

Krystallen erhalten wird, dargestellt, und so wie seine Salze, letztere bisher meist nur qualitativ, untersucht. Die Säure hat die Zusammensetzung der Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, das Kalisalz die Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4K_2O_4$ des chrysamminsäuren (gef. 15.5 pCt. K, ber. 15.7 pCt.). Die Salze, sowie auch das entsprechende Hydrochrysammid krystallisiren prachtvoll und lassen auf vollkommene Identität mit der Chrysamminsäure schliessen, was durch weitere quantitative Bestimmungen festgestellt werden wird.

Dagegen ist das Nitrirungsprodukt der Chrysophansäure zwar der Chrysamminsäure sehr ähnlich, aber wahrscheinlich nicht mit dieser identisch. Das Kalisalz krystallisirt in voluminösen Nadeln, die wir aber niemals von dem charakteristischen Metallglanz des chrysamminsäuren erhalten konnten, auch ist es viel löslicher und durch kaltes Wasser auf dem Filter vollkommen fortwaschbar. Das Kalksalz krystallisirt in Nadeln, ist aber gleichfalls viel löslicher als das chrysamminsäure. Doch können wir hier unsere Versuche noch nicht als beendet ansehen, weil bei verschiedener Behandlung mit Salpetersäure vielleicht verschiedene Substanzen entstehen. Die Zusammensetzung unserer Säure stimmt nahezu auf Tetranitrochrysophansäure.

Da der oben beschriebene Abbau der Chrysamminsäure auch den Weg zur Erkenntniss des Nitroprodukts der Chrysophansäure angiebt, so haben wir auch in dieser Richtung Versuche begonnen. Die Reduction ergiebt bei dieser Substanz ein blaues, dem Hydrochrysammid sehr ähnliches Produkt, das aber bisher nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Bei der Diazotirung und weiteren Behandlung erhielten wir hier eine Substanz, welche sowohl dem Chryszin als der Chrysophansäure sehr ähnlich ist, der Identificirung aber bisher sehr grosse Schwierigkeiten dadurch entgegenstellt, dass sie nicht krystallisirt erhalten wird.

Wir setzen diese Untersuchung fort und beabsichtigen auch andere Derivate der Chrysamminsäure, sowie die Aloetinsäure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Berlin, Org. Laboratorium der Gewerbeakademie.

475. C. Liebermann: Ueber Orcein.

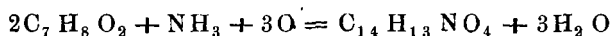
(Eingegangen am 16. December.)

Gelegentlich einer anderweitigen Untersuchung habe ich früher¹⁾ mitgetheilt, dass das aus Orcein entstehende Orcein nicht die von Ger-

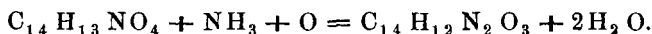
¹⁾ Diese Berichte VII, 247.

hardt aufgestellte Formel $C_7 H_7 N O_3$ besitzt, sondern aus zwei Farbstoffen von der Zusammensetzung $C_{14} H_{13} N O_4$ und $C_{14} H_{12} N_2 O_3$ besteht.

Der erstere würde sich nach der Gleichung



bilden, der zweite durch weitere Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf den ersteren entstehen:



Den letzteren erhält man daher reichlicher bei sehr lang dauernder Einwirkung des Ammoniaks.

Beide Farbstoffe sind lebhaft kantharidenglänzende, amorphe Substanzen und in ihrem Aeussern nicht unterscheidbar. Die prachtvoll purpurnen alkalischen Lösungen sind für die erste Substanz röther, für die zweite blauer.

Der zweite Farbstoff ist in Alkohol, vorzüglich aber in ammoniakalischem Wasser schwerer löslich als der erste.

Ich hatte meinen ersten Versuchen zufolge gehofft, auf letztere Eigenschaft eine Trennung beider Farbstoffe begründen zu können. Ich habe mich aber durch eine sehr grosse Reihe von Analysen überzeugen müssen, dass dies nicht gelingt, einestheils weil auch die schwerer lösliche Substanz noch löslich ist, anderntheils weil häufig ein mechanisches Zusammenbacken dieser Verbindungen stattfindet, durch welches auch die löslichere Substanz bei der unlöslichen zurückbleibt. Auch andere Trennungsmethoden führten nicht zum Ziel. Ich theile hier die Analysen der fast immer aus getrennten Darstellungen herrührenden Substanzen mit, weil sie durch den in allen fast gleichbleibenden Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bei wechselnder Stickstoffmenge deutlich das Verhältniss beider Substanzen zu einander ausdrücken und immerhin die von mir aufgestellten Formeln als die wahrscheinlichsten erkennen lassen.

Das verwendete Orcin war zuvor destillirt worden. Es wurde auf Glasplatten ausgebreitet der Einwirkung des Ammoniakdampfes unter einer Glocke ausgesetzt, die hin und wieder gelüftet wurde. Der gebildete Farbstoff wurde zunächst mit ammoniakalischem Wasser in den leichter und schwerer löslichen Theil getrennt. Der schwer lösliche Theil wurde für sich in verdünnter Natronlauge gelöst, im Uebrigen beide Theile weiter in gleicher Weise behandelt; nämlich mit Säure gefällt, ausgewaschen, in Alkohol aufgenommen und dieser verdunstet. Getrocknet wurde meist bei 110° , die Temperatur war hierbei ohne merklichen Einfluss. Beim Ausschütteln mit Aether erwiesen sich die Farbstoffe frei von Orcin.

Gefunden.

Dauer der Einwirkung der Ammoniakdämpfe
8—14 Tage; für die Substanzen der letzten
Analysen jeder Reihe 2—3 Monate.

A. In NH_3 leicht löslich.								Berechnet für Gerhardt's			
C	65.2	—	—	—	65.0	65.1	65.0	65.8	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_4$.	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$.
H	5.0	—	—	—	5.1	5.1	5.1	5.4	C 65.6	64.9	54.9
N	5.3	4.8	5.4	5.0	6.8	6.3	10.4	10.8	H 4.7	5.0	4.6
									N 10.9	5.4	9.2
B. In NH_3 schwerer löslich.											
C	65.7	64.8	65.3	65.7	65.4	65.5					
H	5.1	5.0	4.9	5.0	5.3	4.8					
N	10.0	10.0	7.2	7.1	8.1	8.6					

Org. Labor. d. Gewerbe-Akademie.

476. Fr. Scheiding: Ueber das β -Naphtylamin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Liebermann und ich¹⁾ haben vor Kurzem ein dem lange bekannten Naphtylamin isomeres (β -) Naphtylamin beschrieben, dessen ausführlichere Erforschung der Schluss des Sommersemesters verhinderte. Ich habe es mir angelegen sein lassen, im Laboratorium des Hrn. Prof. Liebermann die noch bestehenden Lücken zu ergänzen und erlaube mir, die neu gewonnenen Thatsachen hier kurz mitzutheilen.

Der Schluss auf die β -Stellung der Nitrogruppe im Bromnitronaphtylamin, und somit der Amidogruppe in unserm neuen β -Naphtylamin, setzte die damals aus theoretischen Gründen abgeleitete Annahme voraus, dass alle drei substituierend in das Naphtalin eingetretenen Gruppen sich in demselben Benzolkern befinden. Dies habe ich jetzt durch Ueberführung des Bromnitronaphtylamins in Phtalsäure direkt bewiesen. Bei der Oxydation dieser Verbindung durch Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure wurde eine reichliche Menge einer Säure erhalten, die beim Sublimiren die langen Nadeln des Pbtalsäureanhydrids gab. Ihr Schmelzpunkt lag sofort genau bei 128° . Bei dem scharf ausgeprägten Charakter der Verbindung glaubte ich von einer Analyse absehen zu können und habe nur das Freisein der Substanz von Brom und Stickstoff nachgewiesen.

Bezüglich der zeitraubenden Darstellungsweise des β -Naphtylamins sind einige Verbesserungen gemacht worden. Das Einschmelzen des Bromnitroacetnaphtylids mit alkoholischem Ammoniak ersetzte ich durch Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler. Ein

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1108.