

eines naphthalintetrasulfosauren Baryts.

Das Kalisalz, aus dem Barytsalz durch Fällen mit der berechneten Menge kohlen-sauren Kali's dargestellt, lieferte nach dem Concentriren ein farbloses Salz, das ganz homogen erschien und unter dem Mikroskope drüsenförmig verwachsene Nadeln zeigte, die häufig zu farrenkrautartig verästelten Gebilden sich vereinigten. Erhitzt man das Salz mit einem Ueberschusse von Aetzkali, so entweicht nach dem Ansäuern schweflige Säure in Strömen und Aether nimmt aus der sauren Lösung einen deutlich krystallinischen Körper (neues Phenol des Naphthalins) auf.

Beim Destilliren desselben mit Cyankalium erhält man ebenfalls eine im Retortenhalse krystallinisch erstarrende Substanz.

Diese Versuche zeigen, dass auch in anderen Körpergruppen die Methode, durch Phosphorsäureanhydrid und Vitriolöl höher substituirte Sulfoderivate zu erhalten, anwendbar ist.

Die Naphthalintetrasulfosäure ist interessant, einmal weil sie die bis jetzt bekannte höchste Sulfosäure des Naphthalins ist, dann aber auch wegen der zu erwartenden Abkömmlinge, von denen neue Hydroxyl und wahrscheinlich auch neue Cyannaphthaline nebst deren Derivaten in Aussicht stehen.

Ich setzte die Untersuchung dieser Körper fort.

#### 432. Franz Schardinger: Ueber Nitroderivate des Anthraflavons.

(Eingegangen am 15. November; verl. in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Abhandlung „Ueber ein Condensationsprodukt aus der Oxybenzoesäure“ (Anthraflavon), erwähnten Barth und Senhofer, dass dasselbe mit starker Salpetersäure im Ueberschusse gekocht, hochnitrirte Abkömmlinge, darunter vielleicht auch ein Oxydationsprodukt, liefere.

Die damals wegen Mangel an dem immerhin theuren Materiale abgebrochene Untersuchung dieser Körper nahm ich wieder auf, nachdem ich mir grössere Mengen von Anthraflavon dargestellt hatte, und gebe im Nachfolgenden eine Beschreibung des eingeschlagenen Verfahrens und der dabei erhaltenen Resultate.

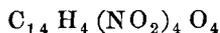
Anthraflavon wurde in kleinen Partien zu 5 Grm. mit einem

grossen Ueberschusse von Salpetersäure (circa 150—200 Grm.)<sup>1)</sup> spec. Gewicht 1.4 in einer Retorte am Rückflusskühler erhitzt.

Der Retorteninhalt färbt sich beim Kochen intensiv roth und unter anfangs starkem Schäumen treten Dämpfe von Untersalpetersäure auf. Nach circa halbstündigem Kochen ist das Anthraflavon gelöst, worauf dann die Operation unterbrochen wurde.

Beim Erkalten scheiden sich aus der nun gelb gefärbten Flüssigkeit schöne, gelbe Nadeln ab, deren Menge beim Verdünnen mit Wasser noch zunimmt. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind von glänzender, sattgelber Farbe.

In Wasser, namentlich in heissem, lösen sie sich ziemlich leicht mit schön rother Farbe, beim Erkalten scheiden sie sich zum Theil wieder ab. Mit derselben Farbe lösen sie sich auch in Alkalien, fallen aber auf Zusatz von Säuren aus diesen Lösungsmitteln unverändert heraus. In Alkohol und Aether sind sie gleichfalls mit rother Farbe löslich. Dampft man das Lösungsmittel ab, so treten am Ende der Destillation rothe Dämpfe, von der Zersetzung der Substanz herührend, auf. Der Körper löst sich in concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen mit gelber Farbe, kocht man die Lösung längere Zeit hindurch, so scheiden sich auf Zusatz von Wasser keine Nadeln mehr ab, beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, in dem sich gelbe Tafeln mit freiem Auge erkennen lassen. Erhitzt man die Nadeln, so explodiren sie ohne vorher zu schmelzen unter gelinder Feuererscheinung bei 307.6° (corr.). Sie enthalten keine Krystallwasser. Die Zahlen, welche die Analyse ergab, erweisen sie als vierfach nitrites Anthraflavon von der Formel



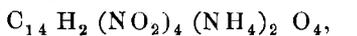
Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	40.00	40.54	40.23	—
H	0.95	1.28	1.22	—
N	13.33	—	—	13.29.

Der Körper ist also isomer der Chrysammensäure, unterscheidet sich aber von ihr durch sein äusseres Ansehen, wie durch seine Löslichkeit in Wasser und sein Verhalten gegen kochende Salpetersäure, wie noch später gezeigt werden soll.

Anthraflavon und Chrysophansäure, die Muttersubstanzen der genannten Isomeren, würden in ihrer Constitution einander insofern gleichen, als beide vierfach nitrierte Produkte geben, was beim Alizarin nicht der Fall ist.

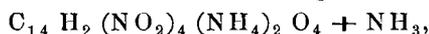
<sup>1)</sup> Diese Menge Salpetersäure ist nöthig, um vollständige Lösung herbeizuführen.

Wie schon Barth und Senhofer erwähnten, färbt sich der Körper beim Liegen an der Luft roth, jedoch ist diese Farbveränderung selbst nach Monaten nur eine oberflächliche. Die Ursache des Rothwerdens hängt mit der Bildung eines Ammoniaksalzes zusammen. An vollkommen ammoniakfreier Luft bleibt er gänzlich unverändert, sobald aber die geringste Spur Ammoniak dazu kommt, färbt er sich intensiv roth. Im Tabaksrauche lässt sich durch ihn leicht Ammoniak nachweisen. Leitet man trocknes Ammoniakgas über Tetranitroantraflavon, so nimmt es bis zu 14.31 pCt. davon auf, über Chlorcalcium verliert es wieder Ammoniak und zeigt dann einen Procentgehalt von 10.87. Beim Erwärmen auf 100° geht eine weitere Quantität Ammoniak fort, bis die Analyse 8.21 pCt. darin nachweist. Die letztere Menge entspricht einem Ammonsalze von der Formel



berechnet	gefunden
NH <sub>4</sub> — 7.93	8.21,

während die ammoniakreicheren Verbindungen den Formeln



(berechnet 10.83 pCt. NH<sub>3</sub>) und

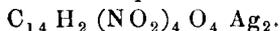


(berechnet 13.93 pCt. NH<sub>3</sub>) entsprechen.

Alle drei Verbindungen, besonders die an Ammoniak reicheren, riechen stark darnach. Die Farbe der beiden letzteren Verbindungen ist hellroth, die des normalen Ammonsalzes dunkelroth. Dieses löst sich leicht in Wasser und die Lösung nimmt beim Stehen an der Luft einen schwach moschusartigen Geruch an, der sich bald verliert, was von einer Zersetzung des Salzes, die unter Abscheidung des freien Nitrokörpers vor sich geht, bedingt wird.

Bringt man zu Tetranitroantraflavon einen Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit, so vernimmt man ein Zischen, ähnlich dem beim Zusammenbringen von Vitriolöl und Wasser entstehenden.

Aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes scheidet salpetersaures Silber oder Fluorsilber einen voluminösen, bräunlichen Niederschlag ab, der aus haarfeinen, seidenglänzenden Nadelchen besteht. Er ist das Silbersalz des Nitrokörpers.



Berechnet.	Gefunden.
Ag 34.07	33.75.

Tetranitroantraflavon in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam gekocht, giebt eine indigblaue, später braunschwarz werdende Flüssigkeit. Anfangs tritt ein an Vanille erinnernder Geruch auf, der bald durch das sich entwickelnde Ammoniak verdeckt wird. Aus der braunen Flüssigkeit scheidet Salzsäure in Wasser und Aether wenig

lösliche, braunschwarze, amorphe, zu einer Analyse nicht einladende Flocken ab.

Mit Zinn und Salzsäure gekocht, geht die Farbe von dunkelroth in hellrothgelb über. Verjagt man den Ueberschuss der Salzsäure, so krystallisiren feine, gelbe Nadeln heraus. Die Masse wurde zur Trockene gebracht, der Rückstand in Wasser aufgenommen, vom Zinn befreit und im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft, wobei sich die Flüssigkeit schon bräunlich färbte. Nach längerem Stehen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erhält man anfangs gelbe, krystallinische Krusten, die mit Eisenchlorid eine schmutzig violette, schnell verschwindende Farbenreaction geben, bald rothbraun und dann schwarz werden. Da Zersetzung schon über Schwefelsäure, schneller an der Luft eintritt, so konnte der Körper nicht analysirt werden.

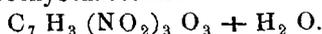
Die saure Mutterlauge, aus der Tetranitroanthraflavon theils krystallisirt, theils durch Wasser ausgefällt war, wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich noch eine geringe Menge des früheren Nitrokörpers ausschied, der in verdünnter Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist und die beim Einmengen auftretende rothe Färbung der Flüssigkeit bedingt. Diese wurde filtrirt und endlich schieden sich bei weiterem Concentriren, schöne, rothgefärbte dicke Tafeln ab. Nimmt man dieselben zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals in Wasser auf, so gelingt es nicht mehr, dieselben grossen Krystalle zu erhalten, sondern es hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels eine aus kleinen Tafeln bestehende Masse. Zur Entfernung, resp. Entfärbung, geringer Mengen von Tetranitroanthraflavon, wurde die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat ist hellgelb gefärbt. Schüttelt man dasselbe mit Aether, so wird die Substanz vollständig davon aufgenommen und der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verjagen desselben eine bald in Tafeln, bald in concentrisch vereinigten Prismen krystallisirende, fast farblose Masse. In Wasser gelöst, krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten desselben zuerst feine Nadeln in höchst geringer Menge heraus, und erst nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels verdampft ist, schiessen Tafeln an, denen unter dem Mikroskope sich wieder vereinzelte Nadeln beigemischt zeigen. Durch öfteres Umkrystallisiren eine Trennung vorzunehmen gelang nicht.

Um den in Tafeln krystallisirten Haupttheil rein zu erhalten, versuchte ich die Bildung von Kupfersalzen. Koblen-saures Kupfer in die kochende Lösung eingetragen, löst sich leicht unter heftigem Entweichen von Kohlensäure, die anfangs gelb gefärbte Lösung nimmt eine schön grüne, gegen Ende der Reaction mehr bräunlich werdende Farbe an, zugleich scheidet sich bei Gegenwart von noch freier Säure

ein pulverig grüner Niederschlag (*a*) in sehr geringen Quantitäten ab, was auch dann geschieht, wenn man gleich mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kupfer kocht. Die davon abfiltrirte Lösung ist bräunlich gefärbt und zeigt nach einiger Zeit Trübung; weiter der Krystallisation überlassen, liefert sie als Hauptprodukt ein in warzig verwachsenen Nadeln krystallisirendes grünes Salz, daneben bemerkt man noch in die Hauptmasse eingebettet einzelne, gelblich braune Krystalle (*b*). Durch Waschen mit absolutem Alkohol kann das schön grüne Salz leicht rein gewonnen werden, da der Alkohol vorzüglich nur die Beimengungen aufnimmt. Die alkoholische Lösung scheidet geringe Mengen des früher erwähnten grünen Pulvers (*a*) aus, weiterhin verdampft, erhält man spurenweise braune Nadeln (*b*), daneben grüne Krystalle, welche dem früher als Hauptprodukt erwähnten Salze angehören.

Das schöne Kupfersalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zer-  
setzt und mit Aether ausgezogen. Der Aether färbt sich schon nach  
einigem Schütteln gelb, während die darunter befindliche Flüssigkeit  
die blaue Farbe des schwefelsauren Kupfers zeigt.

Nach Verjagung des Aethers hinterbleibt eine aus Tafeln und  
concentrisch vereinigten Prismen bestehende, farblose Krystallmasse,  
die an der Luft bald hellgelb wird. Die Substanz lieferte aus Wasser  
krystallisirt nur Tafeln, aus einer Lösung in Weingeist wurden nur  
nadelförmige Prismen erhalten. Die Analyse der Substanz führt zur  
Formel einer Trinitrooxybenzoesäure



Bei 100° getrocknet, verliert sie leicht das Wasser, beginnt sich aber  
schon zu verflüchtigen.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
$\text{H}_2 \text{O}$	— 6.19	6.19	6.18	6.54.

Die getrocknete Säure gab analysirt folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	30.77	30.74	31.13	—
H	1.09	1.59	1.26	—
N	15.38	—	—	16.12 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Stickstoffbestimmung ist leider um 0.7pCt. zu hoch, es gelang nicht näher stimmende Zahlen zu erzielen, ja in ein paar Versuchen wurde noch mehr Stickstoff bis zu 16.5pCt. erhalten. Einen Grund zur Erklärung dieses Fehlers anzugeben, bin ich nicht in der Lage, da die grösste Sorgfalt bei den Analysen angewendet wurde. Höchstens könnte man überhaupt die Schwierigkeit der Analyse bei so hoch nitrirten und beim Erhitzen explodirenden Substanzen anführen. Jedoch scheint mir die Formel keinem Zweifel zu unterliegen, da die Zahlen für die Salze mit derselben übereinstimmen und aus denselben keine, auch nur annähernd den Reactionsbedingungen sich anpassende, andere Formel ausgerechnet werden kann.

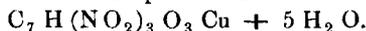
Lufttrockene Substanz gab analysirt:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	28.87	28.85	28.67
H	1.72	2.23	2.32
N	14.43	—	—

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich, auch in warmer concentrirter Schwefelsäure; die Lösung in letztgenannter Substanz scheidet beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag aus. Rasch erhitzt, verpufft sie unter Feuerscheinung. Bei ca. 105° schmilzt sie und sublimirt zugleich, bei 200° schwärzt sie sich und geräth in lebhaftes Kochen. Die Temperatur, bei der sie verpufft, konnte nicht bestimmt werden. Im Kohlensäurestrom sublimirt sie in schönen, gelblichen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Ihre weingeistige Lösung wird auf Zusatz von Kali nicht roth gefärbt.

Zur Controle wurde von den Salzen das Kupfer- und Barytsalz aus der gereinigten Substanz, wie früher angegeben, dargestellt.

#### Kupfersalz.



Bei 100° getrocknet, verliert es nur 4½ Molekül Wasser, das letzte halbe konnte ich nicht mehr bestimmen, da sich das Salz höher getrocknet zersetzt.

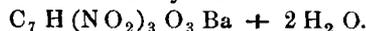
	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
H <sub>2</sub> O	19.08	19.17	19.18	19.09

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C <sub>7</sub> H(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cu + ½ H <sub>2</sub> O					
C	24.46	24.84	24.74	—	—
H	0.58	1.13	1.22 <sup>1)</sup>	—	—
N	12.23	—	—	12.46	—
Cu	18.46	—	—	—	18.45

Das Salz krystallisirt, in kleinen Partien in Wasser gelöst, in schönen, langen Nadeln. Rasch erhitzt, verpufft es unter starkem Knall. Der Explosionspunkt liegt bei ca. 237°. Längere Zeit an der Luft liegend, verliert es die schön grüne Farbe und nimmt eine mehr dunklere, bräunliche an.

#### Barytsalz.



Dasselbe wurde dargestellt durch Eintragen von kohlensaurem Baryt im Ueberschusse in die kochende Lösung der freien Säure.

<sup>1)</sup> Da die Substanz begierig Wasser anzieht und wegen ihrer Eigenschaft zu verpuffen mit viel Kupferoxyd gemischt werden musste, erklärt sich der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt in ungezwungener Weise.

Das Filtrat, der Krystallisation überlassen, giebt ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz von gelber Farbe. Eine directe Krystallwasserbestimmung konnte ich wegen der leichten Zersetzlichkeit des Salzes nicht ausführen. Nach der folgenden Analyse enthält es lufttrocken noch 2 Molekül Wasser.

$C_7H(NO_2)_3O_3Ba + 2H_2O$		Gefunden.	
C	18.92	18.91	—
H	1.13	1.14	—
Ba	30.86	—	30.79 30.49

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Rasch erhitzt, verpufft es, jedoch mit minder starkem Knall als das Kupfersalz. Der Explosionspunkt liegt bei 299° (corr.).

#### Kalisalz.

Man erhält es durch Zusatz von Kalilauge zu der wässerigen Lösung der freien Säure. Die gelbe Farbe der Lösung wird dabei mehr bräunlich und nach längerem Stehen erhält man ein gleichfalls in feinen Nadeln krystallisirendes Salz.

Das Silbersalz erhielt ich durch Auflösen von kohlensaurem Silber in einer kochenden Lösung der freien Säure. Beim freiwilligen Verdunsten des vom Ueberschusse des kohlen-sauren Silbers getrennten Filtrates, krystallisirt das Salz in feinen gelben, strahlig verwachsenen Nadeln heraus.

Trinitrooxybenzoësäure, mit Zinn und Salzsäure gekocht, verändert die Farbe nicht, die vom Zinn befreite Flüssigkeit giebt eine schön blaue, später roth werdende Eisenreaction. Beim Eindampfen der Lösung tritt Zersetzung ein.

Von den mit a und b bezeichneten Substanzen, wurden so geringe Mengen (aus 30 Grm. Anthraflavon zusammen kaum  $\frac{1}{2}$  Grm.) erhalten, dass von einer weiteren Untersuchung derselben gänzlich Abstand genommen werden musste.

Man möchte, ähnlich wie das Alizarin mit Salpetersäure Phtalsäure giebt, vom Anthraflavon, seiner Constitution nach, die Bildung einer Oxyphthalsäure erwarten, jedoch geschieht dies offenbar nicht und dasselbe wird durch Salpetersäure ähnlich wie durch schmelzendes Kali zerlegt. Im ersteren Falle entsteht das Trinitroderivat einer (Para-?) Oxybenzoësäure, während durch Kali vornehmlich Paraoxybenzoësäure gebildet wird.

Auf die Weise lässt sich auch zum Theil die Bildung der Nebenprodukte erklären, indem ja vielleicht neben viel Paraverbindung, wenig der Metaverbindung entsteht. Auf das Ergebniss der Analyse war es ohne Einfluss, ob ich nicht gereinigte, oder aus dem reinen Kupfersalze gewonnene Substanz verwendete.

Das Tetranitroanthraflavon und die Trinitrooxybenzoësäure sind demnach, von den geringen Mengen nicht zu untersuchender Nebenprodukte abgesehen, die einzigen Hauptprodukte der Einwirkung der Salpetersäure auf Anthraflavon, und letztere Verbindung entsteht aus der ersteren, wie ich mich durch einen directen Versuch überzeugt habe. Kocht man nämlich das Tetranitroprodukt längere Zeit (bis man nicht mehr die Abscheidung von Nadeln bemerkt) mit starker Salpetersäure, so findet man dasselbe vollständig in Trinitrooxybenzoësäure umgewandelt, die durch alle Eigenschaften, Darstellung der Salze u. s. w. als solche constatirt wurde.

Pikrinsäure, die sich aus der Chrysamminsäure mit Salpetersäure bildet, konnte ich nicht nachweisen, obwohl letztere aus der Chrysophansäure, die dem Anthraflavon nächst dem Isoalizarin am nächsten steht, erzeugt wird.

#### 433. O. Rembold: Ueber einige Abkömmlinge der Ellagsäure.

(Eingegangen am 15. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ellagsäure mit Zinkstaub bis zur schwachen Rothgluth im Wasserstoffstrome erhitzt, liefert ein anfangs farbloses, später röthliches Destillat, aus welchem durch fractionirte Destillation im Wasserstoffstrome zwei Körper sich scheiden lassen. Die grössere Menge bildet der bei weniger hoher Temperatur übergehende farblose Körper, während gegen Ende des Erhitzens eine nur kleine Quantität eines dunkelrothen Körpers zu gewinnen ist. Dieser scheint nur das Produkt der Einwirkung höherer Temperatur auf den farblosen Körper zu sein, denn er entsteht auch bei der Destillation des sorgfältig gereinigten ersteren Körpers gegen Ende immer wieder. Die Gesammtausbeute an diesen Körpern betrug gegen 10 pCt. der angewendeten Ellagsäure. Beide Körper sind Kohlenwasserstoffe; die gewonnenen Mengen reichten nur aus, um den farblosen Körper einer genügenden Untersuchung zu unterziehen.

Dieser erscheint in krystallinischen, blättrigen Aggregaten, hat einen Schmelzpunkt von  $88^{\circ}$ , beginnt in der Retorte bei  $252^{\circ}$  zu sieden und erreicht hierbei unter Röthlichwerden  $295^{\circ}$ <sup>1)</sup>, ist in Eisessig, Benzol, Aether, heissem Alkohol, minder in kaltem Alkohol löslich. Diese Lösungen fluoresciren nicht, die Fluorescenz in Benzol stellt sich nur ein, wenn der farblose Körper durch den oben erwähnten rothen Körper verunreinigt ist. Obwohl der Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Die Siedepunktbestimmung konnte nicht genauer ausgeführt werden, da die Gesammtmenge des zu Gebote stehenden Körpers nur circa 8 Gramm betrug.