

gungen vorkommen, stellt man den Trichter mit Hülfe eines Statives in eine nach oben gekehrte Glasglocke ein, deren Hals man auf demselben Stative festklemmt. Der Trichter ist mittelst einer seitlichen Röhre mit einem U-förmigen Rohr verbunden. In den Bogen des letzteren giesst man so viel Quecksilber, das derselbe gerade abgeschlossen wird, und verbindet den bei *c* eingeschmolzenen Platindraht mit dem einen Leitungsdrath einer elektrischen Glocke, während der andere Leitungsdrath mit *d* verbunden wird. Dies ist ein Kupferdrath, welcher in eine längere Glasröhre eingesteckt ist, und am unteren Ende den eingeschmolzenen Platindraht *e* berührt. Das äussere Ende des Platindrahtes ist zu einer sehr feinen Spitze zugefeilt. Wenn die Glasröhre, welche in den durchbohrten Korkstopfen *f* mit geringer Reibung leicht verschiebbar ist, so weit hinuntergedrückt wird, dass die Platinspitze das Quecksilber berührt, so fängt die Glocke zu läuten an. Die Röhre zieht man nun vorsichtig soweit hinauf, dass das Läuten gerade aufhört, aber die Spitze in kaum sichtbarer Entfernung der Quecksilberkuppe möglichst nahe zu stehen kommt. Hierauf leitet man anfangs einen raschen später langsamen Strom von getrockneter Kohlensäure in die Glocke von unten ein. Nach 5—10 Minuten fängt die Glocke von selbst kräftig zu läuten an, zum Beweise dessen, dass durch die Kautschukmembran in derselben Zeit mehr Kohlensäure eindringt, als Luft ausgetreten ist, wodurch eine Druckzunahme, also eine geringe Hebung des Quecksilbers im äusseren Schenkel erfolgt und die Thätigkeit der Glocke zu Stande kommt. Wie aus diesem Versuche ersichtlich, geschieht die Diffusion durch die colloidale Kautschukmembran viel langsamer, aber in entgegengesetztem Sinne, wie durch poröse Scheidewände. Das Ende der Trichterröhre bei *b* ist durch eine Kautschukröhre und einen Glasstab mittelst Kupferdraht luftdicht abgeschlossen. Diese Oeffnung dient dazu, damit man im Falle einer Wiederholung des Versuches, die im Trichter enthaltene Kohlensäure durch ein Capillarrohr aussaugen könne.

353. C. Graebe: Ueber die Constitution des Alizarinblaus.

(Eingegangen am 15. Juli.)

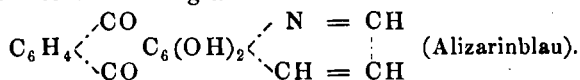
Als Ergänzung meiner im vorigen Jahre in diesen Berichten erschienen kurzen Abhandlung über Alizarinblau theile ich im Folgenden die Anschauung mit, welche ich mir über die Constitution dieses Farbstoffs gebildet habe.

Die Analysen der Salze und Aether 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

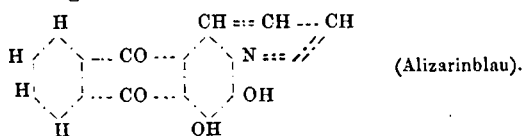
Ketonsauerstoffatome enthält. Die beiden Atome Sauerstoff, welche das Nitroalizarin bei seiner Umwandlung in den blauen Farbstoff verliert, sind demnach diejenigen der Nitrogruppe. Es bleibt nun die Frage zu lösen, in welcher Art verbinden sich mit dem Stickstoff oder anderen Elementen des Nitroalizarins 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 Anschauung nach kommt diesem Anthracenderivat folgende Formel zu:

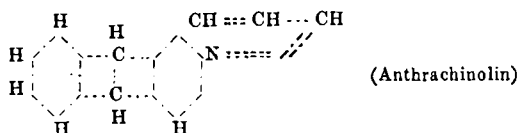


Dass nur in einem der beiden Benzolkerne des dem Blau zu Grunde liegenden Anthracens Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt sind, geht aus der Thatsache hervor, dass das Alizarinblau durch Oxydation leicht und reichlich Phtalsäure liefert.

Berücksichtigt man ferner, dass das Nitroalizarin von Rosenstiehl und Caro, welches zur Blaufabrikation benutzt wird und ebenfalls bei der Oxydation Phtalsäure liefert, nicht in Purpurin übergeht, während das isomere Perkin'sche 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 Structur 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 Constitution:



und man kann sie als Anthrachinolin bezeichnen. Sie steht zum Anthracen in derselben Beziehung wie Chinolin zum Benzol.

In Uebereinstimmung mit dieser Formel zeigt auch die Verbindung, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}^{1)}$, den Charakter einer tertiären Base. Oxydations-

¹⁾ Obwohl ich in Betreff aller experimentellen Details auf eine spätere ausführliche Abhandlung verweise, hole ich doch hier die Schmelzpunktangabe des Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XII.

mittel führen sie leicht in ein Chinon, $C_{17}H_9O_2N$, über, welches mit Zinkstaub und Natronlauge eine dem Anthrachinon analoge Reaction liefert. Letztere Thatsache beweist, dass die aus dem Glycerin stammenden Kohlenstoffatome nicht in Reaction mit den Chinonsauerstoffatomen des Nitroalizarins treten.

Die kürzliche, von Königs (diese Berichte XII, 453) aufgefundenene Synthese des Chinolins scheint mir sehr zu Gunsten 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 Chinolinkörper 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.

354. R. Bourcart: Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfonsäuren.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Eine genauere Untersuchung der Anthrachinonsulfonsäuren hat mich dazu geführt, auch das Verhalten derselben gegen Ammoniak zu studiren. Es hat sich dabei ergeben, dass schon bei 180° der Schwefelsäurerest austritt und eigenthümliche stickstoffhaltige Verbindungen ¹⁾ entstehen.

Anthrachinonmonosulfonsaures Natron wurde während 48 Stunden mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak auf 180° erhitzt. In der Röhre hatte sich ein Gemenge von Krystallen gebildet, die mit heissem Wasser ausgewaschen wurden. Es blieben dunkelrothe Krystalle zurück, welche in Wasser und in Alkalien unlöslich sind. Sie sind ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, lösen sich aber nicht in Aether. Sie krystallisiren in mehr oder weniger intensiv gefärbten rothen Nadeln. Bei 301° schmelzen sie und liefern beim Sublimiren

Anthrachinolin nach. Dasselbe schmilzt bei 170° und siedet etwas höher wie Schwefel. Bei einer Bestimmung, die ich der Freundlichkeit von Herrn Crafts verdanke, destillirte die Base bei 446° (bei dem mittleren Barometerstand von Genf 728 mm).

¹⁾ Ich beabsichtige die von Hrn. Bourcart aufgefundenene Reaction im hiesigen Laboratorium weiter verfolgen zu lassen, um festzustellen, welche Sulfonsäuren durch Ammoniak in stickstoffhaltige Körper übergeführt werden. Graebe.