

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

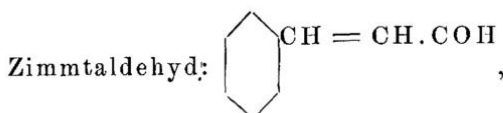
mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Ketone



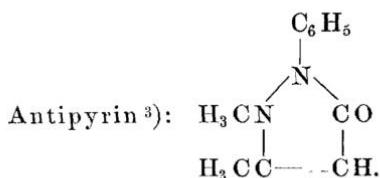
ist in Zimmtöl und Cassiaöl enthalten. Er kann künstlich aus Benzaldehyd, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge dargestellt werden.

Darstellung. 1. Aus Benzaldehyd. Ein Gemisch von 10 Thln. Benzaldehyd, 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. einer 10 proc. Natronlauge wird unter offerem Umschütteln acht bis zehn Tage bei einer Temperatur von ca. 30° sich selbst überlassen. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgeschüttelt, die atherische Lösung abdestillirt und der Rückstand im Vacuum bei 30 bis 40 mm Druck fractionirt. Das bei ca. 130° Uebergehende ist nahezu reiner Zimmtaldehyd [V. Krszysica¹⁾].

2. Aus Zimmtöl. 50 Thle Zimmtöl werden in alkoholischer Lösung mit 90 Thln. einer 50 proc. Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die entstandene krystallinische Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Auf 100 cem Bisulfitlösung werden 40 cem concentrirte Schwefelsäure verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser angewendet. Der mit den Wasserdämpfen übertriebene Aldehyd wird mit Aether aufgenommen und nach dem Absieden des Aethers im Vacuum rectificirt [G. Peine²⁾].

Der Zimmtaldehyd bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel, welches nicht unzersetzt flüchtig ist. An der Luft geht er in Zimmtsäure über. Oxydationsmittel liefern Benzaldehyd und Benzoësäure. Die Hydrazinverbindung schmilzt bei 168°.

Ketone.



Dieses bekannte, von Knorr entdeckte, auch unter den Namen Analgesin, Anodynin, Oxydimethylchinizin, Parodyn, Phenazon, Phenyltrimethylpyrazolon, Phenylon und Sedatin in den Handel kommende Antipyreticum entsteht, wenn man das aus Phenylhydrazin und Acetessigester dargestellte Phenylmethylpyrazolon unter Druck bei 100 bis 120° methylyrt.

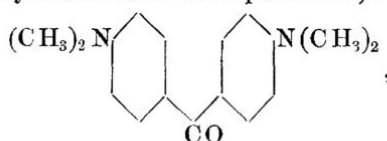
¹⁾ Ber. (1884) 17, 2117. — ²⁾ Ber. (1884) 17, 2109. — ³⁾ Ber. (1883) 16, 2597; (1884) 17, 546, 2032; (1891) 24, 3738; D. R.-P. Nr. 26 429.

Darstellung. 100 g Phenylhydrazin werden zu 125 g Acetessigester gegeben. Das gebildete Wasser wird abgehoben und das olige Condensationsproduct (Phenylmethylpyrazolon) etwa zwei Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether ganz fest wird. Die noch warme, flüssige Masse wird (im Laboratorium) unter Umrühren in wenig Aether eingegossen, der ein wenig gebildeten Farbstoff aufnimmt, die ausgeschiedene, blendend weisse Krystallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Im Grossen wird das Pyrazolon aus Wasser krystallisirt. Es ist fast unloslich in kaltem Wasser, Aether oder Ligroin, leichter loslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Es krystallisirt aus Wasser in derben, bei 127° schmelzenden Prismen; bei der Destillation geht es unzersetzt über. Der Körper ist gleichzeitig Säure und Base. Bei der Methylierung mit Jodmethyl geht es in Jodwasserstoff und Antipyrin über. Zu diesem Zweck erhitzt man ein Gemenge von gleichen Theilen Phenylmethylpyrazolon, Jodmethyl und Methylalkohol auf 100°. Die Reaktionsmasse wird durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestillirt und das Phenylmethylpyrazolon durch Zusatz von concentrirter Natronlauge als dickes Oel abgeschieden. Hierauf schüttelt man mit viel Aether aus. Durch Abdampfen des Aethers erhält man die Base in reinem Zustande. Man kann die Base auch mit Chloroform oder Benzol ausschütteln und dann aus Toluol oder zuerst aus Essigäther, später aus Wasser krystallisiren.

Das Antipyrin ist leicht in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 116° schmelzenden Blättchen. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des Antipyrins eine intensiv rothe Färbung. In verdünnter Lösung liefert salpetrige Lösung eine charakteristische blaugüne Färbung.

Das salicylsaure Antipyrin (Schmelzp. 91 bis 92°) kommt als Salipyrin in den Handel und findet als Antipyreticum bei fieberhaften Krankheiten, acutem und chronischem Gelenkrheumatismus Anwendung. Es ist in 200 Thln. kalten und 25 Thln. siedenden Wassers löslich. Hypnal (Schmelzp. 67,5°) entsteht durch Vereinigung von Antipyrin mit Chloralhydrat. Ferropyrin ist ein dunkelrother, in 5 Thln. kalten Wassers lösliches Pulver, welches aus 1 Mol. Ferrichlorid und 3 Mol. Antipyrin entsteht. Es wird bei chlorotischen und anämischen Zuständen angewendet.

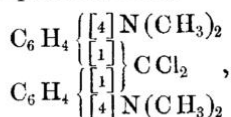
Ein dem Antipyrin homologer Körper, Tolopyrin (Schmelzp. 136 bis 137°), wird aus *p*-Tolyldiazin in analoger Weise wie Antipyrin aus Phenylhydrazin dargestellt. Sein salicylsaures Salz (Schmelzp. 101 bis 102°) kommt als Tolysal in den Handel.

Tetramethyldiamidobenzophenon¹⁾:

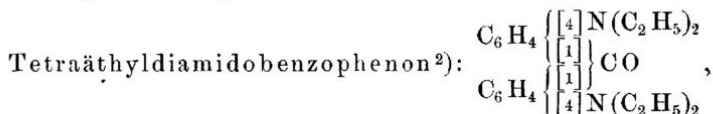
entsteht, wenn man das aus Dimethylanilin und Phosgen gebildete Chlorid der Dimethylamidbenzoesäure auf Dimethylanilin einwirken lässt.

Darstellung. Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Phosgen in Dimethylanilin ein, bis die Gewichtszunahme des letzteren so viel beträgt, dass auf 2 Mol. Dimethylanilin 1 Mol. Phosgen kommt. Der auf diese Weise erhaltene Krystallbrei, der zum grossten Theile aus dem Chlorid der Dimethylamidbenzoesäure und aus Dimethylanilin besteht, wird hierauf längere Zeit auf dem Wasserbade in einem geschlossenen Gefässe erhitzt. Nach Beendigung der Reaction löst man das erhaltene Product in Wasser, treibt das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf über und reinigt den Rückstand durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen des Filtrates mit Natronlauge.

Die Base ist leicht in Aether und heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in Blättchen, die bei 179° schmelzen. Durch Reductionsmittel wird sie in Tetramethyldiamidobenzhydrol umgewandelt. Phosphorchlorür, Phosphoroxychlorid, Phosgen und ähnliche Körper führen die Base in das nicht genügend bekannte Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid:



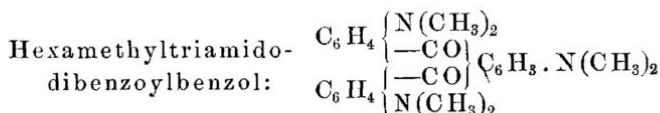
über, welches sich mit tertiären Basen in Gegenwart von Condensationsmitteln leicht zu Farbstoffen condensirt. Erhitzt man das Tetramethyldiamidobenzophenon mit Ammoniaksalzen oder den Salzen von primären Aminen in Gegenwart von Chlorzink oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln, so entstehen gelbe oder orangegelbe Farbstoffe (Auramine).



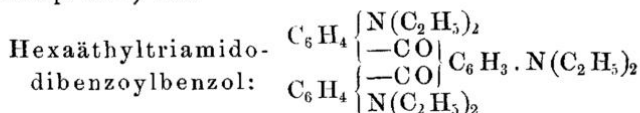
wurde von Michler und Gradmann aus Phosgen und Diäthylanilin in derselben Weise wie das entsprechende Methylderivat dargestellt.

¹⁾ W. Michler, Ber. (1876) 9, 715; W. Michler u. Ch. Dupertuis, Ber. (1876) 9, 1900. — ²⁾ Ber. (1876) 9, 1914.

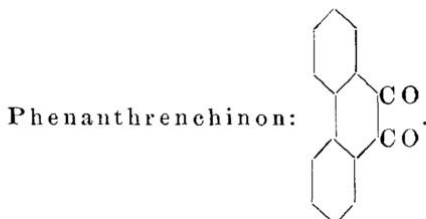
Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, die bei 95 bis 96° schmelzen. Das Verhalten der Base gegen Reductionsmittel und gegen Basen in Gegenwart von Condensationsmitteln ist dem des Tetramethyldiamidobenzophenons ganz analog.



(Schmelzp. 122°) und



(Schmelzp. 70), entstehen als Nebenproducte bei der Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons und Tetraäthylidiamidobenzophenons; beide Verbindungen sind in Salzsäure unlöslich und können auf diese Weise von den genannten Basen getrennt werden.



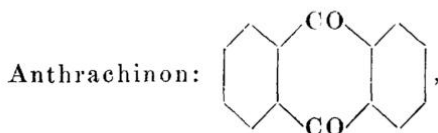
Darstellung. Ansatz: $\frac{1}{4}$ kg Phenanthren. $4\frac{1}{2}$ kg concentrirte Schwefelsäure, 3 kg Natriumbichromat, $7\frac{1}{2}$ Liter Wasser. 3 kg Natriumbichromat werden in 4 Liter heissem Wasser gelöst und hierzu $3\frac{1}{2}$ Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur gegeben, sodann 3 kg concentrirte Schwefelsäure eingerührt, wodurch die Temperatur so hoch steigt, dass, wenn man nunmehr das Phenanthren zufügt, nach einigem Umrühren die Reaction von selbst beginnt.

Man lässt die Reaction, welche ein ziemlich heftiges Aufschäumen verursacht, weitergehen, bis sie von selbst nachlässt; alsdann fügt man unter gutem Umrühren, am besten durch ein Glasrohr, welches bis auf den Boden geht, noch $1\frac{1}{2}$ kg concentrirte Schwefelsäure hinzu und kocht noch etwa eine viertel Stunde mit Dampf auf. Die Reaction ist beendet, wenn keine Gasentwicklung mehr erfolgt und die oxydirte Masse aus kleinen Körnern besteht. Man verdünnt stark mit Wasser, filtrirt, decantirt mehrmals und wäscht zum Schlusse die fein zerriebene Masse gut aus. Zur vollständigen Reinigung wird das noch viel Kohlenwasserstoff enthaltende Phenanthrenchinon in Natriumbisulfit¹⁾ gelöst, aus der Lösung entweder durch Fallen mit Soda oder durch Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure in Freiheit

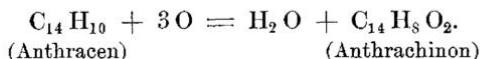
¹⁾ Anthrachinon ist in Bisulfit unlöslich und bleibt zurück.

gesetzt und aus Alkohol, Theerölen oder Eisessig krystallisirt. Die unveränderten Kohlenwasserstoffe können dem Rohphenanthrenchinon auch durch Benzol entzogen werden.

Das Phenanthrenchinon ist kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, etwas besser in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in goldglänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 200° schmelzen und über 360° fast unzersetzt destilliren. Von schwefliger Säure, Zinnchlorür oder Zinkstaub und Natronlauge wird es in Phenanthrenhydrochinon: $C_{14}H_{10}O_2$, umgewandelt. Saures schwefligsaures Natrium führt es in eine Verbindung: $C_{14}H_8 \left\{ \begin{smallmatrix} O \cdot H \\ O \cdot SO_3 \cdot Na \end{smallmatrix} \right.$ über, welche sich in Wasser leicht löst und durch Oxydationsmittel, Säuren oder Alkalien wieder unter Abscheidung von Phenanthrenchinon zerlegt wird. Das saure schwefligsaure Natrium ist daher ein sehr geeignetes Mittel, um Kohlenwasserstoffe, resp. deren Oxydationsproducte auf Phenanthrenchinon zu prüfen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Phenanthrenchinon in der Kälte fast ohne Veränderung mit schmutzig grüner Farbe aufgenommen und durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. Schwefelsäureanhydrid führt es bei 100° in eine Sulfosäure (wesentlich Disulfosäure) über. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure bildet sich das bei 257° schmelzende Mononitrophenanthrenchinon; mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein bei 294° schmelzendes Dinitrophenanthrenchinon, welches gelbe, in Alkohol und Benzol wenig lösliche Blättchen bildet, und ein anderes, nicht rein dargestelltes Isomeres, das bei der Oxydation in β -Dinitrodiphenssäure (Schmelzp. 297°) verwandelt wird.



wird durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure und Schwefelsäure dargestellt:



Darstellung¹⁾. Die Oxydation des Anthracens mit Chromsaure in Eisessig oder mit Kaliumbichromat in Eisessig ist nur bei Versuchen im Laboratorium anwendbar. Soll nach der ersteren Methode aus möglichst

¹⁾ A. Kopp, Monit. scientif. (1878) [3] 8, 1159; Chem. Ind. (1878) 1, 407; Gräbe u. Liebermann, Monit. scientif. (1879) [3] 9, 421; ausserdem Privatmittheilungen.

reinem Anthracen Anthrachinon dargestellt werden, so löst man den Kohlenwasserstoff in Eisessig auf und versetzt die Lösung allmählich mit einer wässerigen oder essigsäuren Lösung von 2 Thln. Chromsäure am Rückflusskühler. Das Gemisch wird darauf zum Kochen erhitzt, bis es eine rein grüne Farbe angenommen hat, dann wird der Eisessig zum grössten Theile abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Man filtrirt den Niederschlag nach einigen Stunden ab, wäscht ihn mit Wasser, Sodaauslösung und schliesslich mit heissem Wasser aus. Das erhaltene Anthrachinon wird schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt.

Im Grossen wird das Anthrachinon durch Oxydation des Anthracens mit Kaliumbichromat (resp. Natriumbichromat) und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das dabei angewendete Anthracen muss vorher durch Sublimation (vgl. S. 33) und Mahlen oder Durchsieben in einen Zustand feinsten Vertheilung gebracht werden, damit es von dem Oxydationsmittel gut angegriffen wird. Man oxydirt gewöhnlich Rohanthracen von 45 bis 60 Proc. Anthracengehalt, jedoch öfters auch solche, die bis 80 Proc. enthalten. Nach dem Gehalte des Rohmaterials an Anthracen und der Beschaffenheit der Begleiter desselben ist die Menge des anzuwendenden Kaliumbichromats verschieden. Da das Anthracen leichter als die anderen Bestandtheile des Rohanthracens bei der Oxydation angegriffen wird, so muss man Sorge tragen, nicht zu viel von dem Oxydationsmittel anzuwenden, sondern nur gerade die zur Ueberführung in Anthrachinon nothige Menge, damit nicht gleichzeitig die das Anthracen begleitenden Körper oxydirt und die späteren Reinigungen des Reactionsproductes durch Schwefelsäure und die Darstellung reiner Farbstoffe erschwert werden. Im Allgemeinen werden 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thle. Kaliumbichromat zur Oxydation hinreichen, es ist aber immer anzurathen, zunächst durch einen Versuch in kleinerem Maassstabe die nothige Menge des Oxydationsmittels für jede Sorte Rohanthracen vorher festzustellen. Früher wandte man eine möglichst concentrirte Lösung von Kaliumbichromat an, erhielt dabei aber das rohe Anthrachinon sehr oft in schmierigen, zusammengeballten Massen, weil das im Rohanthracen vorhandene Phenanthren unter diesen Bedingungen leicht schmilzt und die Oxydationsproducte einhüllt. Heute arbeitet man mit möglichst verdünnten Lösungen, wodurch das Anthrachinon in Gestalt eines zarten Pulvers gewonnen wird.

Im Anfange der Alizarinfabrikation machte die Reinigung des rohen Anthrachinons viele Schwierigkeiten. Das Rohproduct enthält theils unveränderte Kohlenwasserstoffe, wie das wenig angreifbare Phenanthren, und Carbazole oder Akridin, theils deren Oxydationsproducte, welche noch beträchtliche Mengen von Chrom (auch als Chromate, z. B. chromsaures Akridin) einschliessen. Man versuchte die Reinigung durch Umkrystallisiren des Rohchinons aus Benzol oder Ligroin, durch Destillation oder Sublimation zu erzielen, ohne jedoch wesentliche Erfolge zu erreichen. Von Gessert wurde sodann die unten beschriebene Reinigungsmethode mittelst concentrirter Schwefelsäure entdeckt und zuerst im Grossen mit Erfolg eingeführt. Diese Methode hat sich schnell Eingang verschafft. Sie beruht darauf, dass das Anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° B. auf 100 bis 130° nicht angegriffen wird, während die es begleitenden Kohlenwasserstoffe und Chinone in Sulfosäuren verwandelt werden und das chromsaure Akridin in schwefelsaures Akridin und Chromsäure, resp. schwefelsaures Chrom übergeht. Wird die Lösung mit Wasser zusammengebracht, so gehen fast alle anderen Substanzen bis auf das Anthrachinon in Lösung und werden beim Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser oder Alkalien entfernt. Bei

dieser Reinigungsmethode ist besonders darauf zu sehen, dass das Anthrachinon in krystallinischem Zustande und nicht als eine feine Emulsion erhalten wird, damit es gut filtrirt und ausgewaschen werden kann.

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Man bringt in einen mit Blei¹⁾ ausgeschlagenen und mit Rührwerk versehenen Holzbottich, welcher 3000 Liter und mehr fasst, 100 (bis 150) kg Kaliumdichromat und 1500 Liter Wasser und erhitzt das letztere durch einstromenden Dampf zum Kochen. Sodann werden in die heisse Lösung des Salzes 100 kg Anthracen langsam eingetragen und gut verrührt. Durch ein unten geschlossenes, am Boden mit feinen Lochern und oben mit einer trichterförmigen Erweiterung versehenes Bleirohr, welches bis in die Mitte der Flüssigkeit reicht, lässt man hierauf unter beständigem Umrühren eine verdünnte Schwefelsäure von 30° B. zufließen, welche aus 140 kg (bis 210 kg, je nach der Menge des $K_2Cr_2O_7$) Schwefelsäure von 66° B. dargestellt ist. Die einzutragende Schwefelsäure befindet sich in einem verbleiten, höher als der Kochbottich stehenden Holzfass. Man lässt die Säure durch einen Bleiheber, der am unteren Ende ein mittelst Kautschukschlauch befestigtes, in eine Spitze ausgezogenes Glasrohrchen enthält, in die trichterförmige Erweiterung des oben erwähnten Bleirohres strömen. Das Glasrohrchen wird so ausgezogen, dass der anfangs wegen der grosseren Druckhöhe raschere, dann langsamere Zufluss der Säure neun bis zehn Stunden dauert.

Während des Einfließens der Schwefelsäure darf man nicht Dampf einströmen lassen, da die in Folge der Reaction entwickelte Wärme die Flüssigkeit im Sieden erhält. Der Verbrauch des Kaliumdichromats kann durch Zusatz von Kalkmilch zu einer Probe des Gemisches festgestellt werden.

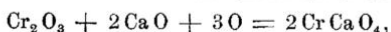
Ist die Säure ganz ausgelaufen, so kocht man noch kurze Zeit, lässt dann etwas erkalten und befreit das Rohchinon durch Filtriren oder Ausschleudern und Auswaschen von den Chromalaun enthaltenden Mutterlauge. Letztere werden, wie unten angegeben, wieder auf Chromat verarbeitet. Der Rückstand wird getrocknet und bildet ein röthlich gelbes Pulver, welches ca. 115 bis 120 kg wiegt. Es wird zur weiteren Reinigung in 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure von 66° B., welche in einem gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel auf 80° erhitzt ist, eingetragen und allmählich unter Umrühren so lange bis auf ca. 110° erwärmt, bis alles Anthrachinon in Lösung gegangen ist und auf Zusatz von Wasser zu einer kleinen Probe ein rein weisser Niederschlag ausfällt. Hierauf wird der Inhalt des eisernen Kessels in Bleiwannen entleert und an einem feuchten Orte erkalten gelassen, wobei sich ein Theil des Anthrachinons krystallinisch ausscheidet. Man versetzt dann die Masse mit der 20fachen Menge Wasser und erhitzt zum Kochen. Das Anthrachinon wird auf diese Weise in einer Form erhalten, welche das Filtriren durch eine Filterpresse sehr erleichtert. Die beim Filtriren ablaufende Schwefelsäure soll nur braun gefärbt und klar sein; ist sie dagegen schwarz und trübe, so folgt daraus, dass die vorangegangene Oxydation zu weit getrieben worden war. In diesem Falle ist auch das erhaltene Anthrachinon etwas schwärzlich gefärbt. Das auf diese Weise erhaltene Rohchinon bildet bei richtig geleitetem Verfahren ein schwach grau oder gelblichgrün gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches nach dem Trocknen ca. 60 kg

¹⁾ E. Schaal (Gewerbeblatt aus Württemberg 23, 137) empfiehlt für diesen und ähnliche Zwecke holzerne Bottiche, welche man nach dem Trocknen mit einer Lösung von Paraffin in 6 Thln. Ligroin oder Schwefelkohlenstoff imprägnirt und ausserdem mit Leinölfirnis austreicht.

wiegt. Es enthält gegen 90 Proc. Anthrachinon. Durch Kochen mit Soda-lösung kann es noch weiter bis zu 93 bis 96 Proc. gereinigt werden. Man kann es schliesslich noch der Sublimation unterwerfen und erhält ein Anthrachinon von 98 Proc. Gewöhnlich werden aus 100 Thln. Anthracen von 60 Proc. 50 bis 55 Thle. Anthrachinon gewonnen.

Regeneration der Chromsäure. Die bei der Oxydation des Anthracens mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhaltenen Chromlaugen werden nur ausnahmsweise auf Chromalaun verarbeitet, vielmehr in den meisten Fällen wieder in Chromsäure umgewandelt.

Gewöhnlich wird aus den Laugen mit Kalk zuerst die freie Schwefelsäure, dann nach dem Entfernen des schwefelsauren Kalkes das Chromoxyd ausgefällt, das Gemenge von Kalk, Gyps und Chromoxyd abfiltrirt, getrocknet und in Oefen gerostet. Hierbei entsteht chromsaurer Kalk:



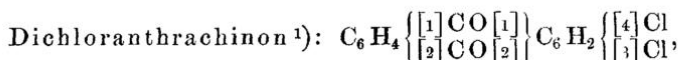
welcher mit Potasche in Kaliumchromat (resp. mit Soda in Natriumchromat) und kohlen sauren Kalk übergeht.

Eigenschaften. Das Anthrachinon ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Benzol. Von kochendem Benzol oder Eisessig wird es besser aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in langen, gelben, bei 277° schmelzenden Nadeln. Es beginnt schon unter seinem Schmelzpunkte in Nadeln zu sublimiren, bei höherer Temperatur (zwischen 360 und 440°) destillirt es unzersetzt über. Durch Oxydationsmittel wird es nicht angegriffen. Jodwasserstoffsäure bei 150° oder glühender Zinkstaub verwandeln es in Anthracen. Erwärmt man Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub, so entsteht eine rothe Lösung von Oxanthranol¹⁾: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CO} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_4$, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure bei Gegenwart von Luft wieder Anthrachinon abgeschieden wird. (Sehr charakteristische, mit den kleinsten Mengen ausführbare Reaction auf Anthrachinon.) Von gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure wird das Anthrachinon gelöst und kann damit, ohne Veränderung zu erleiden, bis auf 130° erhitzt werden; bei höherer Temperatur (180 bis 200°) entsteht ein Gemenge von zwei Anthrachinondisulfosäuren. Rauchende Schwefelsäure erzeugt schon bei niederer Temperatur eine Monosulfosäure, welche das Ausgangsmaterial für das Alizarin bildet. Brom wirkt in der Kälte nicht ein, bei 160° verwandelt es das Anthrachinon in Dibromanthrachinon. Beim Schmelzen von Anthrachinon bei sehr hoher Temperatur mit Aetzkali entsteht Benzoësäure²⁾.

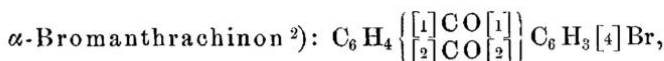
¹⁾ Gräbe u. Liebermann, Ann. (1871) 160, 127; vergl. C. Liebermann, Ber. (1880) 13, 1596; (1881) 14, 452, 455, 462; Ann. (1882) 212, 65. —

²⁾ Gräbe u. Liebermann, Ann. (1871) 160, 130; vergl. Wartha, Ber. (1870) 3, 545.

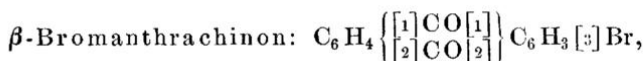
Prüfung. Das Anthrachinon bildet gewöhnlich kein Handelsproduct, da es von den Alizarinfabriken selbst dargestellt wird. Es kann nach der Luck'schen Methode der Anthracenbestimmung auf seine Reinheit geprüft werden, ferner durch Schmelzpunkt und Erhitzen, wobei es vollkommen flüchtig sein muss.



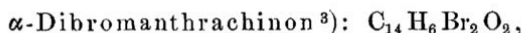
entsteht bei der Oxydation von Tetrachloranthracen und bildet gelbe, bei 205° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Von heissem Benzol wird es etwas besser aufgenommen. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es in Alizarin über.



wird bei der Oxydation von Tribromanthracen erhalten. Es ist wenig in Alkohol, reichlich in heissem Benzol löslich und krystallisirt in hellgelben, bei 187° schmelzenden Nadeln. Durch schmelzendes Kali wird es zuerst in Oxyanthrachinon, dann bei weiterer Einwirkung in Alizarin umgewandelt.



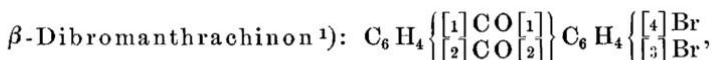
entsteht nach v. Pechmann durch Erhitzen von *o*-Brombenzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure auf 180°. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es in Erythrooxyanthrachinon über.



wird durch Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 1½ bis 2 Thln. Brom und etwas Jod auf 160° erhalten und bildet bei 145° (nach Diehl bei 236,5°) schmelzende Krystalle, welche fast ohne Zersetzung sieden und in heissem Alkohol und heissem Eisessig leicht löslich sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Alizarin und Anthrapurpurin über; daneben bilden sich wahrscheinlich Spuren von Flavopurpurin. Wird das α -Dibromanthrachinon mit 1 Mol. Brom und Jod längere Zeit auf 250° erhitzt, so entsteht ein bei 186° schmelzendes Tribromanthrachinon, welches beim Erhitzen mit Aetznatron und

¹⁾ Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870), Suppl. 7, 290; Hammer-schlag, Ber. (1886) 19, 1109. — ²⁾ Ann. (1870), Suppl. 7, 290; (1871) 160, 141; Ber. (1882) 15, 2918. — ³⁾ Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870), Suppl. 7, 288; Perkin, Ber. (1880) 13, 1993; Journ. chem. soc. (1880) 1, 554, Diehl, Ber. (1878) 11, 181.

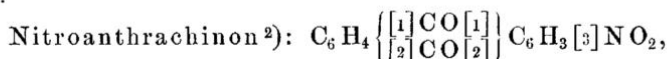
wenig Wasser auf 200° in Purpurin übergeht, beim Schmelzen mit Aetzkali der Hauptsache nach Oxypurpurin liefert.



entsteht durch Oxydation von Tetrabromanthracen.

Darstellung. Man erwärmt 1 Thl. Tetrabromanthracen mit 2 Thln. Kaliumdichromat und 5 bis 6 Thln. farbloser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaction sehr heftig, es entweicht Brom in grosser Menge, und die Flüssigkeit schäumt zuweilen sehr stark. Sowie die Entwicklung der Bromdämpfe aufgehört hat, ist die Einwirkung vollendet. Man verdünnt alsdann mit Wasser, sammelt die hellgelb gewordene Masse auf einem Filter, wäscht dieselbe aus, trocknet und krystallisirt sie aus Benzol um. Die Oxydation gelingt auch gut mit Eisessig und Chromsäure.

Das Dibromanthrachinon ist wenig in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform löslich und krystallisirt in hellgelben, bei 174 bis 175° schmelzenden Nadeln. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es bei 200° in Alizarin über.



entsteht beim Behandeln von Anthrachinon in der Hitze mit 10 bis 12 Thln. starker Salpetersäure oder besser durch Auflösen von Dibromanthracen unter Abkühlung in rauchender Salpetersäure und Eingiessen in Wasser. Es ist wenig in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in gelben, bei 230° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung geht es in ein bei 256° schmelzendes Amidoanthrachinon³⁾ über. Wird es mit Alkali geschmolzen, so entstehen reichliche Mengen von Alizarin.

α -Dinitroanthrachinon, Isodinitroanthrachinon⁴⁾: $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$, wird durch Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 16 Thln. einer Mischung gebildet, welche aus gleichen Raumtheilen concentrirter Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) und Schwefelsäure (66°) besteht. Es ist wenig in Alkohol, Aether und Benzol, besser in Chloroform löslich und wird daraus in kleinen, gelben Krystallen erhalten, die beim Erhitzen gegen 252° zusammenbacken und bei höherer Temperatur sublimiren. Bei der Reduction geht es in α -Diamidoanthrachinon über, welches bei 236° schmilzt und in rothen Nadeln sublimirt.

¹⁾ Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870), Suppl. 7, 288; Perkin, Ber. (1880) 13, 1993. — ²⁾ Böttger u. Petersen, Ann. (1878) 166, 147; Claus u. Hertel, Ber. (1881) 14, 978. — ³⁾ Vergl. Ann. (1882) 212, 62. — ⁴⁾ Böttger u. Petersen, Ann. (1871) 160, 145; (1873) 166, 154; Gräbe u. Liebermann, Ber. (1870) 3, 905.

β -Dinitroanthrachinon¹⁾: $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$,

wurde beim Kochen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt aus Steinkohlentheeröl in langen, gelben Nadeln oder Blättchen und liefert mit Anthracen, Reten und anderen Kohlenwasserstoffen gefärbte Verbindungen. Fritzsche²⁾ bezeichnete den Körper aus letzterem Grunde als Reactif.

Amidoanthrachinon (resp. Diamidoanthrachinon)

wird nach dem D. R.-P. Nr. 6526 von Przibram u. Co. durch Erhitzen von Nitroanthrachinon (resp. Dinitroanthrachinon) mit Ammoniak und Zinkstaub und nachheriges Behandeln mit Luft erhalten. Es entsteht auch durch Erhitzen mit 3 Thln. Salmiakgeist allein unter einem Drucke von 3 bis 4 Atm. Durch Erhitzen der Nitro- oder Amidoanthrachinone mit 5 Thln. Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydrid auf 100° entstehen rothe, violette oder blaue Farbstoffe, je nachdem man Zinn-, Thonerde- oder Chrombeize anwendet.

Anthrachinonsulfosäuren.

Caro, Gräbe und Liebermann³⁾ und gleichzeitig W. H. Perkin⁴⁾ erhielten im Jahre 1869 durch Einwirkung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf Anthrachinon bei höherer Temperatur Anthrachinonsulfosäuren, aus welchen durch Erhitzen mit kaustischen Alkalien Alizarin entsteht. Gräbe und Liebermann⁵⁾ gaben darauf an, dass bei jener Reaction ein Gemenge von Anthrachinonmonosulfosäure und Anthrachinondisulfosäure gebildet wird, von denen je nach den Bedingungen mehr von der einen oder anderen auftritt. Erhitzt man 1 Thl. Anthrachinon mit 2 bis 3 Thln. Schwefelsäure auf 250 bis 260°, so entsteht überwiegend Monosulfosäure. Wendet man auf 1 Thl. Anthrachinon 4 bis 5 Thle. Schwefelsäure an und erhitzt man so lange auf 270 bis 280°, bis auf Zusatz von Wasser kein Anthrachinon mehr ausfällt, so wird Disulfosäure erzeugt. In beiden Fällen erstarrt nach vollendeter Einwirkung das Gemisch beim Erkalten, da die entstandenen Sulfosäuren in Schwefelsäure wenig löslich sind. Caro⁶⁾ fand dann, dass die aus Anthrachinon und Schwefelsäure gebildete Disulfosäure kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei isomeren Substanzen besteht, welche später als α -Disulfosäure und β -Disulfosäure unterschieden wurden.

¹⁾ Fritzsche, Journ. pr. Chem. (1869) 106, 287; Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870), Supp. 7, 288. — ²⁾ Journ. pr. Chem. (1867) 101, 338. — ³⁾ Engl. Patent vom 25. Juni 1869; Ber. (1870) 3, 359. — ⁴⁾ Engl. Patent vom 26. Juni 1869. — ⁵⁾ Ann. (1871) 160, 130. — ⁶⁾ Ber. (1876) 9, 681.

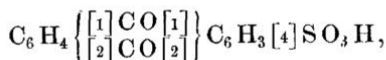
Schon im Anfange der Darstellung des künstlichen Alizarins, im Jahre 1871, machte man die Beobachtung, dass das Alizarin selbst (Dioxyanthrachinon, Alizarin mit Blaustich) nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure erhalten werden kann, während das Gemenge der Anthrachinondisulfosäuren kein Alizarin, sondern zwei Purpurine (Trioxyanthrachinone, Alizarin mit Gelbstich) liefert. Da es nun wesentlich darauf ankam, die Anthrachinonmonosulfosäure auf rationelle Weise darzustellen, so begann man an Stelle der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure die Anhydrid enthaltende Nordhäuser Schwefelsäure anzuwenden und diese bei niedriger Temperatur auf Anthrachinon einwirken zu lassen. Es gelang jedoch auch nach dieser Methode nicht, die Monosulfosäure direct rein zu erhalten, sondern man war genöthigt, dieselbe aus dem Gemenge der Säuren abzuscheiden. Wurde das letztere mit Kalk neutralisirt, die Kalksalze in die Natriumsalze verwandelt und letztere eingedampft, so schieden sich zunächst weisse Krusten von anthrachinonmonosulfosaurem Natrium ab, welche beim Schmelzen mit Alkali ein Alizarin mit Blaustich lieferten. Man war jedoch immer noch gezwungen, das Anthrachinon mit der etwa 10 Proc. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure ziemlich hoch, bis gegen 270° , zu erhitzen. Dabei entstanden jedoch Nebenproducte, welche die Ausbeute an den Sulfosäuren beeinträchtigten. Unter Anderem bemerkte im Jahre 1873 J. J. Koch, dass unter diesen Umständen in den von den Sulfurirkesseln abgehenden Röhren sich grössere Mengen von Phtalsäureanhydrid ansetzten, welche nur von einer tiefeingreifenden Zersetzung des Anthrachinons herrühren konnten. Da nun die Anwendung einer niederen Temperatur nicht zum Ziel führte, weil ein erheblicher Theil des Anthrachinons unverändert blieb, so stellte Koch zunächst Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon an. Er fand dabei, dass 2 Mol. Anhydrid 1 Mol. Anthrachinon bereits bei ca. 100° in die Disulfosäuren überführen, und dass dabei keine Phtalsäure auftritt. Disulfosäuren treten auch schon bei der Anwendung von 1 Mol. Anhydrid auf 1 Mol. Anthrachinon auf, während die Anthrachinonmonosulfosäure nur bei einem grossen Ueberschuss von Anthrachinon gebildet wird. Da die Arbeit mit Schwefelsäureanhydrid im Grossen aber auf Schwierigkeiten stiess, so suchte Koch seinen Zweck dadurch zu erreichen, dass er sich durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid in Nordhäuser Säure eine Schwefelsäure von circa 40 Proc. Anhydridgehalt bereitete und dabei im Auge behielt, nur das in dieser Säure vorhandene Anhydrid (SO_3) zur Sulfurirung des Anthrachinons zu verwenden. In der That gelang es ihm, auf diese Weise das Problem zu lösen.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann man nun leicht nach Belieben entweder hauptsächlich Anthrachinonmonosulfosäure oder Anthrachinondisulfosäuren hervorbringen. Erhitzt man 1 Thl. 95 proc. Anthrachinon mit 1 Thl. 45 proc. Oleum so lange auf ca. 160 bis 170°, dass noch 20 bis 25 Proc. Anthrachinon unverändert bleiben, so sind 50 Proc. des verbrauchten Anthrachinons in Monosulfosäure, 25 Proc. in das Gemenge der Disulfosäuren übergegangen. Wendet man hingegen 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure an und erwärmt so lange, bis alles Anthrachinon verschwunden ist, so haben sich nur die Disulfosäuren gebildet.

Abweichend ist von den genannten Methoden das von Perkin im Grossen durchgeführte Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren. Nach demselben wird Dichloranthracen mit Schwefelsäure erhitzt. Hierbei werden zuerst Dichloranthracendisulfosäuren, dann bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure Anthrachinondisulfosäuren gebildet. Es wird dabei also keine Anthrachinonmonosulfosäure und demnach bei der später erfolgenden Schmelze mit Alkali unter normalen Verhältnissen kein Alizarin erhalten.

Gräbe, Liebermann und Caro haben ausserdem noch ein Verfahren angegeben, nach welchem Anthrachinonsulfosäuren entstehen. Zu diesem Behuf wird Anthracen in Sulfosäuren verwandelt, welche letzteren mit Oxydationsmitteln behandelt werden. Die Methode ist in der Technik jedoch nie zur Ausführung gekommen, weil zu derselben ein vollständig reines Anthracen angewendet werden müsste, da die Begleiter des Anthracens auch Sulfosäuren liefern und letztere keine oder unbrauchbare Farbstoffe geben. Ausserdem entstehen nach dieser Methode nicht den beiden Purpurinen entsprechende (α - und β -) Sulfosäuren, sondern die als χ - und ρ -Sulfosäuren bezeichneten Substanzen.

Anthrachinonmonosulfosäure¹⁾):



wird bei Einwirkung von gewöhnlicher, concentrirter oder besser von starker, rauchender Schwefelsäure auf Anthrachinon erhalten.

Darstellung. 100 kg Anthrachinon und 100 kg vorher geschmolzene, 45 bis 50 Proc Anhydrid enthaltende Säure werden in einen gusseisernen,

¹⁾ Ann. (1871) 160, 132; Ber. (1879) 12, 189, 589; Chem. Ind. (1878) 1, 408; Monit. scientif. (1878) [3] 8, 1159; (1879) [3] 9, 422; Wurtz, Dictionnaire de chimie, Supp. 99.

emailirten Kessel gebracht und unter Umrühren eine Stunde im Oelbade oder durch Gas allmählich auf 160° erhitzt. Man lässt dann das Reactionsproduct in kochendes Wasser langsam einfließen, kocht noch einige Zeit und filtrirt das unveränderte Anthrachinon (20 bis 25 Proc.) mit einer Filterpresse ab. Dasselbe wird ausgewaschen und getrocknet und dient zu einer neuen Operation. Das Filtrat wird darauf mit Natronlauge neutralisirt und erkalten gelassen, wobei sich die grösste Menge des anthrachinonmonosulfosauren Natriums in Form weisser, silberglänzender Blättchen (Silbersalz) abscheidet. Aus den Mutterlaugen kann durch Eindampfen noch mehr erhalten werden. Durch Umkrystallisiren wird das Salz vollständig rein dargestellt. Bei weiterer Concentration der Mutterlauge bis auf 30° B. scheidet sich der grösste Theil des Glaubersalzes ab. Wird das Filtrat davon zur Trockne abgedampft, so erhält man neben Glaubersalz die Natriumsalze der Anthrachinondisulfosäuren, welche durch Schmelzen mit Alkali in Alizarin mit Gelbstich umgewandelt werden.

Die freie Säure wird aus ihren Blei- oder Barytsalzen durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhalten. Sie scheidet sich bei genügender Concentration der Lösung in feinen, gelben Blättchen ab. In Wasser ist sie leicht löslich und wird auch leicht von Alkohol, jedoch nicht von Aether aufgenommen. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird sie auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure ausgefällt. Beim Schmelzen mit Aetznatron oder Aetzkali geht sie zuerst in *m*-Oxyanthrachinon und dann in Alizarin über. Wird die Anthrachinonmonosulfosäure mit Ammoniak erhitzt, so entsteht ein Amidoanthrachinon¹⁾ (Schmelzp. 302°), welches bei der Reduction Amidoanthracen²⁾ liefert.

Die Salze der Anthrachinonmonosulfosäure sind in Wasser ziemlich schwierig löslich. Das Natriumsalz: $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, silberglänzenden Blättchen (Silbersalz). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 5,59 Thle., bei 100° 18,88 Thle. des Salzes. Das Calciumsalz: $(C_{14}H_7 \cdot SO_3 \cdot O_2)_2Ca + 2H_2O$, und das Baryumsalz: $(C_{14}H_7 \cdot SO_3 \cdot O_2)_2Ba + H_2O$, sind in Wasser sehr wenig löslich. Ebenso verhält sich das Bleisalz, welches mit 1 Mol. H_2O krystallisirt.

Anthrachinondisulfosäuren³⁾: $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$.

Beim Erhitzen von Anthrachinon mit 2 bis 3 Thln. gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure auf eine höhere Temperatur entsteht ein Gemenge von zwei Anthrachinondisulfosäuren, welche durch Darstellung und Krystallisation ihrer Natriumsalze getrennt werden können. Von diesen scheidet sich das Salz der α -Säure

¹⁾ v. Perger, Ber. (1879) 12, 1566. — ²⁾ Römer, Ber. (1882) 15, 224; Liebermann u. Bollert, Ber. (1882) 15, 229; Ann. (1882) 212, 56. —

³⁾ Gräbe und Liebermann, Ann. (1871) 160, 134; Auerbach, Das Anthracen, S. 92; Perkin, Ann. (1871) 158, 323; Liebermann u. Dehnst, Ber. (1879) 12, 1288; E. Schunck u. Römer, Ber. (1876) 9, 678.

zuerst aus, während das leicht lösliche Salz der β -Säure in den Mutterlaugen bleibt. Die α -Anthrachinondisulfosäure wird vorwiegend erhalten, wenn man bei dem Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure eine hohe Temperatur anwendet; bei niedriger Temperatur bildet sich besonders β -Anthrachinondisulfosäure. Die beiden Verbindungen werden auch gewonnen, wenn man Dichloranthracen mit Schwefelsäure erhitzt. Im Grossen werden beide Methoden (s. u.) ausgeführt.

Zwei andere Anthrachinondisulfosäuren entstehen bei der Oxydation der beiden Anthracendisulfosäuren mit Salpetersäure, und zwar geht die α -Anthracendisulfosäure, welche Chrysazin liefert, in χ -Anthrachinondisulfosäure über. Die isomere, Anthrarufin bildende β -Säure wird in ϱ -Anthrachinondisulfosäure verwandelt.

Darstellung von α - und β -Anthrachinondisulfosäuren.
1. Aus Anthrachinon. a) Mit Schwefelsäure. Man erhitzt in ganz derselben Weise, wie es bei der Darstellung der Monosulfosäure des Anthrachinons angegeben ist, 100 kg Anthrachinon mit 200 bis 300 kg rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 170° so lange, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Wasser lost und kein Anthrachinon mehr absetzt. Dann wird noch eine Stunde weiter erhitzt, um alle Monosulfosäure in Disulfosäure umzuwandeln, das Product in Wasser gegossen, mit Aetznatron neutralisirt und die Lösung abgedampft. b) Mit Schwefelsäure und Natriumpyrosulfat. 10 kg Anthrachinon werden mit 12 kg Natriumdisulfat und 40 kg englischer Schwefelsäure von 66° B. unter Druck fünf bis sechs Stunden auf 260 bis 270° erhitzt. Beim Auflosen und Filtriren bleibt das Natronsalz der Sulfosäure zurück [Girard ¹⁾].

2. Aus Dichloranthracen ²⁾. Man erhitzt 175 kg Schwefelsäure auf 140 bis 160° und tragt allmählich 35 kg Dichloranthracen ein. Dabei tritt starkes Aufbrausen ein, und Salzsäure und schweflige Säure entweichen. Sobald alles Dichloranthracen eingetragen ist, steigert man die Temperatur bis auf 260° und erhält sie so lange, bis eine mit Glasstab herausgenommene Probe sich in Wasser klar und ohne Fluorescenz lost. Hierauf wird das Feuer entfernt, und man lässt das Reactionsproduct bis zum nächsten Morgen abkühlen. Bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht gleichzeitig etwas Anthrachinon und daraus Anthrachinonmonosulfosäure. Rauchende Schwefelsäure erzeugt nur die Disulfosäuren. Das erhaltene braune, der Melasse ähnliche Product wird sodann in grossen hölzernen Trogen mit Wasser verdünnt, durch Dampf zum Kochen erhitzt und mit Kalkbrei unter Umrühren versetzt, bis die Lösung neutral reagirt. Ist letzteres der Fall, so lässt man die Lösung und den Niederschlag von Gyps in eine Reihe unter dem Lösungstroge stehender Filter fliessen. Diese Filter sind flache, viereckige Kasten von Holz, deren Boden gitterartig von Ziegelsteinen bedeckt ist, über welchen sich zunächst eine drei Zoll hohe Schicht kleiner Kieselsteine, dann eine drei Zoll hohe Schicht ausgewaschenen Sandes und schliesslich ein mit Holzrahmen festgehaltenes grobes Segeltuch befindet.

¹⁾ Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 948. — ²⁾ Journ. of the society of arts (1879) 27, 589.

Die von der Ziegelsteinschicht gebildeten Canale stehen durch Rohren im Boden der Filterkästen mit zwei grossen, tiefer und seitlich liegenden Cylindern von Eisenblech in Verbindung. Letztere können durch eine Luftpumpe luftleer gemacht werden, wodurch das Filtriren der Kalksalze sehr beschleunigt wird. Man arbeitet nun so, dass der eine Cylinder die concentrirten Laugen, der andere die Waschwasser aufnimmt. Zum vollständigen Ausziehen der Kalksalze der Sulfosäuren ist erforderlich, den beim ersten Filtriren bleibenden Rückstand vom Filter zu nehmen, nochmals auszukochen und zu filtriren. Schliesslich wird das Filtrat mit directem Feuer oder durch Dampf so weit concentrirt, dass die Lösung 15 Proc. Kalksalze enthält, und mit der genügenden Menge krystallisirter Soda versetzt. Der kohlen saure Kalk scheidet sich rasch ab, man hebt die Lösung mit einem Heber ab und dampft sie so weit ein, bis sie 30 Proc. Natronsalz enthält. Das so erhaltene Product wird direct auf Alizarin für Gelbstich verarbeitet. Es enthält wesentlich die dem Anthrapurpurin entsprechende β -Anthrachinondisulfosaure, ausserdem geringere Mengen von α -Säure, deren Salz sich mit etwas β -Salz nach einiger Zeit aus der Lauge abscheidet. Auch geringere Mengen von Monosulfosalz finden sich darin, welche jedoch in den Mutterlaugen gelöst bleiben. b) Die Ueberführung des Dichloranthracens in Anthrachinondisulfosauren kann nach Perkin auch derart geschehen, dass man ersteres zunächst mit 4 bis 5 Thln. concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf 130 bis 140° erhitzt und so in Dichloranthracendisulfosauren umwandelt. Letztere werden dann in 3 bis 4 Thln. Wasser gelöst und so lange mit überschüssigem Braunstein gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr fluorescirt. Dann wird Kalkmilch zugegeben und das Reactionsproduct wie nach a) weiter verarbeitet.

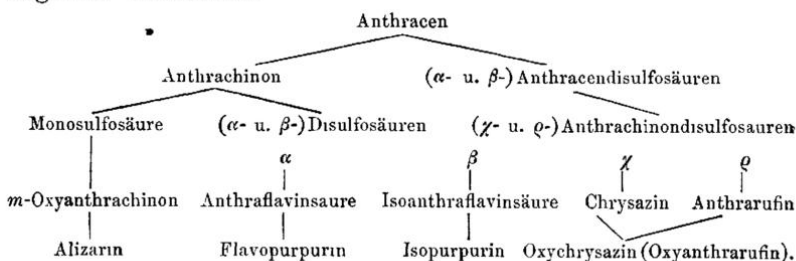
Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze.

Von den freien Säuren sind die α - und β -Verbindung bekannt. Beide sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Die α -Säure bildet eine goldgelbe, krystallinische Masse, die isomere β -Säure krystallisirt in schönen, goldgelben Blättchen. Die Salze beider Säuren haben die Eigenschaft, 1 Mol. Krystallwasser hartnäckig zurückzuhalten und dasselbe erst beim Erhitzen auf ca. 150° zu verlieren. Die Salze der α -Säure sind schwer in Wasser löslich und krystallisiren schlecht. Dagegen sind die entsprechenden Verbindungen der β -Säure leicht löslich und zeichnen sich durch ein grosses Krystallisationsvermögen aus. Von der χ - und ϱ -Säure sind nur die Natriumverbindungen bekannt. Der Krystallwassergehalt der bis jetzt untersuchten Salze ergibt sich aus folgender Tabelle:

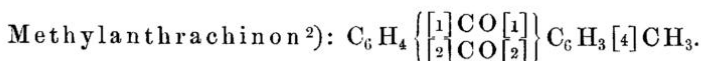
	α	β	χ	ϱ
Natriumsalz	7 Mol.	4 Mol.	4 Mol.	5 Mol.
Baryumsalz	1 „	2 „	—	—
Bleisalz	1 „	1 „	—	—

Beim Schmelzen mit Alkali verhalten sich die vier Anthrachinondisulfosäuren ganz analog der Anthrachinonmonosulfosäure. Ebenso wie die letztere zuerst in Oxyanthrachinon und dann unter Aufnahme von Sauerstoff in ein Dioxyanthrachinon (Alizarin) übergeht, liefert jede der vier Disulfosäuren zunächst ein Dioxyanthrachinon, aus welchem dann durch Aufnahme von Sauerstoff ein Trioxyanthrachinon gebildet wird.

Der Zusammenhang der genannten Substanzen ergibt sich aus folgender Uebersicht:



Beim Verschmelzen der χ - und ρ -Disulfosäure mit Aetzkali während längerer Zeit bei einem unter der Bildungstemperatur des Oxychrysazins liegenden Wärmegrade bilden sich Salicylsäure und *m*-Oxybenzoësäure¹⁾. Hieraus ergibt sich die Constitution des Anthrarufins und demgemäss auch die der ρ -Disulfosäure.



Das Methylantrachinon entsteht nach O. Fischer bei der Oxydation von Methylantracen in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure. Es kann auch durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure erhalten werden; im letzteren Falle bildet sich daneben aber stets Anthrachinon und Anthrachinoncarbonsäure.

Es ist ziemlich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in kleinen, gelben, bei 163° (nach Wachendorff und Zincke bei 177 bis 179°) schmelzenden Nadeln. Durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure geht es in Anthrachinoncarbonsäure über. Mit Zinkstaub und Natronlauge zeigt es die Anthrachinonreaction. Wird es in Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt, so entsteht ein Bromproduct, aus welchem beim Schmelzen mit Kali das dem Alizarin sehr ähnliche Methylalizarin gebildet wird.

¹⁾ Ber. (1879) 12, 1290. — ²⁾ Ber. (1875) 8, 675; (1882) 15, 1820; (1883) 16, 695, 2609.