

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  $180^{\circ}$  der Schwefelsäurerest austritt und eigenthümliche stickstoffhaltige Verbindungen <sup>1)</sup> entstehen.

Anthrachinonmonosulfonsaures Natron wurde während 48 Stunden mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak auf  $180^{\circ}$  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  $301^{\circ}$  schmelzen sie und liefern beim Sublimiren

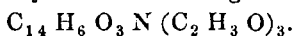
Anthrachinolin nach. Dasselbe schmilzt bei  $170^{\circ}$  und siedet etwas höher wie Schwefel. Bei einer Bestimmung, die ich der Freundlichkeit von Herrn Crafts verdanke, destillirte die Base bei  $446^{\circ}$  (bei dem mittleren Barometerstand von Genf 728 mm).

<sup>1)</sup> 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.

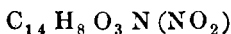
Krystalle, welche die grösste Aehnlichkeit mit sublimirtem Alizarin zeigen.

Die Analysen führen zu der Formel,  $C_{14}H_9O_3N$ , welche daher derjenigen eines Amidoxyanthrachinons entspricht. Nur ist es auffallend, dass obige Verbindung sich nicht wie die beiden bekannten Amidoxyanthrachinone in Alkalien löst. Ich wage es daher nicht schon jetzt eine bestimmte Ansicht über die Constitution derselben auszusprechen.

Essigsäureanhydrid führt sie beim Erhitzen auf  $120^0$  in ein Derivat über, welches in Alkohol und Aether ziemlich löslich ist und aus chromgelben, undeutlichen Krystallen besteht und bei  $257^0$  schmilzt, sich aber nicht sublimiren lässt. Die Analyse führt zu Zahlen, die einer triacetylierten Verbindung entsprechen,



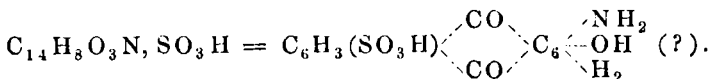
Beim Behandeln der in Wasser suspendierten Verbindung mit Kaliumnitrit unter Zufügen von verdünnter Schwefelsäure wurde ein bei  $240^0$  schmelzender, und in gelben Nadeln sublimirender Körper erhalten, welche die Zusammensetzung einer Nitroverbindung



bat.

Erhitzen mit Zinkstaub verwandelt obige Verbindung in einen Körper, der noch Sauerstoff enthält, aber mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge keine Anthrachinonreaction mehr zeigt. Er löst sich mit prächtigem Dichroismus in Alkohol, Benzol und Aether. Die Farbe der Lösungen ist braungelb mit grüner Fluorescenz. Er krystallisirt in hellgelben Blättchen, welche bei  $210^0$  schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in verdünnter Salzsäure und wird durch Ammoniak gefällt. Obwohl die Analysen unter sich ziemlich stimmen (im Mittel  $C = 76.4$ ,  $H = 5.6$  und  $N = 5.0$ ), so ist es mir nicht möglich, schon eine Formel aufzustellen.

Anthrachinonbisulfonsaures Natron (dem Isopurpurin entsprechend) in derselben Weise mit Ammoniak erhitzt, liefert einen stickstoffhaltigen Körper, welcher noch einen Schwefelsäurerest enthält und daher noch den Character einer Säure besitzt. Er löst sich in Ammoniak mit dunkelkirschrother Farbe. Auf Säurezusatz scheidet er sich in Form blassvioletter Flocken aus. Die Analyse entspricht in Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel genau der Formel:



Der Stickstoffgehalt wurde etwas zu gering gefunden, was vermuthlich von einer Beimengung einer Dioxyanthrachinonmonosulfosäure herrührt. Die Elementaranalyse des Ammoniaksalz entspricht

der Formel:  $C_{14}H_8O_3N$ ,  $SO_3NH_4$ . Das Salz enthält  $2\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Ich hoffe später die noch zweifelhaften Punkte in Betreff obiger stickstoffhaltiger Körper aufklären zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

**355. Watson Smith: Durch Einwirkung von Antimontrichlorid oder Wismuthtrichlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe erzeugt, charakterische Farbenreactionen.**

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

**Antimontrichlorid.**

**Naphtalin.** Man verfährt am besten bei diesen Reactionen, wenn man in einen kleinen Porzellantiegel etwa 1.5 g krystallisiertes Antimontrichlorid hineinbringt, dies über einer kleinen Flamme schmilzt und noch etwas weiter erhitzt. Zunächst lässt man eine kleine Spur der Substanz auf den inneren Rand des Tiegels fallen, und lässt dann durch Neigung des letzteren das geschmolzene Chlorid mit dem Körper in Berührung kommen. Derselbe schmilzt und wird von der Flüssigkeit mehr oder weniger aufgelöst, während gleichzeitig eine gewisse Färbung auftritt, die beim Wiederaufrechtstellen des Tiegels sich in gefärbten Streifen zeigt. Wenn man auf oben erwähnte Weise spurenweise verunreinigtes Naphtalin behandelt, so bekommt man eine carmoisinrothe Färbung, die bei weiterem Zusatz von Naphtalin intensiver wird. Chemisch reines Naphtalin giebt keine Färbung. Diese Reaction ist ein ausgezeichnetes Kennzeichen für die Reinheit des Naphtalins. Die schönen, glänzenden, rhombischen Tafeln, die sich beim Abkühlen bilden, sind auch für Naphtalin sehr charakteristisch.

**Anthracen,** nur spurenweise zur Schmelze hinzugefügt, erzeugt eine gelblichgrüne Färbung. Beim Zusatz eines Ueberschusses von diesem Kohlenwasserstoff wird die Farbe nicht zerstört oder vermindert. Beim Abkühlen bilden sich farblose Nadeln eines Additionsproductes von Anthracen und Antimontrichlorid, die für Anthracen charakteristisch zu sein scheint.

**Phenanthren.** Dieser Kohlenwasserstoff löst sich in der Schmelze nicht so leicht auf, wie das Anthracen. Er erzeugt eine schwach grünliche Färbung.

**Diphenyl.** Keine Färbung.

Die drei isomeren Dinaphtyle geben auch keine Färbung.

**Stilben.** Das geschmolzene Antimontrichlorid darf für diese Reaction nur so heiss sein, dass man den kleinen Tiegel bequem in der Hand halten kann. Die kleinste Spur vom Kohlenwasserstoff verursacht eine tief orange Färbung, die leicht bei stärkerem Erhitzen