

- (I) $R \cdots CS.NH_2 + 4H = R \cdots CH_2.NH_2 + H_2S$ [N : C = 1 : 1], und
 (II) $R \cdots CS.NH_2 + 2H = R \cdots CS.H + NH_3$ [S : C = 1 : 1]

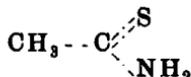
Der von mir beim Phenylacetothiamid beobachtete Fall:

- (III) $3R \cdots CS.NH_2 + 8H = (R)_3 \cdots C_3H_6NS_2$ [S + N : C = 1 : 1],
 sowie die eben erwähnte Bildung eines schwefel- und stickstoffhaltigen Körpers aus Benzothiamid zeigte, dass auch Reactionen in mittlerer Richtung zwischen diesen zwei Extremen möglich sind, und lassen noch andere Zwischenglieder mit wechselndem Stickstoff und Schwefelgehalt als möglich erscheinen, deren Entstehen wahrscheinlich wäre, falls sie wegen ihrer Unlöslichkeit in der angewandten Reduktionsflüssigkeit einer weiteren Reaction entzogen würden.

Auch eine weitere Reduction der entstandenen Produkte wird Interesse besitzen; bei (I) erhält man nach B. Wanstrat¹⁾ Kohlenwasserstoffe, während (II) Mercaptane voraussehen lässt.

Durch diese Mittheilung möchte ich mir die Verfolgung der angedeutenden Reactionen auf dem Gebiet der Thiamide, zu welchen ich auch die Thioharnstoffe rechne, reserviren.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass auch Thiamide der Fettsäuren durch Addition von H_2S zu den Nitrilen (in alkoholisch ammoniakalischer Lösung) gewonnen werden können. So erhält man aus Schwefelwasserstoff und Acetonitril das Acetothiamid,



welches in farblosen Tafeln oder Prismen von anscheinend monoklinem Habitus krystallisirt und bei $107\frac{1}{2}$ — $108\frac{1}{2}^0$ schmilzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und bildet mit Mercurichlorid eine charakteristische, aus weissen Nadeln bestehende Verbindung, welche sich auch beim Vermischen sehr verdünnter Lösungen abscheidet.

11. C. Seuberlich: Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Gemenge von Gallus- und Benzoëssäure.

(Eingegangen am 7 Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)
 (Erste Mittheilung.)

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf hydroxylierte Benzoëssäure wurden bereits 3 Anthrachinonderivate erhalten. So entsteht aus der Oxybenzoëssäure das Anthraflavon, aus der Dioxybenzoëssäure von Barth und Senhofer das Anthrachryson und aus der Gallussäure die Rufgallussäure. Endlich wurden selbst aus der Benzoë-

¹⁾ Diese Berichte VI, 332.

säure durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid geringe Mengen von Anthrachinon¹⁾ erhalten.

Es erschien mir nun von nicht geringem Interesse, zu untersuchen, in wie weit sich diese Reaction verallgemeinern und namentlich, ob sich das eine der beiden in diesen Fällen in Wirkung tretenden Moleküle durch Benzoëssäure ersetzen lässt.

Dieses Letztere habe ich nun durch den Versuch, wenn auch einstweilen nur für die Gallussäure, vollkommen bestätigt gefunden.

Löst man ein Gemenge von Gallus- und Benzoëssäure in concentrirter Schwefelsäure und erhitzt allmählig, so bildet sich ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_5$, der sich wesentlich vom Purpurin unterscheidet und den ich, da er drei Hydroxyle in derselben Stellung, die sie im Pyrogallol einnehmen, enthält, Anthragallol nennen will. Zu seiner Darstellung verfährt man zweckmässig folgendermassen.

1 Theil Gallussäure und 2 Theile Benzoëssäure werden in einen Kolben gebracht, mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen und mit eingesenktem Thermometer allmählig erhitzt. Die Einwirkung beginnt schon unter 70° , doch lässt sich die Reaction bei dieser Temperatur nicht zu Ende führen. Nach circa achtstündigem Erhitzen, wobei man die Temperatur sehr allmählig bis auf 125° gesteigert hat, ist die Reaction beendet. Man lässt nun erkalten und giesst das Reactionsprodukt in viel kaltes Wasser, wodurch sich in reichlicher Menge lederfarbene Flocken ausscheiden, die wiederholt mit Wasser ausgekocht werden. Der noch feuchte Brei, welcher, wenn gut operirt wurde, fast nur Anthragallol und geringe Mengen Rufigallussäure enthält, wird nun so lange mit schwach angesäuertem Alkohol ausgekocht, als sich aus den Filtraten beim Erkalten noch Krystalle abscheiden. Diese geben nach 1 bis 2 maligem Umkrystallisiren aus schwach mit Essigsäure angesäuertem Alkohol reines Anthragallol. Man erhält so bis gegen 40 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Anthragallol löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe, in Wasser Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur äusserst wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit caramelartiger Farbe und Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder unverändert aus. Kalt gesättigte Alaunlösung löst das Anthragallol in der Siedhitze mit dunkelbrauner Farbe und beim Erkalten scheidet sich ein Theil in Verbindung mit Thonerde als dunkelbrauner Niederschlag aus. Kali- und Natronlauge, welche frei von Thonerde und Kalk sind, lösen es mit schön grüner Farbe, die bei ungehindertem Luftzutritt bald in gelbbraune übergeht. Bei Luftabschluss erleidet es aber

¹⁾ Jahresberichte der Chemie für 1874 541

selbst bei längerem Kochen keine Veränderung, und Säuren fällen dann wieder unverändertes Anthragallol aus. Concentrirtes wässriges Ammoniak löst es in der Kälte anfangs mit schmutzig grünlich brauner Farbe, die aber bald, namentlich beim Erhitzen in blau übergeht. Säuren fällen aus dieser Lösung dunkelbraune Flocken, welche aus Alkohol in kleinen, schwach metallisch glänzenden Nadeln von fast schwarzer Farbe krystallisiren.

Bis auf 290° im Reagenzrohr erhitzt, sublimirt das Anthragallol in schön orangen Nadeln, ohne zu schmelzen. Noch höher erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung, wobei aber immer noch der grösste Theil unzersetzt sublimirt.

Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten Anthragallols ergab folgende Zahlen:

	Versuch.		Berechnet für $C_{14}H_5O_5$.
C	65.32	65.36	65.63
H	3.22	3.36	3.12

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Anthragallols mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat, so erhält man einen dunkel violettbraunen Niederschlag, welcher in Alkohol vollkommen unlöslich ist, und der über Schwefelsäure getrocknet, wahrscheinlich die der Formel $C_{14}H_5O_5, Pb_2, C_2H_3O_2$ entsprechende Zusammensetzung hat. Jedoch gaben die Analysen nur annähernde Zahlen.

Wird Anthragallol mit der 10fachen Menge Acetanhydrid 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, schliesslich der grösste Theil des Anhydrids abdestillirt, der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand mit Aether ausgezogen und dann der Rückstand aus heisser, Acetanhydrid enthaltender Essigsäure mehrmals umkrystallisirt, so erhält man das Triacetylderivat in hellgelb gefärbten Nadeln, die unscharf zwischen 171 bis 175° schmolzen.

Eine einmalige Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

	Versuch.	Berechnet	
		für $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$	für $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$
C	62.41 pCt.	62.83 pCt.	63.53 pCt.
H	3.83 „	3.66 „	3.53 „

Da das Anthragallol in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, und die Verseifung des Triacetylderivates durch Kalilauge in der Hitze sehr leicht und glatt von Statten geht, so liess sich das zurückgewonnene Anthragallol leicht durch Fällen mit einer Säure bestimmen. Der Versuch, bei welchem die Verseifung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde, ergab:

	Versuch.	Berechnet für $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$.
Anthragallol:	67.52 pCt.	67.02 pCt.

Das Triacetylanthragallol wird von kalter, sehr verdünnter Kalilauge nicht gelöst. Beim Kochen mit einer nur wenig Wasser haltenden Essigsäure geht es aber in minder acetylrte Produkte über, die gleichfalls in Nadeln krystallisiren. Diese haben aber eine dunklere gelbe Farbe, als das Triacetylanthragallol und lösen sich mit rother Farbe in verdünnter kalter Kalilauge. Beim Kochen geht diese Farbe rasch in Grün über.

Die ersten Versuche aus dem Anthragallol durch Einwirkung von Salpetersäure Phtalsäure zu erhalten, scheiterten vollständig, doch erhielt ich nach folgenden Verfahren eine ziemlich befriedigende Ausbeute.

5 Gr. Anthragallol wurden in Schwefelsäure gelöst, diese Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, und die ausgeschiedenen schön orangen Flocken mit Wasser vollständig ausgewaschen. Der noch feuchte Brei wurde nun in 400 Cc. Wasser vertheilt, ein Gemisch von 50 Cc. Salpetersäure und 200 Cc. Wasser zugesetzt, und im Wasserbade erwärmt. Ungefähr bei 80° beginnt eine lebhafte Gasentwicklung und das Anthragallol löst sich bald zu einer gelben Flüssigkeit. Nachdem sich fast alles gelöst und die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation abgedampft. Beim Erkalten schieden sich in reichlicher Menge hellbraune, krystallinische Massen aus. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, dann Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, filtrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden im Oelbade bei einer 180° C. nicht übersteigenden Temperatur sublimirt. Es sublimirten schöne, kaum gefärbte Nadeln, welche noch ein zweites Mal sublimirt wurden und nun blendend weiss erschienen. Ich erhielt so ungefähr 0.6 Gr. Phtalsäureanhydrid.

Ein Theil dieser Substanz wurde direct analysirt und ich erhielt in einer einmaligen Analyse folgende Zahlen:

	Versuch.	Berechnet für $C_8 H_4 O_3$.
C	63.86	64.87
H	2.72	2.70

Der andere Theil wurde in siedendem Wasser gelöst und aus den beim Erkalten erhaltenen Krystallen, die bei 178 bis 179° schmelzen, das Silbersalz dargestellt. Die Analyse dieses Salzes ergab:

	Versuch.	Berechnet für $C_8 H_4 A_2 O_4$.
Ag	56.57 pCt.	56.84 pCt.

Schliesslich versuchte ich noch auf einem anderen Wege Anthragallol zu erhalten, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid, und erhielt entgegen

der Angabe von Ad. Baeyer ¹⁾ sofort eine recht befriedigende Ausbeute, nämlich etwas über 30 pCt. der von der Theorie geforderten Mengen an reinem Anthragallol.

Ich verfuhr hierbei folgendermassen.

Ein Gemenge von 1 Theil Pyrogallol und 2 Theilen Phtalsäureanhydrid wurden mit 50 Theilen Schwefelsäure übergossen. Die anfänglich hellgelbe Lösung nimmt schon in der Kälte ungemein rasch eine dunkelbraungelbe Farbe an, die beim sehr langsam gesteigerten Erhitzen erst in's Grünliche, dann aber bei 130° wieder in ein dunkles Gelbbraun übergeht. Von nun an färbte sich die Flüssigkeit immer intensiver, bis schliesslich bei 160° sich dunkle, körnige Massen ausschieden. Das Reactionsprodukt wurde nun in viel kaltes Wasser gegossen, wodurch sich in reichlicher Menge dunkel grünliche Flocken ausschieden, die mehrmals mit Wasser ausgekocht, dann in Wasser vertheilt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wurden. Es blieben hierbei fast schwarze Flocken im Wasser vertheilt, während die klar darüberstehende, gelbgefärbte Aetherschicht nach dem Abdestilliren des Aethers einen Rückstand hinterliess, welcher aus Alkohol umkrystallisirt, vollkommen reines Anthragallol ergab.

Hiernach ist das Anthragallol unzweifelhaft als ein trihydroxyliertes Anthrachinon anzusehen, ob aber dieses zu Grunde liegende Anthrachinon identisch mit den gewöhnlichen, oder aber nur isomer damit ist, ist noch nicht entschieden.

Diese Frage aber lässt sich durch Untersuchung der aus dem Anthragallol erhaltenen Reductionsprodukte beantworten. Wäre das Anthragallol in der That ein Derivat des gewöhnlichen Anthrachinons, so würde man möglicher Weise auf eines der 3 bekannten Dioxyanthrachinone, das Alizarin, Chinizarin oder Purpuroxanthin stossen, oder aber wenn die Reduction weiter ginge, so müsste ein Oxyanthrachinon oder Anthrachinon selbst erhalten werden.

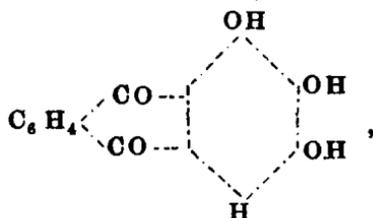
In der That erhielt ich durch Zusammenbringen von in Wasser vertheiltem Anthragallol mit flüssigem Natriumamalgam bald eine schön violett gefärbte Lösung. Wird diese durch Alaunlösung partiell gefällt, der ausgeschiedene Lack durch Salzsäure zersetzt und das Unlösliche durch Sublimation gereinigt, so erhält man einen Körper, welcher sich in allen wesentlichen Reactionen nicht vom Alizarin unterscheiden lässt. Namentlich giebt er, mit Schwefelsäure und Brauneisen erwärmt, einen Körper, welcher sich in Alaunlösung mit rosenrother Farbe und schön grünlicher Fluorescenz löst, demnach also wohl Purpurin ist.

Leider bin ich augenblicklich noch nicht in der Lage, hierfür analytische Belege anführen und das Studium dieser Reductionspro-

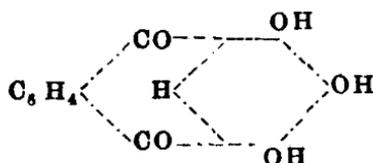
¹⁾ Jahresberichte der Chemie für 1874. 542.

dukte infolge einer Veränderung meiner Stellung weiter fortsetzen zu können. Hoffe aber in nicht allzu langer Zeit über die erhaltenen Resultate der Gesellschaft Mittheilung machen zu können.

Für heute möchte ich nur noch bemerken, dass falls es sich zeigen sollte, dass ich, wie nach O. Wiedmann¹⁾, welcher aus der Rufgallussäure Alizarin erhielt, zu erwarten ist, in der That Alizarin in Händen hatte, so müsste dem Anthragallol die Formel



oder im Falle die zwei CO-Gruppen im hydroxylierten Benzolkern die 1.3 Stellung einnehmen, die Formel



zugeschrieben werden, da aus dem Alizarin der Theorie nach nur 2 Trioxyanthrachinone, welche alle drei Hydroxyle in einem Benzolkern enthalten, entstehen können. Da nun das eine, das Purpurin sie, wie Ad. Baeyer²⁾ gezeigt hat, in der 1.2.4 Stellung enthält, so bleibt für das Anthragallol und folgerichtig auch für das Pyrogallol und die Gallussäure nur die 1.2.3 Stellung.

Iwanowo-Wosnessensk, Gouvernement Wladimir,

den 23. December 1876.
 4. Januar 1877.

12. A. Ladenburg und O. Struve: Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Fast ebenso alt wie der Begriff der Valenz sind die Streitfragen über denselben. Namentlich sind die Gegensätze stärker und stärker hervorgetreten, seit durch Kekulé einerseits und Couper andererseits

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1876. 116.

²⁾ Diese Berichte VIII, 152.