

genehmem Geruch: Dieser ätherartige Körper löst sich langsam in lauwärmer Barytlösung. Wenn man die klare Lösung filtrirt, so trübt sie sich (ohne Zutritt von Luft) durch Ausscheiden von kohlensaurem Baryt; beim Erwärmen geseht die Flüssigkeit zu einem Brei infolge des Ausscheidens der grossen Menge kohlen-sauren Baryts. Die Natur dieses Körpers konnte ich bis jetzt nicht aufklären.

Schliesslich führe ich die Resultate der Barytbestimmungen im maleinsäuren Baryt, die mit Portionen verschiedener Bereitung gemacht sind, an.

- 1) 0.1590 g Barytsalz gaben 0.1393 g $\text{BaSO}_4 = 51.45 \text{ pCt. Ba}$ berechnet
 2) 0.243 - - - 0.2089 - - = 50.79 - Ba (51.09 pCt.
 3) 0.276 - - - 0.2015 - $\text{BaCO}_3 = 73.18 - \text{BaCO}_3$ und
 die Theorie erfordert 73.28 - BaCO_3 .

Fumarsaurer Baryt müsste 54.63 pCt. Ba enthalten, da maleinsaurer Baryt, bei 100° getrocknet, noch ein Molekül Wasser enthält, fumarsaurer Baryt aber wasserfrei ist.

Ich bin jetzt mit der Aufklärung und weiteren Erforschung dieser Reaction beschäftigt, um zu entscheiden, ob die Maleinsäure das normale Produkt dieser Reaction ist, oder die sich zuerst bildende Fumarsäure bei einer der Versuchsbedingungen sich in Maleinsäure umwandelt.

Universitätslaboratorium zu Odessa, 12./24. Juli 1879.

396. Hugo R. v. Perger: Amidoanthrachinon aus Anthrachinonmonosulfonsäure.

(Eingegangen am 4. August.)

Die Nummer 12 dieser Berichte, welche am 28. Juli d. J. ausgegeben worden ist und mir gestern zukam, bringt Seite 1418 eine vorläufige Mittheilung des Hrn. Bourcart betitelt: „Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfonsäuren“.

Da ich im Vereine mit Hrn. E. Dittrich seit geraumer Zeit über denselben Gegenstand arbeite und mit Hrn. J. Fischer (Chemiker der ersten öst. Alizarin-fabrik G. Práibram u. Comp.) begonnen habe, die Einwirkung des Ammoniaks auf Anthracensulfonsäuren zu studiren, so sehe ich mich gezwungen, die von mir und Hrn. Dittrich bis heute gewonnenen Resultate über Einwirkung des Ammoniaks auf Anthrachinonmonosulfonsäure schon jetzt bekannt zu geben. Frühere Arbeiten über Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin ¹⁾ und über α -Diamidoanthrachinon ²⁾, speciell die von mir angeführte Reaction der Bildung von α -Diamidoanthrachinon aus Binitroanthrachinon ³⁾

¹⁾ Journ. für pract. Chemie [2] 15, 224 und 18, 126.

²⁾ Dasselbst [2] 19. Heft 5.

³⁾ Dasselbst [2] 19. Heft 5.

durch Ammoniak, liessen es möglich erscheinen, dass auch die Sulfonsäuren des Anthrachinons und Anthracens durch Ammoniak verändert werden, und dass in einem solchem Falle Produkte entstehen, deren Constitution einen neuen Einblick in die Beziehungen der Derivate des Anthrachinons zu einander gewähren kann.

Da die Anthrachinonmonosulfonsäure leicht zu beschaffen und rein zu erhalten ist, ihre Beziehungen zum Alizarin und α -Monoxyanthrachinon genau gekannt sind, so hielten Hr. Dittrich und ich es vor Allem nöthig, diese Sulfonsäure in ihrem Verhalten gegen Ammoniak eingehend zu studiren. Die vorläufigen Mittheilungen Hrn. Bourcart's über denselben Gegenstand stimmen mit unseren bisherigen Resultaten so wenig überein, dass wir um so leichter unsere Arbeit publiciren können ohne den Vorwurf fürchten zu müssen, als wollten wir Hrn. Bourcart's Mittheilungen zu den unseren machen.

Wir haben durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfonsäure oder des anthrachinonmonosulfonsauren Ammoniums mit Ammoniak gleich wie Hr. Bourcart einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten.

14 Röhren mit je 2 g Anthrachinonmonosulfonsäure und je 25 ccm Ammoniak (25 pCt. NH_3 enthaltend) 5 Stunden lang bei 190°C . erhitzt, gaben etwa 4 g der krystallisirten Substanz (Ausbeute 14.3 pCt. vom Rohstoff). Mit dem Ammonsalz haben wir Ausbeuten von 18 — 19 pCt. erhalten.

Die gewonnenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Um aus denselben ein Produkt von constanter Zusammensetzung zu gewinnen, bedarf es oftmaligen Krystallisirens. Die schön rothen Krystalle lösen sich in kalter, noch leichter in heisser concentrirter Salzsäure; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisiren beim Erkalten kleine, grauweisse Kryställchen der salzsauren Verbindung, welche durch Wasser sogleich zersetzt wird.

Giesst man die salzsaure Lösung in eine grosse Menge kalten Wassers, so scheiden sich prächtig orange bis mennigrothe Flocken aus, welche gesammelt, gewaschen und getrocknet im Kohlensäurestrom sublimirt, kleine, dem sublimirten Alizarin nicht unähnliche, rothe Nadeln gaben, deren Schmelzpunkt zu 291°C . gefunden wurde. Die Analyse des Produktes gab 76.36 pCt. Kohlenstoff und 4.32 pCt. Wasserstoff. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden schöne, rothe Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 294°C . (Kohlenstoffgehalt = 76.2 pCt.).

Eine andere Partie der Rohkrystalle wurde in Salzsäure gelöst, aus der Lösung, welche durch eine Asbestfilter vorher filtrirt worden war, wurde durch Wasser das Produkt gefällt, getrocknet und aus Benzol krystallisirt. Schmelzpunkt 297°C .; die Analyse gab 75.94 pCt. Kohlenstoff. Der aus Benzol neuerdings krystallisirte Stoff gab:

Schmelzpunkt 298°C . und 75.57 pCt. Kohlenstoff. Durch fortgesetztes Krystallisiren gelang es uns endlich, ein Produkt zu erhalten, welches den Schmelzpunkt 302°C . besass und folgendes Resultat bei der Analyse ergab.

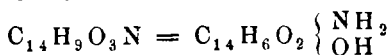
Aus 0.1271 g reiner Substanz erhalten 0.351 g CO_2 und 0.0496 g H_2O ,
 - 0.1580 g - - - 0.4358 g CO_2 und 0.0602 g H_2O ,
 - 0.1482 g Substanz, auf Stickstoff geprüft, wurden 0.141 g Platinsalmiak erhalten.

Aus 0.1320 g Substanz, auf Stickstoff geprüft, wurden 0.1261 g Platinsalmiak erhalten.

Diese Resultate führen zur Vermuthung, dass der bei Einwirkung des Ammoniakes auf Anthrachinonmonosulfonsäure sich abspielende Process der Gleichung entspricht:

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{SO}_3\text{NH}_4 + (\text{NH}_3)_2 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{NH}_2 + \text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$,
 also das gewonnene Produkt Monamidoanthrachinon ist.

Hr. Bourcart stellt für sein gleichfalls bei 301°C . schmelzendes, stickstoffhaltiges Produkt die Formel



auf, ohne analytische Daten zu geben.

Ergebniss der Analysen von			Berechnet für	Berechnet für Hrn.
H. Dittrich und mir.			Amidoanthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{NH}_2$,	Bourcart's Resultat, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$
C	75.31	75.22	75.337	70.292
H	4.33	4.24	4.036	3.765
N	5.97	5.99	6.280	5.857
O	—	—	14.350	20.086
			100.00	100.000.

Hrn. Bourcart's Ansicht über die Zusammensetzung des Körpers dürfte, vorausgesetzt, dass bei langem Erhitzen der Monosulfonsäure mit Ammoniak nicht andere Produkte sich bilden (Hr. Bourcart erhitze 48 Stunden lang bei 180°C .), nicht zutreffend sein. Dafür spricht schon der Umstand, dass die vorliegende Verbindung in Alkalien unlöslich ist; ein in Alkalien unlösliches Amidoxyanthrachinon ist nicht gut vorstellbar, wenn man berücksichtigt, dass sowohl das von Hrn. C. Liebermann und H. Troschke dargestellte α -Amidoxyanthrachinon, als das von mir gefundene β -Amidoxyanthrachinon mit violettrother Farbe, das von mir und Hrn. Dittrich aus der Anthraflavinsäure bisher gewonnene Amidoderivat mit kirschrother Farbe in Alkalien löslich ist. Zu dem kommt noch das interessante Verhalten des Körpers gegen Stickstofftrioxyd, über welches Hr. Bourcart nur sehr flüchtige Andeutungen machte.

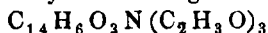
Leitet man in die alkoholische Lösung des Amidoderivates Salpetrigsäure ein, so scheiden sich braungelbe Flocken aus, und die

ursprünglich rothe Lösung wird ganz lichtgelb. Durch Filtriren trennt man die Fällung von der Flüssigkeit und bringt sie in Alkohol; beim Erhitzen derselben verändert sich die Farbe, es entsteht ein schön gelb gefärbter, stickstoffhaltiger Körper, welcher bei 238°C. schmilzt. Das Produkt, das Hr. Bourcart erhalten hat, schmilzt bei 240°C. und soll die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}(\text{NO}_2)$ haben. Bei fortgesetzter Einwirkung des Stickstofftrioxydes auf die alkoholische Lösung des Amides färbt sich die flockige Fällung immer lichter, kocht man diese mit Alkohol und fällt mit Wasser aus, so zeigt die getrocknete Masse den Schmelzpunkt $254 - 256^{\circ}\text{C.}$, sie ist lichtgrau gefärbt, bei Destillation derselben erhält man unreines Anthrachinon (Schmelzpunkt 263°C.) und aus diesem lässt sich leicht durch Lösen in Eisessig, Kochen mit etwas Chromsäure, Fällen mit Wasser und Sublimation chem. reines Anthrachinon (Schmelzpunkt 273°C.) gewinnen.

Wenn die durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd erhaltene, gelbe Fällung statt mit Alkohol mit Wasser gekocht wird, so nimmt sie eine licht gelbe Farbe an, und Barytwasser löst dann den grössten Theil derselben mit rothrauner Farbe auf. Die Lösung giebt, mit Salzsäure versetzt, eine licht gelbe Fällung von reinem α -Monoxyanthrachinon, das leicht durch Schmelzen mit Alkalien in Alizarin übergeführt wird.

Ein derartiges Verhalten beim „Abbau“ macht unsere Ansicht über die Constitution des „stickstoffhaltigen Körpers“ wahrscheinlicher, als die des Hrn. Bourcart, welcher denselben als in Alkalien „unlösliches“ Amidoxyanthrachinon auffassen möchte.

Hr. Bourcart hat auch eine Acetylverbindung des Körpers dargestellt. Die für das Acetylderivat aufgestellte Formel

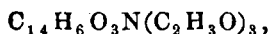


stimmt auch nicht mit unseren Resultaten, wohl aber der Schmelzpunkt 257°C. , mit dem, welchen wir für die Acetylverbindung gefunden haben.

Durch Erhitzen des Amidoanthrachinons mit Essigsäureanhydrid erhält man leicht eine in Alkohol und Aether lösliche, gelb gefärbte Acetylverbindung; um dieselbe rein zu erhalten, bedarf es wiederholter Krystallisation. Wir fanden erst einen Kohlenstoffgehalt von 73.91 pCt., bei weiterer Reinigung gewannen wir ein Produkt mit 73.1 pCt. Kohlenstoff und durch fortgesetzte Krystallisation wurde eine Substanz erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab.

Aus 0.129 g Substanz wurden 0.334 g CO_2 und 0.0506 g H_2O , aus 0.708 g Substanz wurden 0.0835 g Platinsalmiak erhalten.

Der Formel, welche Hr. Bourcart für die Acetylverbindung aufgestellt hat



würden entsprechen:

Von H. Dittrich und mir gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_2NH(C_2H_3O)$	H. Bourcart
C 72.72	72.452	65.753
H 4.358	4.151	4.109
N 4.849	5.283	3.835
O —	18.114	26.303
	100.000	100.000.

Die von uns bisher gefundenen Zahlen sprechen für die Formel
 $C_{14}H_7O_2NH(C_2H_3O)$,
für ein monacetylrtes Amidoanthrachinon.

Aus vorstehenden, kurzen Mittheilungen ist wohl genügend ersichtlich, dass uns die Reaction des Ammoniak und der Anthrachinonsulfonsäuren längst bekannt ist, dass wir zu Resultaten gelangt sind, welche zum weiteren Studium der Wirkung des Ammoniak auf Sulfonsäuren einladen, und es scheint daher begreiflich, dass wir nur ungern auf weiteres Arbeiten auf diesem Gebiete verzichten. Da Hr. Bourcart bereits Mittheilungen über die Wirkungen des Ammoniak auf eine der beiden Anthrachinonbisulfonsäuren gemacht hat, so werden wir über diese Reaction, deren Resultate ebenfalls nicht ganz mit unseren vorläufigen Versuchen übereinstimmen, nicht weiter arbeiten, allein das Studium der Wirkung des Ammoniak auf die Anthracensulfonsäuren und Alizarinsulfonsäuren glaube ich mir vorbehalten zu dürfen.

Zum Schlusse unserer Mittheilungen erlauben wir uns noch auf einen Umstand hinzuweisen, welcher die Hauptursache der Verzögerung unserer Publication bildete. Bekanntlich haben die HH. R. Böttger und Th. Petersen ein Mononitroanthrachinon durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Anthrachinon dargestellt¹⁾ und aus demselben durch Einwirkung von Schwefelammonium u. s. w. ein Amidoanthrachinon gewonnen, dessen Schmelzpunkt nach Angabe der beiden Chemiker bei 256° C. gelegen ist. Die Beschreibung, welche Hr. Böttger und Th. Petersen von diesem Amidoderivat gaben, passt mit Ausnahme des zu niederen Schmelzpunktes und der Unlöslichkeit des Amides in Salzsäure ganz auf das von mir und Hrn. Dittrich beschriebene α -Amidoanthrachinon. Es lag uns daher daran, das Amidoanthrachinon nach der Methode der HH. Böttger und Petersen darzustellen, allein unsere Versuche scheiterten schon bei Erzeugung des Mononitroanthrachinons. Sechsmal habe ich versucht, reines Mononitroanthrachinon zu gewinnen, als Produkt der Reaction wurde stets ein Gemenge von Anthrachinon, Binitroanthrachinon und einem Körper erhalten, welcher durch Essigäther leicht extrahirt wird und bei 165° C. zu schmelzen beginnt. Wurde das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 147.

Reactionsprodukt gewaschen, getrocknet und sublimirt, so wurde der Schmelzpunkt, je nach Dauer der Wirkung der Salpetersäure (183° C., 200° C., 210° C.), sehr verschieden gefunden.

Hr. R. Böttger, an welchen ich mich in Folge dieser negativen Resultate um Aufschluss wendete, war so liebenswürdig, mir die Bereitung des Nitroproductes mitzuthemen, allein es gelang mir auch dann nicht, Mononitroanthrachinon zu gewinnen. Ich muss es derzeit dahin gestellt sein lassen, was Ursache an den negativen Resultaten war, die uns leider nicht gestatteten, die Identität oder Verschiedenheit der beiden Amidoanthrachinone zu constatiren.

Brünn, 1. August 1879.

397. H. de la Motte: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoffsäure auf Zuckersäure.

(Eingegangen am 4. August.)

In diesen Berichten (XII, 1271) findet sich eine Arbeit von Charles John Bell: „Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zuckersäure und zuckerartige Substanzen“ veröffentlicht, in der die Bildung derselben Chlormuconsäure aus Zuckersäure beschrieben wird, die zuerst Liès-Bodart¹⁾ aus Schleimsäure auf dieselbe Weise erhalten hatte.

Ich bemerke hierzu, dass ich schon vor einiger Zeit zu denselben Resultaten gelangt bin, die ich in einer Dissertation²⁾ niedergelegt habe, und die ich hier noch einmal kurz wiederzugeben mir erlaube.

Ich erhitzte vollkommen reines, zuckersaures Kali mit 6 Molekülen Phosphorpentachlorid in einer Retorte allmählich, anfangs unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff, bei späteren Versuchen ohne denselben über freiem Feuer, bis bei etwa 70—80° eine lebhafte Einwirkung beider Körper stattfand, indem die flüssig gewordene Masse in's Sieden gerieth unter Entbindung grosser Mengen von Salzsäuregas. Nachdem die heftige Einwirkung etwas nachgelassen hatte, setzte ich vorsichtig Wasser hinzu, wobei sich am Boden eine weisse Masse absetzte, die ich nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus kochendem Wasser mit Hilfe des Plantamour'schen Trichters umkrystallisirte, und die sich beim Erkalten als lange, feine Nadeln wieder abschied.

Ein Verkohlen oder auch nur Schwärzung, wie Wichelhaus³⁾, habe ich bei der Reaction nicht bemerkt, selbst als das Thermometer in der Retorte auf 120° gestiegen war.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 325.

²⁾ Untersuchungen über die Zuckersäure, Halle 1878.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 250.