

Dieses Doppelsalz wird nur langsam unter Abscheidung von Wismuthoxydchlorid zersetzt.

1:3-Wismuthdiäthylanilinchlorhydrat.



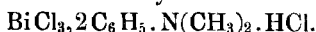
Dieses sehr schön krystallisirende Doppelsalz wurde in ähnlicher Weise, wie das oben beschriebene Salz, im Mengenverhältniss 1 Bi_2O_3 : 6-Diäthylanilin hergestellt.

Ber. N 4.81, Cl 24.44.

Gef. » 4.82, » 24.05.

1:3-Wismuthdimethylanilinchlorhydrat ist nur wenig, 1:2-Wismuthdiäthylanilinchlorhydrat nicht merklich hygroskopisch.

1:2-Wismuthdimethylanilinchlorhydrat.



Mischt man salzsaure, wässrige oder alkoholische Lösungen von Wismuthoxyd und Dimethylanilin, so scheidet sich immer dieses Doppelsalz in Form von schön ausgebildeten, kleinen Prismen ab. In kalter, verdünnter Salzsäure oder in kaltem Alkohol ist dasselbe sehr wenig löslich, leichter löst es sich beim Kochen in diesen Lösungsmitteln.

Ber. N 4.43, Cl 28.1, Bi 33.1.

Gef. » 4.45, » 27.9, » 33.3.

Das Salz ist nicht hygroskopisch und wird von Wasser nur langsam zersetzt. Es bildet sich auch, wenn die betreffende Lösung mehr von dem Dimethylanilin enthält als dem obigen Verhältniss entspricht. Sowohl Lösungen im Verhältniss 1 Bi_2O_3 : 3-Dimethylanilin, als auch Lösungen im Verhältniss 1:4 ergaben bei der Untersuchung die gleichen Zahlen. Laut Analyse z. B. enthielt das Salz im ersten Verhältniss

4.45 N statt 4.45 N

im zweiten

4.56 N statt 4.45 N.

Auch im Aussehen war der Niederschlag in beiden Fällen der gleiche.

95. Leonhard Wacker: Ueber Hydroxylamido- und Nitroso-Anthrachinone. I.

[Aus dem organ.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule. München.]
(Eingegangen am 3. Februar 1902.)

Die Zwischenproducte der alkalischen Reduction der Nitroanthrachinone wurden zuerst von H. Römer¹⁾, sowie von Böttger und Petersen²⁾ beobachtet und deren Constitution später durch Rob. E. Schmidt und Gattermann³⁾ klargestellt. Diese Hydroxylamido-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1790 [1882]; 16, 367 [1883].

²⁾ Ann. d. Chem. 160, 149. ³⁾ Diese Berichte 29, 2934 [1896].

anthrachinone entstehen bei der alkalischen Reduction mit Zinnoxydulnatron, Natriumsulphhydrat oder besser Traubenzucker und Natronlauge, sowie auch durch die Kathodenwirkung des elektrischen Stromes. Eine andere Art der Reduction, die technisch von Bedeutung geworden ist, beruht auf der Verwendung von Schwefelsesquioxyd¹⁾. In diesem Falle muss jedoch nur eine intermediäre Bildung von Hydroxylamidoanthrachinonen angenommen werden, da Letztere sofort durch die Schwefelsäure sich zu Amidooxyanthrachinonen umlagern.

Die Dihydroxylamidoanthrachinone sind in Alkali mit blauer bis blaugrüner Farbe löslich, während sich die Monoderivate grün lösen, vorausgesetzt dass keine andere auxochrome Gruppe im Molekül zugegen ist. Ihre Beständigkeit gegenüber den Hydroxylamidoderivaten der Benzol- und Naphtalin-Reihe ist bekannt.

In alkalischer Lösung lassen sich die Hydroxylamidoanthrachinone durch Ferrieyankalium, in saurer Lösung durch Chromsäure, zu Nitrosoanthrachinonen oxydiren; Dihydroxylamidoanthrachinone können auf diese Weise zu Dinitrosoverbindungen oder aber zu Zwischenproducten, den Nitrosohydroxylamidoanthrachinonen, oxydirt werden. Erstere sind in Alkali unlöslich, Letztere lösen sich mit grüner Farbe. Die Nitrosoanthrachinone sind durch Reactionsfähigkeit ausgezeichnet und auch umlagerungsfähig durch Schwefelsäure.

Experimenteller Theil.

1.2-(α)-Hydroxylamidoanthrachinonsulfosäure.

Bei der Reduction der Bleisalze der Nitroanthrachinonsulfosäuren durch Schwefelwasserstoff erhielt Claus²⁾ die entsprechenden Amidosulfosäuren. Zwischenproducte hat genannter Autor beobachtet, jedoch nicht isolirt und als Hydroanthrachinonderivate aufgefasst.

Bei der alkalischen Reduction des 1.2-nitroanthrachinonsulfosauren Natriums mit Traubenzucker lassen sich je nach den Arbeitsbedingungen zwei Zwischenproducte isoliren, von denen das bei ca. 45—50° entstehende die 1.2-Hydroxylamidoanthrachinonsulfosäure darstellt. Zur Herstellung letzterer verfährt man wie folgt:

1 Theil 1.2-nitroanthrachinonsulfosaures Natrium wird in 20 Theilen Wasser möglichst fein vertheilt und $\frac{1}{2}$ Theil Traubenzucker zugefügt. Nach dem Anwärmen auf 45—50° giebt man 2 Theile Natronlauge (1:3) zu. Die Lösung färbt sich dann allmählich tief grün. Sobald das Maximum der Grünfärbung erreicht ist, säuert man an, filtrirt noch warm von unveränderter Nitrosäure ab und salzt mit Kochsalz aus. Man erhält so das Mononatriumsalz der 1.2-Hydroxyl-

¹⁾ z. B. D. R.-P. No. 67102, 81694, 101486, 101919.

²⁾ Diese Berichte 15, 1514. [1882].

amidoanthrachinonsulfosäure als rothbraunen Niederschlag, der durch Umlösen aus heissem Wasser gereinigt wurde.

Nach dem Trocknen bei 105° gab das Natriumsalz folgende Analysenresultate:

0.3471 g Sbst.: 0.0722 g Na₂SO₄. — 0.3056 g Sbst.: 11.8 ccm N (17°, 728 mm). — 0.2623 g Sbst.: 0.4692 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₁₄H₈O₆NSNa. Ber. C 49.26, H 2.34, N 4.10, Na 6.74.
Gef. » 48.78, » 2.54, » 4.27, » 6.73.

Das Mononatriumsalz löst sich in Wasser mit rothbrauner Farbe, das Dinatriumsalz ist grün und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht durch Umlagerung Amido-oxyanthrachinonsulfosäure. Mit Nitrit in saurer Lösung entsteht eine metallisch-schimmernde, schwerlösliche, gelbe Verbindung, die wahrscheinlich alkalifrei ist und in lufttrocknem Zustande keine Nitroso-reaction zeigt.

Umlagerung der 1.2-Hydroxylamidoanthrachinonsulfosäure zu 1-Amido-4-oxy-9.10-anthrachinon-2-sulfosäure.

Durch Reduction der 1.2(α)-Nitroanthrachinonsulfosäure mit Schwefeloesquioxid wurde nach D. R.-P. No. 101919 eine Amido-oxyanthrachinonsulfosäure erhalten. Durch die Ueberführung dieses Körpers in Chinizaringrünsulfosäure ist dessen chemische Constitution in oben bezeichneter Weise festgelegt. Dasselbe Product erhält man durch Umlagerung der 1.2-Hydroxylamidoanthrachinonsulfosäure mit concentrirter Schwefelsäure.

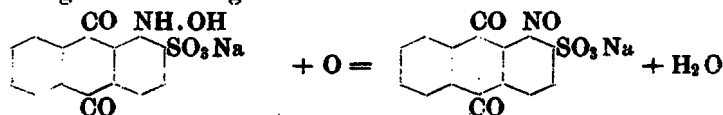
1 Theil Hydroxylaminderivat wird in der 8—10-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und am Wasserbade auf 70—80° erwärmt, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser sich in Natronlauge mit blauvioletter Farbe löst. Man setzt dann unter Kühlung Wasser zu (ca. 8—10 Theile), bis sich ein gelbbrauner Niederschlag (jedenfalls das Sulfat) abscheidet, wodurch eine rothviolette Flüssigkeit entsteht, und salzt mit Kochsalz oder Chlorkalium aus. Das ausfallende Natrium- bzw. Kalium-Salz färbt Wolle violett und löst sich in Alkali mit blauvioletter Farbe. Das Kaliumsalz zeigte nach dem Trocknen folgenden Stickstoffgehalt:

0.2882 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 722 mm).

C₁₄H₈O₆NSK. Ber. N 3.92. Gef. N 4.05.

Oxydation der 1.2-Hydroxylamidoanthrachinonsulfosäure zu 1.2(α)-Nitrosoanthrachinonsulfosäure.

Zur Darstellung der α-Nitrosoanthrachinonsulfosäure, der ihrer Entstehungsweise zu Folge nebenstehende Constitution



zukommt, löst man das hydroxylaminsulfosaure Natrium in kaltem Wasser, setzt etwas Natronlauge hinzu und oxydirt durch Zugabe von Ferricyankalium, bis die grüne Farbe eben verschwindet. Aus der rothen Lösung fällt je nach der Concentration ein gelbrother bis rother Niederschlag, das nitrosoanthrachinonsulfosaure Natrium, aus. Zur Reinigung kann das Salz aus einer reichlichen Menge mässig heissen Wassers krystallisirt werden. Da sich das Nitrosoproduct beim Kochen mit Wasser unter Dunkelfärbung zersetzt, thut man gut, möglichst rasch zu arbeiten, in eine concentrirte Kochsalzlösung zu filtriren und sofort abzukühlen. Man erhält so gelbe bis gelbrothe, äusserst feine, glänzende Blättchen, die ohne Salzzusatz kaum filtrirbar sind. Da das Nitrosoderivat in Wasser schwer löslich ist, kann man nachträglich auswachen, bis sich keine Chlorreaction mehr zeigt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Natriumsalzes ergab:

0.1295 g Sbst.: 0.0272 g Na_2SO_4 . — 0.2230 g Sbst.: 8.5 cem N (17°, 725 mm). — 0.2218 g Sbst.: 0.3992 g CO_2 , 0.0420 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{NSNa}$. Ber. C 49.55, H 1.77, N 4.13, Na 6.78.

Gef. » 49.08, » 2.10, » 4.20, » 6.80.

Das Salz zeigt die Nitrosoreaction; bei der Reduction mit Traubenzucker und Natronlauge färbt es sich wiederum grün unter Regenerirung des Hydroxylaminderivates, um bei längerer Einwirkung des Reductionsmittels in die Aminosäure überzugehen.

Analog verhalten sich die übrigen, seither bekannt gewordenen Hydroxylamidoanthrachinone. So stellt z. B. das durch Oxydation aus Dihydroxylamidoanthrachinon entstehende Product ein dunkelrothes Pulver dar, welches bei der Reduction mit Traubenzucker und Natronlauge zunächst wieder die blaue Lösung giebt, um schliesslich rothes Diamidoanthrachinon abzuscheiden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

96. K. Katsuyama: Ueber die Bildung von Milchsäure aus Pentosen durch Einwirkung von Aetzkali.

[Aus dem medicinisch-chemischen Institut der Universität Kyoto.]

(Eingegangen am 1. Februar 1902; mitgetheilt i. d. Sitzg. von Hrn. C. Neuberg.)

Dass die Einwirkung von Aetzkalkalien auf die Hexosen und Hexobiosen zur Entstehung von Milchsäure führt, ist schon durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt. Hingegen liegt meines Wissens über den Einfluss der Aetzkalkalien auf Pentosen bis jetzt nur eine