

cyan, diesen so wenig reactionsfähigen Körper mit alkoholischer Kalilauge und Ammoniak behandelte, wodurch es augenscheinlich angegriffen wurde.

Mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigte ich mich gegenwärtig und werde die Resultate demnächst übersenden, indem ich mir zugleich das ausführliche Studium, so wie die Folgerungen aus diesen meinen Arbeiten vorbehalte.

Pest, Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than.

60. C. Liebermann und C. Chojnacki Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure.

(Vorgetr. von Hrn. Liebermann.)

Gelegentlich einer Untersuchung „über einige Bestandtheile des Opium“ machte vor längerer Zeit Anderson auf eine Farbenreaktion aufmerksam, welche beim Erhitzen von Opiansäure mit concentrirter Schwefelsäure eintritt, und welche, wie sich derselbe Autor 1856 ausdrückt, einen wahren Farbstoff liefert, der mit Eisen- und Thonerdebeizen alle Farben giebt, die man bei Anwendung von Krapp erhält. Obwohl Anderson, soviel bekannt geworden, keine weiteren Versuche zur Aufklärung des Farbstoffs anstellte, liess ihn doch die nahe Beziehung, welche zwischen der damals gebräuchlichen Formel des Alizarins $C_{10}H_6O_3$ und der der gut untersuchten Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ zu bestehen schien, vermuthen, dass in der genannten Reaktion unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus der Opiansäure Alizarin gebildet würde.

Matthiessen und Foster wiesen Methoxylgruppen in der Opiansäure nach; die scheinbare Beziehung der erwähnten Formeln wurde dadurch viel unwahrscheinlicher, und es ist möglich, dass aus diesem Grunde Anderson die vorbehaltene Untersuchung des Farbstoffs nicht wieder aufgenommen hat. Die Reaktion selbst gerieth ziemlich in Vergessenheit. Erst Jaffé's Untersuchung der Rufigallussäure, wonach dieser Farbstoff durch Condensation zweier Gallussäuremoleküle entsteht und sich vom Anthracen ableitet, schien uns einiges Licht auch auf die in Frage stehende Reaktion zu werfen. Matthiessen und Foster hatten nämlich die Bildung einer Säure $C_7H_6O_4$, der Hypogallussäure, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff oder Salzsäure auf Opiansäure beobachtet; wenn diese Reaktion auch bei Einwirkung der Schwefelsäure zunächst eintrat, so konnte die entstandene Säure bei einer Behandlung, welche der bei Darstellung von Rufigallussäure aus Gallussäure befolgten völlig gleicht, sich zu einem Anthracenfarbstoff $C_{14}H_8O_6$ ($= (C_7H_6O_4)_2 - 2H_2O$) zusammenlagern.

In der Absicht eine Reihe schon bekannter Reaktionen zu studiren, in welchen unserer Meinung nach Anthracenabkömmlinge aus Ver-

bindungen der Benzolgruppe sich bilden, haben wir zunächst die Untersuchung des Farbstoffs aus der Opiansäure begonnen; wir theilen schon jetzt die ersten Anfänge derselben mit, um uns gegenüber den in England im Gange befindlichen Arbeiten über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkaloide (u. A. auf Narcotin*) die Fortsetzung unsrer voraussichtlich langwierigen Untersuchung zu sichern.

Zur Darstellung des Farbstoffs aus Opiansäure wird diese mit ihrem 30fachen Gewicht conc. Schwefelsäure im Sandbade bis auf 180° erhitzt, wobei die Flüssigkeit violettroth wird. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, lässt sie den unreinen Farbstoff als schwarze Flocken fallen. Durch mehrmaliges Lösen des abfiltrirten Niederschlags in Natronlauge, Filtriren und Fällen mit Säure erhält man ihn von gelbbrauner Farbe. Man löst mit Aether und erhält aus diesem den Farbstoff in gelbrothen Krusten, die man durch nochmalige Wiederholung des ganzen Verfahrens reinigt.

Bei der Destillation mit Zinkstaub gab dieser Farbstoff ein farbloses Sublimat, welches bisher nicht analysirt wurde, aber alle Reaktionen des Anthracens: die charakteristische Art des Sublimirens, die langen rothen Nadeln der Pikrinsäureverbindung, den Schmelzpunkt — in ausgezeichneter Weise zeigte.

Der Farbstoff löst sich in Kali mit der Farbe des Purpurins; von diesem wie vom Alizarin unterscheidet er sich durch die violettrothe Farbe seiner Lösung in conc. Schwefelsäure, welche dagegen der der Rufigallussäure vollständig gleicht. Doch löst sich diese mit blauer Farbe in Kali und fällt an der Luft sehr schnell wieder aus dieser Lösung aus, was der neue Farbstoff nicht thut.

Mit Blei- und Barytlösungen erhält man farbige Niederschläge; die Beizen werden mit Farben angefärbt, welche sich mehr den durch Rufigallussäure als durch Alizarin erzeugten nähern.

Bei der Sublimation verkohlt der grösste Theil des Farbstoffs, und man erhält nur wenig orangefarbene Flocken. Wir waren daher genöthigt, ihn im unsublimirten Zustande zu analysiren. Zwei Produkte getrennter Darstellung ergaben:

	(I. bei 125° , II. bei 140° getrocknet)		berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_8O_6$
C	62,2	62,6	61,7
H	4,1	3,8	3,0

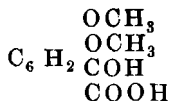
Wir glauben daher, dass dem Farbstoff eine andre Zusammensetzung als $C_{14}H_8O_6$ zukommt, müssen jedoch die Entscheidung über unsere Ansicht der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Aus Hypogallussäure haben wir durch Einwirkung der Schwefel-

*) Diese Berichte III. 128.

säure bisher keinen Farbstoff erhalten können. Dieselbe wird bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung von der Schwefelsäure zerstört.

Neben der Erforschung des Farbstoffs haben wir uns mit der Aufklärung der Constitution der Opiansäure beschäftigt. Dieser kommt nach den zahlreichen Arbeiten verschiedener Chemiker die Formel



zu. Wir haben gefunden, dass dieselbe beim Erhitzen mit Natronkalk ein schwer flüchtiges Oel liefert, das vollständig den Geruch des Methyläthers des Brenzkatechins besitzt. Im Rohr auf 200° mit ganz verdünnter Salzsäure erhitzt, liefert die Opiansäure unter Kohlen säureentwicklung mehrere gut krystallisirte einfachere Säuren.

Von den Reaktionen, welche auf die Bildung von Anthracen aus Benzolabkömmlingen hindeuten, und mit deren Bearbeitung wir beschäftigt sind, wollen wir hier nur den Farbstoff erwähnen, welchen Barth beim Verschmelzen der Sulfoxybenzoesäure zu Protokatechusäure als intermediäres Produkt erhielt.

61. R. A. Mees: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 2. März.)

Hr. Naumann beklagt sich in seiner letzten Erwiderung Hrn. Thomsen gegenüber mit Recht (diese Berichte IV, S. 22 u. ff.), dass dieser in seinem Aufsätze einen der Gründe, welche Naumann zur Bestätigung seiner Meinung beigebracht hatte, ganz mit Stillschweigen übergangen hat.

Ich hatte daher von der Seite des Hrn. Naumann eine etwas ausführliche Besprechung der neuen Hypothese des Hrn. Thomsen erwartet; statt dessen macht Naumann nur ganz allgemeine, aber keine bestimmten Einwendungen gegen diese Hypothese, die gewiss zu ingenios ist, als dass man sie nur gleich ohne nähere Argumente verwerfen könnte. Ich bin aber der Meinung, dass sich gegen diese Hypothese etwas sehr Bestimmtes einwenden lässt.

Nach Thomsen's Ansicht (diese Berichte III., S. 949 u. ff.) soll in einem Gemische von Gasen die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle im Innern des Raumes für alle Gase die gleiche sein, nur in der Nähe der Wände sollen die Moleküle jedes Gases die lebendige Kraft der ungemischten Gase besitzen. Allmählig, mit der Entfernung von der Wand, geht der eine Zustand in den andern über. In Berührung mit der Wand empfängt