

315. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Berichtigung.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Es sei uns erlaubt, an dieser Stelle einen Druckfehler zu berichtigen, der sich in unsere Notiz über die Oxydationen des Chinins vermittelt Kaliumpermanganat¹⁾ eingeschlichen und Skraup in seiner Arbeit über die Oxydationsprodukte des Chinins²⁾ zu unrichtigen Folgerungen veranlasst hat. Wir haben nicht 8.5—9.5 g Kaliumpermanganat auf 16 g getrocknetes, schwefelsaures Chinin, sondern auf ein Gramm des getrockneten Salzes verwandt. Dadurch erklärt es sich, dass bei unseren Versuchen eine viel weiter gehende Spaltung des Alkaloids stattfand, als bei denen von Skraup.

Wir heben noch hervor, dass wir nicht, wie dieser Chemiker angiebt: „Pyridindicarbonsäure“, oder wie Koenigs³⁾ sagt: „verschiedene Carbonsäuren des Pyridins“ bei der Oxydation der Chinaalkaloide erhalten haben, sondern bislang nur Pyridintricarbonsäure zu isoliren vermochten. Durch Erhitzen am zweckmässigsten auf 185—190° kann diese Säure aber leicht in Dicarboxypyridinsäure übergeführt werden, welche ihrerseits sich beim Schmelzen weiter zersetzt und neben anderen Produkten eine Säure liefert, welche der Analyse zufolge als Monocarboxypyridinsäure aufzufassen ist.

Auch Ramsay und Dobbie⁴⁾ haben jetzt constatirt, dass die von ihnen bei der Oxydation der Chinaalkaloide enthaltene Säure nicht, wie sie früher annahmen, eine Di- sondern eine Tricarbonsäure des Pyridins ist, und zwar dieselbe, welche wir erhielten.

Zum Schluss bemerken wir, dass es nicht in unserer Absicht lag, Herrn Skraup's Verdienste zu schmälern, als wir in unserer letzten Notiz⁵⁾ nicht erwähnten, dass dieser auf die Beziehung zwischen Chinolin und Pyridin schon aufmerksam gemacht hat. Bei einer in Anbetracht des vorhandenen Materials so auf der Hand liegenden Folgerung glaubten wir aber dieser Pflicht enthoben zu sein.

316. C. Liebermann und J. Dehnst: Ueber die Constitution des Anthrarufins und des Oxyanthrarufins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der von dem Einen von uns aufgefundenene neue Weg⁶⁾ zur Darstellung des Anthrarufins und Chrysazins legte den Wunsch nahe, diese beiden wenig bekannten Verbindungen etwas genauer zu er-

¹⁾ Diese Berichte XII, 158.²⁾ Ebendasselbst XII, 1104.³⁾ Ebendasselbst XII, 983.⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1879, 189—196.⁵⁾ Diese Berichte XII, 747.⁶⁾ Ebendasselbst XI, 1610.

forschen, und namentlich auch festzustellen, ob das Oxydationsprodukt aus der Kalischmelze des Anthrarufins, welches Schunck und Römer als ein neues Isomeres des Purpurins ansahen und Oxyanthrarufin nannten, nicht etwa mit dem Oxychrysazin identisch sei, mit dem es die grösste Aehnlichkeit zeigt.

Für die Darstellung des Anthrarufins und Chrysazins bedienten wir uns diesmal eines gegenüber ihrer Darstellung aus den Oxyanthracenen sehr abgekürzten Verfahren.

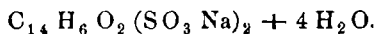
Wir oxydirten nämlich zuerst die zum Anthrarufin resp. Chrysazin führenden Anthracendisulfosäuren (α und β) zu Anthrachinondisulfosäuren und verschmolzen diese unmittelbar zu Anthrarufin oder Chrysazin. Der Uebergang der Anthracensulfosäuren in Anthrachinondisulfosäuren erfolgt sehr glatt, wenn man die Natronsalze der ersteren einfach einige Zeit mit roher Salpetersäure kocht¹⁾. Nach dem Erkalten ist fast die Gesamtmenge der in Salpetersäure schwerlöslichen Natronsalze der resp. Anthrachinondisulfosäuren ausgeschieden. Nach dem Abfiltriren und Absaugen auf Thonplatten hat man die Salze zur Verjagung der Salpetersäure nur mehrmals mit Wasser abzudampfen oder trocken auf 120° zu erhitzen, um sie bei darauf folgendem Umkrystallisiren aus Wasser rein zu erhalten.

In hohem Grade auffallend und für die auch schon früher hervorgehobene Stärke der Sulfosäuren dieser Gruppe charakteristisch ist der Umstand, dass sich aus der kochenden Salpetersäure die Natronsalze der Sulfosäuren, und zwar die neutralen Salze, abscheiden.

Die beiden aus α - und β -anthracendisulfosaurem Natron entstehenden isomeren anthrachinondisulfosauren Salze zeigen bezüglich des Aussehens und der Löslichkeit ganz dieselben Unterschiede wie die zugehörigen anthracendisulfosauren Salze.

Da bereits zwei Anthrachinondisulfosäuren, die der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure entsprechen, mit α und β benannt sind²⁾, so wollen wir die zum Chrysazin gehörige Anthrachinondisulfosäure vorläufig mit χ , die zum Anthrarufin gehörige mit ρ bezeichnen.

χ -anthrachinondisulfosaures Natron,



Schwerlösliche schwefelgelbe Prismen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.98 pCt.	14.87 pCt.,
im entwässerten Salz		
Na	Gefunden 11.23 pCt.	Berechnet 11.17 pCt.

¹⁾ Alle von mir untersuchten Anthracensulfosäuren verhalten sich hierin gleich. So gab anthracenmonosulfosaures Natron glatt das Natronsalz der Anthrachinonmonosulfosäure und zwei aus Anthracenmonosulfosäure mit Schwefelsäure erhaltene Disulfosäuren gaben Anthrachinondisulfosäure. L.

²⁾ Diese Berichte IX, 682.

ρ-anthrachinondisulfosaures Natron,
 $C_{14}H_6O_2(SO_3Na)_2 + 5H_2O$.

Leichte lösliche, schwach ledergelbe Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	18.60 pCt.	17.93 pCt.,

im entwässerten Salz

	Gefunden	Berechnet
Na	11.00 pCt.	11.17 pCt.

Beim Verschmelzen der χ - und ρ -Sulfosäuren mit dem 6 fachen Gewicht Kalihydrat werden zuerst Chrysazin und Anthrarufin in normaler Menge gebildet. Erhitzt man stärker, so nehmen die Schmelzen alsbald eine indigblaue Farbe an, und eine mit Wasser zusammengebrachte Probe geht nicht mehr mit rother, sondern blauer Farbe in Lösung, zum Zeichen, dass sich Oxychrysazin und Oxyanthrarufin gebildet hat. Die Temperatur bei der diese Verbindungen entstehen, liegt sehr hoch. Um eine nicht allzuschlechte Ausbeute zu erhalten, ist es nöthig, den erforderlichen Temperaturgrad schnell zu erreichen, da sonst die weiter unten besprochenen Reactionen vorwiegen. Auch bei sorgfältigstem Arbeiten bleibt aber die Ausbeute an den Trioxyanthrachinonen sehr mässig.

Oxychrysazin, $C_{14}H_8O_5$ (aus χ -Sulfosäure). Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es sehr kleine, röthliche Nadeln. Es sublimirt auch in rothen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	65.54	65.63 pCt.
H	3.32	3.13 - .

Zur weiteren Identificirung wurde es in die Acetylverbindung übergeführt.

Triacetyloxychrysazin, $C_{14}H_5O_2(OC_2H_3O)_3$. Gelbe Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	62.49	62.82 pCt.
H	3.95	3.65 - .

Die beiden aus der χ - und ρ -Sulfosäure stammenden Trioxyanthrachinone sind identisch, wenigstens konnten Unterschiede nicht wahrgenommen werden. Sie lösen sich beide etwas in kochendem Wasser; diese Lösungen gaben mit Barytwasser einen blauen, mit Bleilösung einen blauvioletten, mit Thonerdeacetat einen violettrothen Niederschlag. Die Alkalilösung des Oxyanthrarufins wurde früher von Schunck und Römer als indigblau, dagegen von Liebermann und Boeck „eher als purpurn“ bezeichnet. Die Farbe des Oxychrysazins in Alkali nannten Liebermann und Giesel violett, die Farbe der Schmelze stahlblau. Es war uns leicht festzustellen, dass diese Verschiedenheit der Färbungen allerdings, aber für beide Substanzen in gleicher Weise vorhanden und nur von der Menge des Alkalis bedingt ist.

Verwendet man stark verdünntes Alkali, so erhält man eine blau- bis fast rothviolette Lösung, setzt man dann noch einige Tropfen starkes Kali hinzu, so wird die Farbe rein kornblumenblau. Der Unterschied rührt offenbar von verschiedenen basischen Salzen (es sind hier 3 Hydroxyle vorhanden) her, wobei aber bemerkt sein mag, dass auch schon bei Eintritt der violetten Farbe genug Alkali zur Sättigung aller 3 Hydroxyle vorhanden ist, diese aber wegen des ungenügenden Concentrationsgrades des Alkalis nicht zu Stande kommt. Farbdifferenzen analoger Art¹⁾ findet man auch beim Alizarin, Chinizarin und vielen anderen nicht der Anthrachinongruppe angehörigen, mehr-basischen Farbstoffen. Viele scheinbare Widersprüche in den Angaben über Farbenreactionen sind auf dieses Verhalten zurückzuführen. Nirgends aber treten die Unterschiede so scharf hervor, wie beim Oxychrysazin.²⁾ Man glaubt hier in den Lösungen mit mehr oder weniger Alkali zwei ganz verschiedene Farbstoffe vor sich zu haben, und da auch das Spectrum mit der Färbung vollständig abändert, so kann dieses Verhalten zur Erkennung des Oxychrysazins benutzt werden.

Bei den mit einem grösseren Spectralapparat (für welchen D bei 50, C bei 35, B bei 28, Ca_{α} bei 42, Ca_{β} bei 61 lag) vorgenommenen Messungen gaben Oxyanthrarufin und Oxychrysazin genau dieselben Ablesungen, und zwar zeigten die violetten Lösungen mit den Alizarinstreifen nahezu zusammenfallende, nicht ganz scharf begrenzte Streifen um die D-Linie, die bei concentrirten Lösungen nur das Stück zwischen 30—40 frei liessen; die blauen Lösungen aber zeigten eine erste Verdunkelung bis 25, einen Hauptstreifen bei 30—35 und verwaschene Streifen bei 40—47 und 50—56.

Weil Oxyanthrarufin und Oxychrysazin identisch sind, so muss diese Trioxyverbindung sowohl die Hydroxylstellungen des Chrysazins als auch die des Anthrarufins enthalten.

Bei dem Versuche, die Ausbeute an Trioxyanthrachinonen durch Verlängerung der Schmelzperiode zu steigern, hatten wir das Auftreten von Oxybenzoësäuren in der Schmelze bemerkt. Da die Verfolgung dieser Reaction möglicherweise einige neue Aufschlüsse über die Constitution der einzelnen Oxyanthrachinone geben konnte, so suchten wir die Bedingungen für dieselbe etwas genauer festzustellen. Es ergab sich, dass die Spaltung in Oxysäuren namentlich dann eintrat, wenn man die Schmelze lange Zeit bei einem etwas unter der Bildungstemperatur des Oxychrysazins liegenden Wärmegrade hält. Man erhält auch so noch Oxychrysazin, aber eine nicht unbeträchtliche Menge (bis 20 pCt.) der Sulfosäuren an Oxybenzoësäuren. Die ge-

¹⁾ S. a. Graebe's Beobachtungen über alizarinsulfosaure Salze. Diese Berichte XII, 573.

²⁾ Mit diesem Namen werden wir auch das Oxyanthrarufin künftig bezeichnen.

wonnenen Resultate waren für χ - und ρ -Anthrachinondisulfosäure genau gleiche.

Aus der in Wasser gelösten Schmelze wurden zuerst die Farbstoffe mit Salzsäure gefällt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt.

Dabei geht Salicylsäure über.¹⁾

Durch Aether aus dem Destillat ausgeschüttelt, erweist sie sich nach dem Umsublimiren als vollkommen rein. Schmelzpunkt, Eisenchloridreaktion, Löslichkeit in Chloroform, Sublimationsart stimmen genau mit den vorhandenen Angaben überein.

Die Analyse einer solchen aus χ -Anthrachinondisulfosäure erhaltenen Salicylsäure ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C	60.39 pCt.	60.87 pCt.
H	4.57 -	4.35 -

Eine Analyse der aus der ρ -Anthrachinondisulfosäure erhaltenen Salicylsäure erschien bei völliger Uebereinstimmung aller Eigenschaften unnöthig.

In dem Wasser des Destillationskolbens befindet sich eine zweite Säure, welche, durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Letzteren gewonnen, von den letzten Spuren Salicylsäure durch Chloroform befreit wird. Sie wurde alsdann durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Auch sie ergab bei der Analyse die Zahlen für Oxybenzoësäure.

Die folgende Analyse bezieht sich auf die aus der χ -Sulfosäure erhaltene Oxybenzoësäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C	60.71 pCt.	60.87 pCt.
H	4.66 -	4.35 -

Die Eigenschaften der Säure zeigen, dass sie Metaoxybenzoësäure ist. Sie giebt mit Eisenchlorid keine violette Reaktion oder Fällung, mit Barytwasser gekocht keinen Niederschlag. Sie schmilzt bei 199–200°. Ihr Aethyläther schmolz bei 72°.

Die Metaoxybenzoësäure aus der ρ -Sulfosäure wurde in den Aethyläther verwandelt. Derselbe krystallisirte den vorhandenen Angaben entsprechend in weissen Blättchen, die bei 72° schmolzen. Bei der Analyse derselben wurde erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5(C_2H_5)O_3$
C	65.00 pCt.	65.06 pCt.
H	6.06 -	6.02 -

¹⁾ Salicylsäure lässt sich durch Wasserdämpfe fast vollständig von Metaoxybenzoësäure trennen.

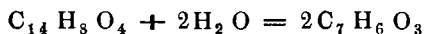
Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure treten bei der Spaltung sowohl der χ - als ϱ -Anthrachinonsulfosäuren zu etwa gleichen Theilen auf. Dass keine weitere Säure, namentlich keine Paraoxybenzoësäure entsteht, wurde durch einen besonderen Versuch bewiesen, zu dem das Material aus einer grösseren Menge noch ungetrennter χ - und ϱ -Sulfosäuren gewonnen wurde.

Die dort erhaltene, mit Wasserdampf nichtflüchtige und in Chloroform unlösliche Oxybenzoësäure wurde aus Wasser umkrystallisirt. Nachdem sie lufttrocken geworden, verlor sie im Luftpumpenexsiccator kein Krystallwasser und erwies sich überhaupt als krystallwasserfrei. Sie wurde hierauf in das neutrale Natronsalz übergeführt und dieses im Kohlensäurestrom auf 275° in einer Retorte mit absteigendem Kühler erhitzt. Nach Kupferberg ¹⁾ zerfällt unter diesen Umständen Paraoxybenzoësäure zur Hälfte in überdestillirendes Phenol, zur anderen in rückständiges, basisch salicylsaures Natron. Wir konnten weder im Destillat mit Bromwasser Phenol, noch im Rückstand mit Eisenchlorid Salicylsäure nachweisen; auch war dem Augenschein nach die Menge der rückständigen Säure der angewandten gleich; sie zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt der Metaoxybenzoësäure.

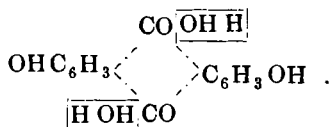
Nachdem Ost ²⁾ nachgewiesen, dass bei mehr als 3 Molekülen Kali eine Umlagerung der Salicylsäure und der Paroxybenzoësäure in der Schmelze nicht stattfindet, darf die primäre Bildung von Salicylsäure und Oxybenzoësäure bei der Spaltung von χ - und ϱ -Anthrachinonsulfosäuren angenommen werden.

Durch das Nichtauftreten von Dioxybenzoësäuren ist es klar, dass die Spaltung vor der Bildung des Oxychrysazins an dem erst entstandenen Anthrarufin und Chrysazin stattfindet.

Diese Spaltung verläuft ganz analog der früher von Graebe und Liebermann am Anthrachinon beobachteten und zwar nach der Gleichung:



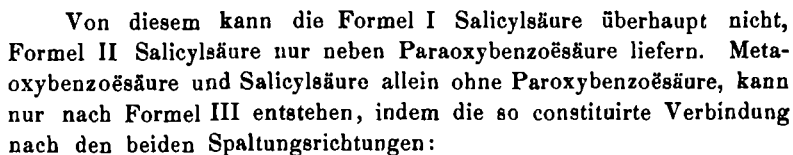
und nach dem Schema:



Für das Anthrarufin hat früher der Eine von uns und Boeck aus der Bildung aus Oxybenzoësäure die folgenden 3 möglichen Formeln abgeleitet:

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 16, S. 424.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 11, S. 398.



Dem Anthrarufin kommt also die letztere Formel zu.

Für das Chrysazin bleiben in Folge seines gleichen Zerfalls von den möglichen sechs isomeren Formeln der in beiden Kernen hydroxylierten Bioxyanthrachinone nur die beiden Formeln:



Auch andere Oxyanthrachinone zerfallen in der Kalischmelze in ähnlicher Weise. Bei der Anthrachinonmonosulfosäure wurde constatirt, dass dieselbe sich der Hauptmenge nach erst nach dem Uebergang in Alizarin bei starker Ueberschmelzung und theilweiser Verkohlung des Letzteren spaltet. Als Zerfallsprodukt wurde beim Abdestilliren der angesäuerten Lösung eine grosse Menge Benzoesäure erhalten. Dieselbe war frei von Salicylsäure, welche also auch nicht entstanden war. Aus dem wässerigen Rückstand wurde eine andere Säure mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten des Letzteren wurde sie mit Wasser aufgenommen und, da wir qualitativ die Anwesenheit von Protocatechusäure festgestellt hatten, diese durch essigsames Blei gefällt. Aus dem Bleiniederschlag wurde die Protocatechusäure in bekannter Weise rein dargestellt. Beim Trocknen auf 100° verlor diese Säure 10.56 pCt. Wasser; 1 Molekül Wasser erfordert 10.47 pCt. Wasser.

¹⁾ Es ist vielleicht nicht unnütz hier hervorzuheben, wie ein aus Metaoxybenzoesäure synthetisch dargestellter Körper durch eine der Synthese genau entgegengesetzt verlaufende Spaltung, auch ohne Umlagerung, statt Metaoxybenzoesäure Salicylsäure erzeugen kann.

Die entwässerte Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
C	54.53 pCt.	54.54 pCt.
H	4.54 -	3.90 -

Das Filtrat vom protocatechusauren Blei, welchem die letzten Reste Protocatechusäure durch Kochen mit Bleicarbonat entzogen worden waren, ergab beim Ausschütteln mit Aether noch etwas einer dritten Säure, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Es wurden etwa 20 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Spaltungssäuren erhalten.

Der Zerfall des Alizarins bestätigt also die Constitution, welche Baeyer und Caro aus der Synthese desselben aus Phtalsäure und Brenzcatechin geschlossen haben.

Berlin, organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

317. C. Liebermann: Exsiccator für Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Benzol.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bisweilen kommt man in die Lage, grössere Mengen der oben genannten Lösungsmittel zur Gewinnung in ihnen gelöster Substanzen ohne Anwendung von Wärme verdunsten zu müssen. Fälle dieser Art treten z. B. beim Umkrystallisiren von Chinon oder von Pentabromresorcin ein. Die Ausführung dieser Operation in den Laboratoriumsräumen ist wegen der bekannten Eigenschaften der in Betracht kommenden Dämpfe und des Verlustes des Lösungsmittels oft recht unangenehm. Ich vermeide diese Uebelstände, indem ich die Verdunstung in einem gewöhnlichen Exsiccator vor sich gehen lasse, welcher statt mit Schwefelsäure mit Stücken möglichst niedrig schmelzenden Paraffins (am besten Rohparaffin) beschickt ist. Die Verdunstung der über Paraffin gestellten Lösungen geht sehr rasch von Statten; das Paraffin zerfliesst zuerst, ohne dass indess damit schon die Absorptionsfähigkeit aufhört. Bei einigen zur Gewinnung numerischer Anhaltspunkte angestellten Versuchen absorbirte das Paraffin sein gleiches Gewicht an:

Schwefelkohlenstoff	in 4—5 Stunden
Aether	- 8—9 -
Chloroform	- 9—11 -

Für Benzol ist der Vorgang beträchtlich langsamer. Das Paraffin vermag mehr als sein dreifaches Gewicht an Schwefelkohlenstoff und mehr als sein zweifaches an Aether aufzunehmen. Die angewendeten Lösungsmittel können durch Destillation der entstandenen Paraffinlösung leicht ganz rein wiedergewonnen werden. Zu gleichem Zweck lassen