. B. **32**. 1991.
172. C. G. und F. Keller, o-Derivate des Benzophenonphenylimins. B. **32**. 1683.
173. C. G. und P. Röder, Über Oxim und Phenylhydrazon des Xanthon. B. **32**. 1688.

1900.

174. Über Konstitution der Chrysensäure. B. **33**. 680.
175. C. G., Über die technische Dichlorphtalsäure. B. **33**. 2019.
176. C. G., Über Esterbildung in der Phtalsäuregruppe. B. **33**. 2026.
177. C. G., Über Euxanthinsäure. B. **33**. 3360.
178. C. G. und S. Gourewitz, Über 3,6-Dichlorphtalsäure. B. **33**. 2023.
179. C. G. und F. Höhnigsberger, Über die Oxydationsprodukte des Chrysens. A. **311**. 257.

1901.

180. C. G., Über Darstellung von Chlor aus Natriumchlorat; Gewinnung von Phosphortrichlorid. B. **34**. 645.
181. C. G., Über eine direkte Bildung aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen. B. **34**. 1778.
182. C. G. und S. Rostowzeff, Über die 3,4,6-Trichlorphtalsäure. B. **34**. 2107.
183. C. G., R. H. Aders und Heyer. Über Euxanthinsäure. A. **318**. 345.
184. C. G. und R. H. Aders, Über Methylierung von Euxanthon und Alizarin mittels Dimethylsulfat. A. **318**. 365.
185. C. G., Guide pratique pour l'analyse quantitative. 2^e édition revue et augm. Genève. in 8^o. av. 11 figures.

1902.

186. C. G., Über Darstellung von Chlor mittels übermangansauren Salzen. B. **35**. 43.
187. C. G., Über die Stereochemie des Benzols. B. **35**. 526.
188. C. G., Über die Konstitution des Auramins und Salze des Phenyliminobenzophenons. B. **35**. 2615.
189. C. G., Über die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite. B. **35**. 2753.
190. C. G. und R. Gnehm jun., Über Chryso-diphensäure. B. **35**. 2744.
191. C. G. und R. Rostowzeff, Über Hofmannsche Reaktion. B. **35**. 2747.

1903.

192. C. G., Über die Konstitution der Ellagsäure. B. **36**. 212.
193. C. G. und E. Martz, Über Synthese der Syringasäure und über Methylgallussäure. B. **36**. 215.

194. C. G., Über Methylgallussäure. B. 36. 660.
195. C. G. und E. Martz, Über Synthese der Sinapinsäure. B. 36. 1031.
196. C. G., Über die Konstitution der Derivate des Acenaphtens und der Naphtalsäure. A. 327. 77.

1904.

197. C. G., Über die Bildung von Phenanthren und Fluoren. B. 37. 4145.
198. C. G. und R. Gnehm jun., Über Chrysodiphensäure. A. 335. 114.
199. C. G. und R. Gnehm jun., Über Derivate des Chrysens. A. 335. 122.
200. C. G., Über die Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitrosoderivate des Naphtols. A. 335. 139.
201. C. G. und Oser, Über 4,5- und 4,8-Nitrosonitro-1-naphtol. A. 335. 145.

1905.

202. C. G., Über Alizarindimethyläther. B. 38. 152.
203. C. G., Über die Bildung aromatischer Methoxysäuren und Anisol. A. 340. 204.
204. C. G. und Martz, Über Methyläthersäuren von Hydrochinoncarbon-säure, Protocatechussäure und Gallussäure. A. 340. 204.
205. C. G. und M. Suter, Über die Umwandlung der Trimethylgallussäure und der Trimethylpyrrololcarbonsäure in Derivate des Pyrogalloltrimethyläthers, in Antiarol und Hexamethoxyldiphenyle. A. 340. 222.
206. C. G. und H. Hess, Über 1,3-Pyrogalloldimethyläther und über 2,6-Dimethoxychinon. A. 340. 232.
207. C. G., Über Esterbildung mittels Dimethylsulfat. A. 340. 244.
208. C. G., Über Naphtoylbenzoesäure. A. 340. 249.
209. C. G. und W. Peter, Über Tetrachlor- und Tichlornaphtoylbenzoesäure. A. 340. 259.

1906.

210. C. G. und H. Kraft, Über Oxydationsschmelzen. B. 39. 794.
211. C. G. und H. Kraft, Über das Verhalten der Sulfonsäuren in der Oxydationsschmelze. B. 39. 2507.
212. C. G., C. Thode und H. Bernhard, Über Methylierung der Oxy-anthracinone. A. 349. 201.

1907.

213. C. G., Vortrag über die Entwicklung der organischen Chemie in den letzten 40 Jahren. B. 40. 4638.

1908.

214. C. G., Marcelin Berthelot, Nachruf B. 41. 4805.

1910.

215. C. G., Über die Darstellung von Ballongas. Denkschrift der ersten Internationalen Luftschiffahrttausstellung (IIa) zu Frankfurt a. M. 1909. Band II. Verlag von Julius Springer in Berlin.
-

Autorenregister.

- A**ders 402.
Agrestini 203. 207.
Anderson 243. 244. 247. 259.
Anselm und Zuckermann 591.
Arx 186.
Atterberg und Widmann 394.
- B**aeyer 82. 83. 147.
— und Caro 358.
Badische Anilin- und Sodafabrik
180. 369. 387.
Baither 622.
Bamberger und Burgdorf 500. 507.
510.
— und Chattaway 500.
— und Kranzfeld 502. 504. 544.
— und Philip 551.
Barth und Goldschmiedt 651.
Bayer, F., & Co. 416. 432.
Berthelot 173. 207. 439. 483.
Bernhard 404. 424.
Bistrzycki und Yssel de Schepper
404. 417.
Blumenfeld 382.
Bock 431.
Boettger und Petersen 384.
Bohn, René 364. 369. 386. 408. 596.
Bolley und Rosa 276.
Borgmann 23.
Born 78. 82. 85. 124. 145.
Bourcart 333.
Briones 590. 592.
Brunk 359.
Buenzod 391.
Bungener 494. 503.
Bunsen-Kirchhoff 375.
Burg 496.
- C**aro 191. 299. 315.
Casthelas 135.
Carius 5. 29. 81. 82.
Chlaubry und Persoz 274.
Chydenius 261.
Claisen 87.
Claus und Hertel 384.
- Claus und Kautz 394.
Collischonn 107.
Crafts 499.
- D**arier 500. 547.
Debus 274. 275.
Decaisne 277.
Decker und Laube 407.
Deville 82.
— und Troost 166.
Dreher und Otto 439. 465.
Drews, Ad., 208. 218.
Dumas und Laurent 246.
Dusard 60.
- E**ichengrün 648.
Ekstrand 212.
Elbs 505.
Erdmann 24. 48. 94.
Erlenmeyer 80. 82. 122. 142.
Ewan und Cohen 579.
- F**anto 546.
Faraday 145.
Fehrmann 622.
Fischer, O., 506.
Fittig 86. 329. 441. 494.
Friedländer 215.
Fritzsche 247. 435.
- G**alletly 480.
Gattermann und Klimont 366.
Gay-Lussac 167.
Glaser 435. 440. 490.
Geissler 205.
Gerhardt 25. 236. 275.
Gfeller 554. 562.
Girard 195.
Gnehm 526.
Goedicke 109.
Goldschmiedt und Jahoda 651.
Graebe 64. 82. 105.
— und Knecht 191. 195.
— und Veillon 554.
Greiff 55. 56. 57. 61. 62. 63.

Griß 5.
Guinsbourg 590.
Guye, Ph. A., 203.

Haas 590. 602.
Habermann 415.
Haller 406.
Hammerschlag 210.
Harnitzky 306.
Heintzel 149.
Hepp 417.
Herrmann 4. 82.
Herzig 105. 106. 108.
Hess 105.
Hesse 3. 8. 24. 25. 36. 37. 38. 53.
55. 56. 57. 61. 62. 63. 67. 95.
Higgins 277.
Hofmann 24. 30. 31. 75. 105. 107.
108. 110. 167.
Holdmann 176. 180. 191.
Hübner 83. 84. 85.
Hummel 392. 414.

Islar 211. 215.
Istrati 100.

Japp und Klingemann 580.
Jequier 573. 588.
Jungfleisch 48.

Kaufler 424.
Kehrmann 112. 113. 114.
— und Haberkant 212.
— und Matis 218.
Kekulé 10. 20. 25. 27. 60. 74. 80.
83. 84. 85. 88. 145. 146. 149.
Kern 623.
Kirchner 402.
Knecht 176.
— und Unseitig 181.
Koch 50.
Kolbe 25. 54.
König 358.
Königsberger 507. 509.
Körner 147. 359.
Kraft 212.
Krause 88.
Kurbatow 400.

Lachowicz 580.
Ladenburg 84. 85.
Laurent 19. 24. 119. 121. 125. 135.
136. 138. 480.
Lautemann 3.

Leonhardt 382.
Lesimple 400.
Liebermann 210. 233. 242. 243.
246. 299. 301. 305. 306. 308. 615.
— und Giesel 421.
— und Rath 386.
— und Troschke 350.
— und Wense 365.
Limpricht 25. 234. 248.
— und Schwanert 237.
Ludwig 148.

Malin 28. 29.
Mantz 619.
Martius und Griess 121. 151.
Martz 105.
Meister, Lucius und Brüning 403.
412. 417.
Merz 145.
— und Weith 177. 182. 184. 191.
193. 194. 195. 199. 200.
Meyer, V., 508.
Miller 210.
Mitscherlich 4. 82.
Montfort 504.
Morton, Henri, 498.
Möhlau und Berger 500.
Muhlert 364. 369.
Müller 21. 34. 82. 236. 286. 289.

Nef 86. 87.

Oppenheim und Barbier 173.
Oser 212.
Ostermayer und Fittig 441.
Otto 4.
Overbeck 4.

Padayo 406.
Perger 337.
Perkin 322. 392. 414. 430.
Perutz 590. 609.
Petermann 84.
Phillips 369.
Piutti 505.
Plath 431.
Pollak 105. 106. 108.
Prud'homme 359.
Pschorr 506.

Quinsbourg 596.

Reichenbach 107.
Robiquet 275.
Rochleder 286.
— und Pilz 236.

Rostowzew 394.
 Römer 384. 410.
 de la Rue 286. 289.
 Ruhlberg 400.
 Runge 274.

Schäffer 194. 195.
 Schestakow 504. 506.
 Schiel 275.
 Schmidt 369.
 — Ernst 491.
 — H., 506.
 — J., 500.
 — und Gattermann 369. 374. 408.
 Schunk 275. 289. 326.
 — und Marchlewski 392. 415.
 Schützenberger 236. 415.
 — und Schiffert 276.
 Skraup 363.
 Smith 498.
 Städeler 24. 32. 42. 43. 45. 46.
 Stenhouse 92. 95. 96. 97. 98. 102.
 — und Müller 289.
 Strecker 25. 236.
 Streiff 195.

Thallen 498.
 Thann 286.
 Thode 404. 410.
 Thorp 504.

Ullmann 105. 406. 506.
 — und Consonno 216.

Vanni 505.
 Van Dorp 330.
 Vogt 195.

Wallach und Wichelhaus 208. 209.

Walter 496.
 Warlitz 54. 55.
 Warren de la Rue 236.
 Wartha 302.
 Wegschneider 406.
 Weltner 94. 98.
 Werner und Grob 471.
 Widmann 95.
 Will 110.
 Wislicenus 494.
 Witt 496.
 Wöhler 24. 36.
 Woskressensky 24.
 Wreden 206.
 Wurtz 3. 5. 60.

Zenneck 277.
 Zincke 467. 494.

Sachregister.

- A**
Acenaphtanthrachinon 612.
Acenaphten 168. 551.
Acenaphtenbromid 596.
Acenaphtenchinon 556. 564.
Acenaphtenchinondioxim 569.
Acenaphtenchinonhydrazon 570.
Acenaphtenglykol 579. 588.
Acenaphtenon 571.
Acenaphtenombromid 585.
Acenaphtenondichlorid 583.
Acenaphtenoxydation 554.
Acenaphtoylbenzoesäure 591. 609.
Acenaphtoylbenzoesäureäthylester 610.
Acenaphtoylbenzoesäuremethylester 610.
Acenaphtylen 560.
Acetaminonaphtochinon 226.
Acetaminonaphtohydrochinon 226.
Acetylacenaphten 602.
Acetylderivat des Benzoingelbs 388.
Acetylenacenaphtenpikrat 603.
4-Acetylaminoacenaphten 604.
Acetylnaphtalsäureanhydrid 605.
Acetoxyl 49.
Acridin 170.
Additionsprodukte, aromatische, 172.
Alizarin 233.
Alizarinäther 410.
Alizarinblau 332. 360.
Alizarinblauamid 349.
Alizarinblaugrün 379.
Alizarinblausalze 346.
Alizarindiäthyläther 280. 415.
Alizarindibenzoat 280.
Alizarindimethyläther 402. 412.
Alizaringrün 366.
Alizarinindigblau 366.
Alizarin, künstliches, 281.
2-Alizarinmethyläther 392.
Alizarinorange 341.
Alizarin, Salze und Äther 279.
Alizarinsulfosäure 327. 334.
Aloin 237.
4-Aminoacenaphten 593.
1-Aminoanthracen, Versuche zur Gewinnung, 385.
1-Aminoanthrachinon 383.
1-Aminoanthrachinonacetat 384.
Aminobenzoessäure 84.
Aminobioxynaphtalin 150.
Aminodinitronaphtalin 220.
Aminodioxynaphtalin 213.
Aminodioxynaphtalinriacetat 214.
Aminonaphtalin 144.
3-Aminonaphtalsäure 596.
4-Aminonaphtalsäure 595.
Aminonaphtochinon 122.
Aminonaphtochinonacetat 214.
Aminonaphtohydrochinon 224.
Aminonaphtylphenylketon 505.
Aminooxybenzophenon 642.
Aminooxynaphtol 161.
2'-Amino-2-phenylnaphtalin 522.
Amylenhydrat 4.
Amylenjodhydrat 81.
Anthracen 233.
Anthracenbihydrür 240. 252.
Anthracenbromderivat 259.
Anthracencarbonsäure 306. 308. 385.
1-Anthracencarbonsäureamid 386.
Anthracencarbonsäuresalze 210.
Anthracenchloridderivate 266.
Anthracenkstitution 291.
Anthracendibromid 239.
Anthracendichlorid 266.
Anthracenhexabromid 245.
Anthracenhexahydrür 257.
Anthracenmonosulfosäure 239.
Anthracentetrabromid 244. 265.
Anthracentetrachlorid 245. 267.
Anthracentetrahydrür 240.
Anthracentribromid 264.
Anthrachinolin 253. 340. 350. 357. 363.
Anthrachinolinchinon 355.
Anthrachinolinchinonpikrinsäureverbindung 356.
Anthrachinolinchinon-Platinchlorid 357.

- Anthrachinolin-Jodäthylat 354.
 Anthrachinolin-Pikrat 354.
 Anthrachinolin-Platinsalz 354.
 Anthrachinon 88, 239, 268.
 Anthrachinoncarbonsäure 382.
 1-Anthrachinoncarbonsäureamid 383.
 Anthrachinoncarbonsäuremethyl-
 ester 383.
 Anthrachinonbisulfosäure 319.
 Anthrachinondibromid 271.
 Anthrachinondichlorid 245, 273.
 Anthrachinon, Kalischmelze 302.
 Anthrachinonmonobromid 272.
 Anthrachinonsulfosäure 297, 315.
 Anthraflavinsäure 326.
 Anthrahydrochinon 304, 312.
 Anthranilsäure 84.
 2,7-Anthrapurpurindimethyläther
 427.
 Anthrapurpurintrimethyläther 428.
 Arbutin 25.
 Äthansulfosäure 53.
 Äthylen 80.
 Äthylenbromid 81.
 Äthylenchlorid 80.
 9-Äthylenfluoren 475.
 Auramin 622.
 — und Schwefelwasserstoff 630.
 Azotriamidophenol 149.
- Benzhydrylbenzoesäure** 472.
 Benzochinon 86.
 Benzoesäure 9.
 Benzoesäureäther 19.
 Benzoingelb 386.
 — Oxydation 389.
 — Umwandlung 391.
 Benzolbicarbonsäuren 83.
 Benzolbichlorid 28, 82.
 Benzolchlorür 4.
 Benzoleinsäure 4, 80, 82.
 Benzolhexachlorid 28.
 Benzoltetrachlorid 82.
 Benzophenon 472.
 Benzophenonphenylimin 644.
 4-Benzoylacenaphten 606.
 Benzoylacenaphtenoxim 607.
 Benzoylacenaphtenphenylhydrazon
 607.
 Benzoylbenzoesäure 472.
 Benzoylnaphtalin 608.
 Benzoylnaphtalintricarbonsäure 610.
 4-Benzoylnaphtalsäure 608.
 Benzoylphenylfluoren 474.
 Benzpinakon 473.
 Benzylalkohol 473.
- Benzylidenacenaphtenon 588.
 Benzylidenanthron 406.
 α -Benzylidennaphtylamin 536.
 Benzylmonocarbonsäure 518.
 β -Benzylnaphtalin 502.
 Benzylnaphtylketon 495.
 Biacenaphtylidendion 576.
 Biacenaphtylidendiondibromür 578.
 Biacenaphtylidendionhydrazon 578.
 4-Bromacenaphtenchinon 598.
 Bromacenaphtenon 585.
 Bromanilsäure, Darstellung, 98, 101.
 Brombenzin 82.
 Brombenzoesäure 84.
 Bromnaphtalsäure 597.
 Bromphenole 98.
 Bromnitrobenzoesäure 84, 85.
 Bromphenylglyoxyldicarbonsäure
 601.
- Carbazol** 166.
 Carbohydrochinonsäure 3, 7.
 Cedrilet 107.
 Chinalizarin 364, 408.
 Chinasäure 3, 5, 7, 67, 80, 82.
 Chinhydron 22.
 Chinizarin 87.
 Chinolinsäure 379.
 Chinon 20.
 Chinoncarbonsäureäther 87.
 Chloranil 30, 86, 88, 112, 113.
 Chinone. Verhalten gegen Natron-
 kalk 328.
 Chloracetyl 34.
 Chloranilamid 22, 72.
 Chloranilaminsäure 72.
 Chloranilphenylamid 72.
 Chloranilsäure 48, 72, 76, 77, 86,
 112, 114.
 Chloräthoxydioxychinon 114.
 Chlorbenzin 82.
 Chlorbenzoesäure 6.
 Chlorbenzoylchlorid 3, 7.
 Chlorbromanil 99.
 Chlordimethoxychinon 115.
 1-Chlor-2-methoxyanthrachinon 407.
 Chloroxynaphtalinsäure 119, 125,
 126, 135, 136, 233.
 — Verhalten gegen Phosphorchlorid
 137.
 — Verhalten gegen reduzierende
 Substanzen 137.
 Chloroxynaphtalinchlorid 126.
 Chlortrioxynaphtalin 120.
 Chloroxynaphtochinon 120, 121, 126.
 Chrysamid 289.
 Chrysamminsäure 237, 286, 288, 290.

- Chrysen 171. 500.
 Chrysendiphenamidsäure 518. 534.
 Chrysenkonstitution 503.
 Chrysensäure 512. 519.
 α -Chrysensäure 542.
 β -Chrysensäure 540.
 Chrysensäureamid 521.
 β -Chrysensäuremethylester 541.
 Chrysensynthese 494.
 Chrysochinon 332. 490. 503. 511. 513.
 Chrysochinonoxim 522.
 Chryso-diphensäure 526.
 Chryso-diphensäureester 529.
 Chrysofluoren 500. 501. 502. 503. 544.
 Chrysofluorenpikrat 546.
 Chrysogen 251.
 Chrysidin 536.
 Chrysoketon 502. 504. 511.
 Chrysoketoncarbonsäure 513. 524. 532.
 Chrysoketonsynthese 503.
 Chryso-phansäure 236. 286.
 Cymol 173.
- Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen** 166.
- Desoxyalizarin 402. 406. 410.
 Desoxyalizarindiäthyläther 412.
 Desoxyalizarindimethyläther 403. 411.
 Desoxyanthrapurpurin 428.
 Diacenaphtylidenon 585.
 Diacetyltetrachlorchinon 27. 35. 40. 43.
 Diacetyltrichlorhydrochinon 47.
 Diamidobioxyphenanthren 451.
 Diamidonaphtol 148. 151. 227. 229.
 Diamidonaphtolzinnchlorür 151.
 Diäthoxyanthon 412.
 Diäthylsulfat 408.
 Diäthyltetrachlorhydrochinon 27.
 Diazobenzoesäure 4.
 Dibenzoylalizarinblau 348.
 Dibenzyl 439. 462.
 Dibiphenylenäthan 547. 618.
 Dibromanthracen 260.
 Dibromanthracenbibromid 259.
 Dibromanthracentetrabromid 245. 262.
 α -Dibromdinaphtylenoxyd 183.
 β -Dibromdinaphtylenoxyd 185.
 α -Dibromphenylennaphtylenoxyd 189.
 Dibrompyrendibromid 486.
 Dichloracetonaphtenon 583.
- Dichloracetylbenzol 52.
 Dichloramidooxychinon 72.
 Dichloranthracentetrachlorid 267.
 Dichlorbenzoesäure 6.
 Dichlorbiacetoxynaphtalin 130. 131.
 Dichlorbioxychinon 49. 72.
 Dichlorbioxy-naphtalin 120. 129.
 Dichlorbiphenylamidochinon 72.
 Dichlorechinon 29. 48.
 3,5-Dichlor-2,6-dimethoxychinon 112.
 Dichlordimethoxychinon 114.
 Dichlordimethoxyhydrochinon 114.
 α -Dichloridinaphtylenoxyd 182.
 β -Dichloridinaphtylenoxyd 185.
 Dichlorgrubengas 80.
 Dichlorhydrochinon 29.
 Dichlorhydrochinonbisulfosäure 53. 55. 73.
 Dichlornaphtochinon 120. 126. 127. 142.
 — Verhalten gegen reduzierende Substanzen 129.
 — Einwirkung von Phosphorchlorid 131.
 — schweflige Säure Salze 132.
 α -Dichlorphenylennaphtylenoxyd 189.
 Dichlorphtalsäurediäthylester 396.
 Dichlortetraacetoxylbenzol 49.
 Dichlortetrabrombenzol 102.
 Dichlortetroxybenzol 49. 73.
 Dichlortoluchinon 24.
 Dihydrobenzol 81.
 Diimidoamidophenol 149.
 Diimidonaphtol 149. 155.
 Diimidophenol 617.
 Dimethoxychinon 105. 109. 110. 113.
 Dinaphtylenbutenon 585.
 Dinaphtylendiphenylenäthen 547.
 β -Dinaphtylenoxyd 184.
 α -Dinaphtylenoxyd 181.
 — Pikrinsäureverbindung 182.
 α -Dinaphtylenoxydtetrasulfonsäure 183.
 β -Dinaphtylenoxydtetrasulfonsäure 186.
 Dinitroanthrachinon 271.
 1,5-Dinitro-4-chlornaphtalin 216.
 α -Dinitrodinaphtylenoxyd 183.
 β -Dinitrodinaphtylenoxyd 186.
 Dinitronaphtalin 144.
 1,3-Dinitronaphtalin 220.
 1,5-Dinitronaphtalin 211.
 1,6-Dinitronaphtalin 218. 220.
 Dinitronaphtol 127.
 4,8-Dinitronaphtol 228.

Dinitro- β -naphtol 208. 209.
 Dinitronaphtoläthyläther 229.
 1,6-Dinitro-2-naphtolmethyläther
 219.
 Dinitro- β -naphtylamin 210. 218.
 α -Dinitronaphtylenphenylenoxyd
 189.
 α -Dinitronaphtylphenylamin 198.
 Dinitrophenanthren 461.
 Dinitrophenanthrenchinon 451.
 Dinitropyren 485.
 Dioxyalizarin 285.
 Dioxyalizarinblau 375.
 Dioxyamidonaphtalin 150. 225.
 Dioxyanthrachinon 234.
 Dioxyanthron 406.
 Dioxybenzol 21.
 2,2'-Dioxybenzophenon 642.
 Dioxychinonbisulfosäure 61. 72.
 Dioxynaphtol 163.
 Dioxyphenanthren 454.
 Dioxytetrachlorbenzol 29.
 Diphenylamidochinon 75. 76. 77.
 Diphenylmethan 472.
 Diphenylmethylolid 653.
 Diphenylphenanthren 474.
 Diphtalsäure 510.
 Diphtalylsäuremonodimethylester
 517.
 Diphtalsäuremonoäthylester 518.
 Diphtalylsäuremethylester 517.
 Diphtalyl 472.
 Diphtalylsäure 515.
 Diquadrchloräthylhydrochinon 36.
 Disulfobichlorsalicylsäure 55.
 Disulfodibromhydrochinonsäure 103.

Ellagsäure 650.
 Erythroxyanthrachinon 425.
 Euthiochronsäure 56. 61. 71.
 Euxanthon 237.
 Euxanthondimethyläther 406.

Flavopurpurinäther 410.
 Flavopurpurindimethyläther 404.
 415.
 Flavopurpurintrimethyläther 404.
 416.
 Fluoranthren 474.

Gallussäure 108. 111.
 Gentiansäure 237.

Hexabromanthracen 262.
 Hexabrombenzol 102.
 Hexachlorchinhydron 45. 73.
 Hexachlornaphtochinon 120. 143.

Hexachlorphenol 97.
 Hexahydrobenzol 81. 82.
 Hexaoxybiphenyldicarbensäure 651.
 Hexylen 81.
 Hexyljodür 81.
 Hydrochinon 3. 20. 22.
 β -Hydrochinonbisulfosäure 66. 67. 73.
 Hydrochinoncarbonsäureäther 86.
 Hydrochloranil 86. 91.
 Hydrochloranilsäure 28. 50. 73.
 β -Hydrochloranilsäuredimethyl-
 äther 114.
 Hydrochloranilsäure, Verhalten
 gegen Phosphorchlorid 52.
 Hydrochrysamid 290.
 Hydroeuthiochronsäure 64.
 Hydroisochloranilsäure 114.
 Hydromellithsäure 82.
 Hydroptalsäure 8. 13. 16. 28. 78.
 — Verhalten gegen Fünffach-Chlor-
 phosphor 16.
 — Verhalten gegen Natronkalk 16.

Isochloranilsäuredimethyläther 112.
 Isochloranilsäuremethylester 114.
 Isochrysofluoren 501.
 Isophtalsäure 85. 114. 146.

Krapppurpur 284.
 Kresol 23.
 Krysofluoren 506.
 Krystallviolett 623.

Leukauramin 629.
 Lizarinsäure 274.

Mesitylen 85.
 1-Methoxyanthrachinon 426.
 1-Methoxyanthron 426.
 Methylantracen 249.
 Methylauramin 637.
 9-Methylfluoren 475.
 9-Methylphenanthren 476.
 Methylpyrogallolcarbonsäure 106.
 Methylsalicylsäure 9.
 Molekularkonstitution u. Farbe 615.
 Monoacetyltetrachlorhydrochinon
 35. 36.
 Monochloräthylen 80.
 Monochlorbioxychinonsulfosäure 69.
 73.
 Monochlorhydrochinon 36.
 Monochlorptalsäure 143.
 Monochlortrinitrobenzol 74.
 Monojod-Hexahydrobenzol 82.
 Mononitrophenanthren 460.

- Naphtacridin** 536.
Naphtalaldehydsäure 558, 573.
**Naphtalaldehydsäurephenylhydr-
 azin** 575.
Naphtalsäure 554.
Naphtalsäureanhydrid 555.
Naphtanthrachinon 505.
Naphtalin 82, 83, 141.
Naphtalinbihydrür 173, 207.
Naphtalingelb 121, 127.
Naphtalinhexahydrür 203, 206.
Naphtalinsäure 148, 162.
 — Salze 164.
Naphtalintetrachlorür 82.
Naphtalintetrahydrür 203, 173.
Naphtalintetrahydrürsulfonsäure
 206.
1,4,8-Naphtalintricarbonsäure 605.
Naphtochinon 125.
 α -**Naphtoesäure** 504.
Naphtofluoren 506.
Naphtofluorenon, Konstitution 503.
 α -**Naphtol** 181.
 α -**Naphtophenanthridin** 538.
 β -**Naphtophenanthridin** 540.
 α -**Naphtophenanthridon** 537.
 β -**Naphtophenanthridon** 539.
Naphtopikrinsäure 212.
Naphtoylbenzoesäure 504.
 α -**Naphtylamin** 608.
 β -**Naphtylamin** 180.
 α -**Naphtylacetyläther** 195.
 α -**Naphtyläther** 178.
 β -**Naphtyläther** 178.
Naphtylenphenylenmethan 501.
 α -**Naphtylenphenylenoxyd** 186.
 — **Pikrinsäureverbindung** 187.
 β -**Naphtylenphenylenoxyd** 190.
 α -**Naphtylenphenylenoxytetrasul-
 fonsäure** 189.
 α -**Naphtylphenylamin** 195.
 β -**Naphtylphenylamin** 195, 199.
 α -**Naphtylphenylaminacetat** 197.
 β -**Naphtylphenylaminacetat** 200.
 α -**Naphtylphenylaminbenzoat** 197.
 β -**Naphtylphenylaminbenzoat** 200.
 β -**Naphtylphenylamindibromid** 201.
 β -**Naphtylphenylamin und Pikrin-
 säure** 200.
 α -**Naphtylphenylaminsalze** 196.
 α -**Naphtylphenylaminsulfosäure** 199.
 α -**Naphtylphenylamintribromat** 198.
 β -**Naphtylphenylamintrisulfosäure**
 202.
 β -**Naphtylphenylketon** 502.
 α -**Naphtylphtalimid** 505.
4-Nitroacenaphten 592.
Nitroalizarin 339.
Nitroanthrachinon 385.
1-Nitromethoxyanthrachinon 403.
Nitronaphtalin 144.
Nitronaphtaline, Umwandlung in
Nitronaphtole 215.
3-Nitronaphtolsäure 595.
4-Nitronaphtolsäure 594.
Nitronaphtalsäureanhydrid 596.
4-Nitronaphtalsäureäthylester 594.
4-Nitronaphtalsäureimid 594.
Nitronitronaphtol-8,1,4 212.
1,8-Nitronitronaphtole 211.
 β -**Nitrophtalsäure** 209.
4-Nitrophtalsäure 218, 220.
3-Nitrophtalsäure 223.
Nitrophtalsäureanhydrid 209.
Nitrophtalsäureäthyläther 209.
4,5-Nitrosnitro-1-naphtol 221.
4,8-Nitrosnitro-1-naphtol 221.
4,7-Nitrosnitro-1-naphtol 218.
 β -**Nitrosnaphtylphenylamin** 201.
Nitrosophenol 87.
Nitropyren 485.
Nitropyrogalloltrimethyläther 111.
Octochlorchinhydron 73.
Oldenlantia umbellata 414.
Oxim 505.
Oximidonaphtol 150, 160.
Oxylizarin 284.
Oxylizarinblau 374.
Oxyanthrachinolinchinon 372.
Oxyanthrachinolinchinonbenzoat
 373.
Oxyanthrachinon 324.
 — **Methylierung** 404.
2-Oxyanthrachinon 403.
Oxyanthrachinonsulfosäure 320, 323.
Oxyanthrarufin 408, 417.
 — **Desoxyderivat** 419.
Oxyanthrarufinäther 410.
Oxyanthrarufin-2-methyläther 419.
Oxyanthrarufinsulfonsäure 409.
Oxybenzoesäure 4, 84.
Oxychryszin 408.
Oxychryszinäther 410.
Oxychryszin-2-methyläther 423.
Oxychryszintrimethyläther 420, 422.
Oxyketonfarbstoffe 648.
Oxynaphtaldehydsäure 600.
4-Oxynaphtalsäure 598.
Oxynaphtalid 558.
Oxynaphtochinon 122, 126, 151, 162.
Oxynaphtochinonsulfosäure 134.
Oxyphtalid 87.

Paraanthracen 252.
 Paraphenylendiamin 86. 88.
 Patente: Nr. 26016 623.
 „ 27062 623.
 „ 27889 624.
 „ 29060 624.
 „ 31936 624.
 „ 38433 624.
 „ 90414 211.
 „ 91391 211.
 „ 95739 387.
 „ 158278 412.
 Pentachlorbenzol 47.
 Pentalornaphtalin 121. 131. 137.
 143.
 Pentachloroxynaphtochinon 120. 126.
 Pentaoxyanthrachinolin 67.
 Pentaoxyanthrachinolinchinon 377.
 Pentaoxyanthrachinolinchinonben-
 zoat 378.
 Pentachlorphenol 97—98.
 Perbrombenzol 100.
 Perchlorbenzol 34. 42. 47. 86. 97.
 Perchlornaphtalin 143.
 Perchlornaphtochinon 126.
 Perchloroxynaphtalinchlorid 126.
 Perchloroxynaphtalinsäure 110. 125.
 126.
 Petroleum, kalifornisches 497.
 Phenanthren 329. 440.
 — Eigenschaften 444.
 — aus Fluoren 474.
 — Gewinnung 443.
 — Pikrinsäure 446.
 — in Rohanthracen 435.
 — im Steinkohlenteer 435.
 — Synthese 438.
 — aus Toluol 470.
 Phenanthrenchinhydrin 450. 455.
 Phenanthrenchinon 447.
 Phenanthrenchinon-schwefligsaures
 Natrium 456.
 Phenanthrenhydrochinondiacetat
 455.
 Phenanthrensulfoäure 457.
 Phenanthrentetrahydrin 460.
 Phenolsulfoäure 147.
 Phenose 82.
 Phentetrol 114.
 Phenylalkohol 30.
 Phenylauramin 628. 638.
 Phenylauraminjodhydrat 639.
 Phenylendiamin 98.
 Phenylennaphtylenoxyd, Chinon
 des 188.
 Phenyliminobenzophenon 633.
 Phenylnaphtalin 496.

α -Phenylnaphtalin 500.
 β -Phenylnaphtalin 500.
 2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure
 508.
 2-Phenylnaphtalin-2-carbonsäure
 508.
 Phenylnaphtalin-dicarbonsäure 513.
 523.
 Phenylnaphtalin-dicarbonsäurean-
 hydrid 530.
 β -Phenylnaphtylamin 180.
 Phenylnaphtylcarbazol 176.
 Photen 435.
 Phtalaldehydsäure 87.
 Phtalsäure 83. 84. 142.
 Phtalsäureanhydrid 17. 106.
 Phtalsäureäther 19.
 Picen 496.
 Picenbromverbindung 497.
 Picenchinon 497.
 Pikramid 74.
 Pikrinsäure 74.
 Propylpyrogalloldimethyläther 110.
 Pseudopurpurin 285.
 Purpurin 87. 235. 284. 305.
 Purpurmethyläther 429.
 Pyren 168. 479.
 — Bromderivate 486.
 Pyrenchinon 487.
 Pyrenhexahydrin 489.
 Pyrenhydrin 488.
 Pyren, Konstitution 489.
 — Nitroderivate 484.
 Pyrenpikrinsäure 483.
 Pyrogallol 105.
 Pyrogalloltrimethyläther 105. 110.
 Pyroterebinsäure 173.

Ruberythrin säure 277.
 Rubian 277.
 Rubiansäure 277.
 Rufigallussäure 28.

Salicylsäure 9.
 Stearolsäure 4.
 Stilben 438. 462.
 Syringasäure 105. 108. 111.

Terebinsäure 173.
 Terephtalsäure 11. 84. 85. 146.
 Terpentinöl 173.
 Tetraacetylhydrochloranilsäure 51.
 Tetrabromchinon 99. 100.
 Tetrachlorchinon 26. 29. 72. 88. 90.
 — Verhalten gegen Phosphorchlorid
 33.

- Tetrachlorhydrochinon 29. 32. 37.
 90. 96.
 — Verhalten gegen Phosphorchlorid
 41. 47.
 Tetrachlorhydrochinonbiäthyläther
 40.
 Tetrachlorphtalsäure 132. 137. 143.
 Tetrachlorphtalsäureanhydrid 140.
 Tetrachlortetraoxychinhydron 52. 73.
 Tetrahydrobenzol 81.
 Tetramethyldiamidobenzhydrol 623.
 Tetramethyldiamidobenzophenon
 625.
 Tetramethyldiamidothiobenzophenon
 630.
 Tetranitrobioxyanthrachinon 237.
 289. 291.
 Tetranitropyren 486.
 Tetraphenyläthan 473.
 Tetraoxyanthracen 236.
 Tetraoxyanthrachinolin 67.
 Tetraoxyanthrachinolinchinon 375.
 Tetraoxybenzolbisulfosäure 64. 73.
 Tetraoxybenzophenon 648.
 Tetraoxydamalursäure 3.
 Tetraoxyphenylnaphtylketon 648.
 Thiochronsäure 53. 57. 73. 103.
 Tolan 465.
 Toluchinon 23.
 o-Tolyl- α -naphtylamin 537.
 o-Tolyl- β -naphtylamin 537.
 Triacetyldioxynaphtylamin 226.
 Triamidonitrobioxyanthrachinon
 291.
 Triamidophenol 149. 617.
 Tribromchinon 99.
 Tribromchlorchinon 99.
 Tribrompyren 487.
 Trichloranilin 400.
 Trichloranthracen 311.
 1,2,4-Trichloranthrachinon 401.
 3,5,6-Trichloranthranilsäure 398.
 Trichlorbenzol 80.
 Trichlorbenzoylbenzoesäure 401.
 Trichlorbioxytoluol 24.
 Trichlorchinon 22. 41. 72.
 Trichlorhydrochinon 31. 44. 73. 91.
 97.
 Trichlorhydrochinondiäthyläther 46.
 Trichlorhydrochinonsulfosäure 68.
 75.
 3,4,6-Trichlorphtalsäure 394.
 3,4,6-Trichlorphtalsäureäthylester
 397.
 3,4,6-Trichlorphtalsäuremethylester
 397.
 Trichlorphtalimid 398.
 Trichlortoluchinon 24.
 Trimethyläthergallussäure 406.
 Trimethylpyrogallol 106.
 Trinitronaphtol-1,3,2,4 213.
 Trinitronaphtol-1,3,5,4 214.
 2,4,8-Trinitronaphtol 230.
 2,4,5-Trinitro-1-naphtol 223.
 Trioxyanthracen 406.
 Trioxyanthrachinolin 366.
 Trioxyanthrachinolinechinon 374.
 Trioxyanthrachinon 236.
 1,2,5-Trioxyanthron 419. 428.
 Trioxybenzophenon 648.
 Trioxynaphtalin 150. 164.
Xanthonensäure 642.
 Xanthopurpurin-3-methyläther 431.

Berichtigungen.

- Seite 102 Zeile 18 von oben lies Chloranil statt Chlaranil.
 „ 165 „ 20 „ unten lies 68,18 statt 67,61.
 „ 212 „ 2 „ „ „ Haberkant statt Haberhant.
 „ 212 lies stets Kraft statt Krafft.
 „ 622 Zeile 13 von oben lies Graebe statt Craebe.