

5) Das Salz 4 wurde, in kochendem Wasser gelöst, in kochende Salzwasserköhlung gegossen.

1.0705 Gr. gaben: 0.0069 Gr. Kaliumsulfat
entsprechend 0.644 pCt. Kaliumsulfat
enthaltend 0.25 - Kalium

6) Vanadpentoxyd wurde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium in das Natriumorthovanadat übergeführt, dessen Lösung mit Chlorammonium gefällt und das Ammoniumsals wie früher angegeben gereinigt. — Die Analyse erwies dasselbe als vollkommen rein und frei von Natrium.

Das Ammoniumvanadat kann also nicht frei von Kalium aus einer Lösung abgeschieden werden, welche Kalium enthält, während Natrium diese Eigenschaft nicht besitzt. Demnach ist die besprochene Trennung der Vanadsäure durch Ausfällen mittelst Chlorammonium nur anwendbar, wenn kein Kalium gegenwärtig ist.

Das Ammoniumsals ist nicht die einzige Verbindung des Vanadiums, welche diese auffallende Eigenschaft bei ihrer Abscheidung eine gewisse kleine Menge Kalium aufzunehmen und aufs hartnäckigste zurückzuhalten, besitzt; ich habe dieselbe bereits beobachtet bei den folgenden Salzen, die sich in stark schwefelsauren Lösungen bilden: Neutrales und saures Vanadidsulfat ($V_2O_5 \cdot 3SO_4$ und $V_2H_2 \cdot 4SO_4$), Vanadylosulfate ($V_2O_5 \cdot 2SO_4$ und $V_2O_5 \cdot H_2 \cdot 3SO_4$) und dem Vanadylsulfat ($V_2O_5 \cdot 3SO_4$). Letzteres giebt mit K_2SO_4 sogar in Gegenwart von viel überschüssiger Schwefelsäure eine Krystallausscheidung von $K_2O, V_2O_5 \cdot 2SO_4 + aq$, während Natriumsulfat keine analoge Umsetzung verursacht.

Dem Kalium ähnlich verhält sich in einem gewissem Grade das Ammonium. So hält die Metavanadsäure, VHO_3 , eine kleine Menge Ammonium sehr hartnäckig zurück (diese Berichte IX, Seite 873), die nicht durch Digestion mit Säure entfernt werden kann. Auch mehrere Metallsalze der Vanadsäure, z. B. Kupfer-Orthovanadat können nicht frei von Ammonium erhalten werden, wenn letzteres beim Ausfällen gegenwärtig war.

Macclesfield, Juni 1877.

313. A. Ladenburg u. Th. Engelbrecht: Derivate des Thymols.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Im Folgenden theilen wir die Resultate der schon früher¹⁾ angekündigten Versuche mit:

Dinitrothymol wurde in Kali gelöst und das entstandene Kalium-

¹⁾ Diese Berichte X, 51.

salz durch mehrfache Krystallisation aus Wasser gereinigt. Dasselbe wurde dann mit der berechneten Menge Jodäthyl und soviel Alkohol, dass ein Brei entstand, in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 140° — 150° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde auf dem Wasserbad von Alkohol befreit, dann mit Aether ausgezogen, dieser abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol mehrfach krystallisirt. Man gewinnt so einen in fast farblosen, wie es scheint, monoklinen Tafeln krystallisirenden, bei 52° — 53° schmelzenden Körper, dessen Analysen ihn als Dinitrothymoläther charakterisiren ¹⁾.

	Gefunden.		Berechnet.
C	53.89	53.67	53.73
H	6.06	5.81	5.97.

Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur sehr wenig löslich und zersetzt sich bei der Destillation.

Um die entsprechende Diamidoverbindung zu erhalten, wurde er durch Zinn und Salzsäure reducirt, und die Flüssigkeit nach starker Verdünnung durch H_2S von Zinn befreit. Die vom Schwefelzinn filtrirte salzsaure Lösung wurde zur Trockne gebracht, und der krystallinische Rückstand aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Die Analysen des so gewonnenen von Salzsäure möglichst befreiten Körpers gaben keine mit einer annehmbaren Formel stimmende Zahlen, der Chlorgehalt wurde stets viel zu hoch gefunden. Ohne darauf weiter Rücksicht zu nehmen, wurde dieses Reductionsprodukt, dessen Violettfärbung auch wir ebenso wie Carstanjen beobachtet haben, durch eine verdünnte wässrige Lösung von Eisenchlorid oxydirt, indem es damit im Dampfstrom destillirt wurde. Die in der Vorlage sich sammelnden gelben Krystallflocken wurden filtrirt und durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es wurde dadurch eine Verbindung mit allen Eigenschaften des Oxythymochinons gewonnen, deren Schmelzpunkt nahe übereinstimmend mit unsern frühern Beobachtungen zu 169° — 172° gefunden wurde.

Einen Aether des Oxythymochinons haben wir bei dieser Reaction nicht erhalten, doch haben wir bei dem Suchen nach demselben in den Mutterlaugen des Oxythymochinons einen in braunrothen starkglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper gefunden, dessen Schmelzpunkt bei etwa 210° lag. An eine vollständige Reinigung desselben konnte bei den sehr kleinen Mengen, die sich davon gebildet hatten, nicht gedacht werden, immerhin aber gab uns die Analyse darüber Aufschluss, dass wir keinesfalls das Aethoxythymochinon unter Händen hatten, der Körper enthielt im Gegentheil viel weniger Kohlenstoff als das Oxythymochinon, und die Analyse stimmte annähernd mit der Formel eines Bioxythymochinon überein. Aus den

¹⁾ Vergl. auch Carstanjen. Journal f. prakt. Chem. 15, 403

Versuchen, die unten mitgetheilt werden, geht denn auch überzeugend hervor, dass wir es hier mit annähernd reinem Bioxythymochinon zu thun hatten. Darauf hin halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass die Schmelzpunktdifferenzen, die bei dem Oxythymochinon gefunden wurden, von einer Verunreinigung desselben mit Bioxythymochinon herrühren, und glauben der von Liebermann und namentlich von Carstanjen vertretenen Ansicht von der Existenz zweier isomerer Oxythymochinone zunächst entgegen treten zu müssen. Doch wollen wir hier zur Begründung unserer Anschauung nur anführen, dass Gemenge von Oxy- und Bioxythymochinon alle möglichen zwischen 170° und 220° liegenden Schmelzpunkte zeigen können, wie dies von den isomeren Oxythymochinonen behauptet wird.

Die bisher erwähnten Thatsachen verdienen nur geringes Interesse — keinesfalls können sie zur Entscheidung der in Frage stehenden theoretischen Anschauung verwertbet werden. Wir haben daher diese durch Inangriffnahme der zweiten Reihe der schon früher (l. c.) angegebenen Versuche herbeizuführen gesucht.

Die Einwirkung von PCl_5 auf Binitrothymol lässt sich nicht ohne Schwierigkeiten ausführen¹⁾. Die Zersetzung geschah in der Weise, dass wir je 20—25 Gr. Binitrothymol mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid in einem Becherglase mengten und dann allmählich unter stetem Umrühren gelinde erwärmten bis eine Reaction eintrat. Dieselbe beginnt etwa bei 115° — 120° und kann leicht daran erkannt werden, dass die flüssig gewordene dunkelrothe Masse zu perlen beginnt und Salzsäure entweicht. Das Erhitzen wird dann unterbrochen, um Verpuffungen der ganzen Masse, die bei heftiger Reaction leicht eintreten, zu vermeiden und erst dann wieder fortgesetzt, wenn die Reaction zu träge geworden ist. Ist die Reaction beendet, so kann man dreist die Flüssigkeit zum Sieden erhitzen. Wir haben daher meist mehrere Portionen vereinigt und im Oelbad, das bis auf etwa 135° nach und nach erhitzt wurde, das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirt. Indem wir das Destillat rektifizirten, konnten wir uns überzeugen, dass dasselbe aus Phosphoroxychlorid (Sdp. 108°) mit kleinen Mengen von Phosphorpentachlorid bestand, dass es aber kein PCl_5 enthielt.

Der Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten in kaltes Wasser gegossen, um den Rest der Phosphorverbindungen zu zerstören. Er erstarrte dann zu einer klebrigen Masse, die mehrfach mit verdünnter Sodalösung gewaschen wurde, zur Entfernung von nicht zersetztem Binitrothymol. Nach Verdrängung der Soda durch Wasser wurde die Masse ziemlich fest, so dass sie abgepresst werden konnte. Sie wurde alsdann in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle

¹⁾ Vergl. übrigens Clemm, Journal f. prakt. Chem. 1, 45.

gekocht. Beim Stehen des Filtrats schieden sich reichlich gut ausgebildete, schwach gefärbte Krystalle ab, die abermals in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht wurden. Jetzt krystallisirten hellgelbe Prismen, die als reines Binitrochlorcymol angesehen werden dürfen. Die Analyse gab nämlich folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{11}ClN_2O_4$.
C	45.9	46.42
H	4.47	4.25
Cl	13.88	13.75.

Das Binitrochlorcymol schmilzt bei 100° — 101° , es ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwerer löslich.

Aus den Mutterlaugen des Binitrochlorcymols konnten nach Abdunstung des Alkohols durch Destillation im Wasserdampfstrom kleine Mengen eines gelb gefärbten Oels gewonnen werden, das durch Lösen in Alkohol nochmals krystallinisches Binitrochlorcymol lieferte. So wurden im Ganzen etwa 80 Gr. des Körpers gewonnen, 12 pCt. von der in Anwendung gekommenen Menge Thymol.

Das Binitrochlorcymol wurde nun mit Hilfe von Zinn und Salzsäure reduziert, mit der Vorsicht, dass stets nur kleine Mengen auf einmal verwendet und die Temperaturen möglichst niedrig gehalten wurden. Die vom Zinn befreite Lösung wurde dann zur Trockne gebracht und das erhaltene krystallinische salzsaure Salz durch bichromsaures Kali und Schwefelsäure oxydirt und zwar wurden auf je 1 Th. des Salzes 2 Th. $K_2Cr_2O_7$ und 3 Th. H_2SO_4 angewendet. Bei jeder Operation wurden höchstens 3 Gr. der Amidoverbindung mit dem Oxydationsgemisch beide in viel Wasser gelöst der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein gelber krystallinischer in Wasser schwer löslicher Körper über, der nach dem Waschen und Trocknen den Schmelzpunkt 120° — 140° zeigte und bei einer qualitativen Prüfung sich stark chlorhaltig erwies. Die Ausbeute an diesem Produkt war eine befriedigende, aus 50 Gr. Amidoverbindung waren 23 Gr. Oxydationsprodukt erhalten worden. Dieses war jedoch, wie sich sehr bald herausstellte, durchaus kein einheitlicher Körper. Es wurde daher einem systematischen Umkrystallisiren unterworfen, wobei es schliesslich gelang, es in einen schwer löslichen, bei 172° schmelzenden und einen leicht löslichen, bei 122° schmelzenden Körper zu scheiden.

Der erstere war chlorfrei und war bald als Oxythymochinon erkannt. Der niedrig schmelzende leicht lösliche Körper war chlorhaltig. Bei der Analyse lieferte er aber Zahlen (C: 58.5 H: 6.4 Cl: 13.2), aus der sich keine Formel berechnen liess. Es wurde daher versucht, denselben durch weitere Krystallisation aus Alkohol oder anderen

Lösungsmitteln zu reinigen, es änderte sich dadurch aber weder der Schmelzpunkt noch die Zusammensetzung des Körpers in irgend erheblicher Weise. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir, dass bei der Sublimation neben dem Chinongeruch ein Säuregeruch auftrat, was uns dazu führte, den Körper in Uhrschaalen, über die Bechergläser gestülpt waren, auf dem Wasserbad einige Tage zu erwärmen. Dabei sublimirt allerdings auch etwas von dem chlorhaltigen Körper, doch daneben wie es scheint eine chlorfreie höher schmelzende Substanz, denn das Sublimationsprodukt zeigte den Schmelzpunkt 135—140° und einen Chlorgehalt von nur 10.2 pCt. Der Rückstand dagegen hatte den Schmelzpunkt 120—122°. Die Sublimation wurde solange fortgesetzt, bis Sublimat und Rückstand den gleichen Schmelzpunkt 120—122° zeigten. Der Rückstand wurde nun aus Alkohol krystallisirt und der Analyse unterworfen, wobei die folgenden Zahlen erhalten wurden:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{11}ClO_2$.
C	56.9	55.94
H	5.5	5.13
Cl	15.4	16.55.

Da die Analyse noch immer keine ganz genau stimmende Resultate ergab, so wurde die Verbindung von Neuem einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, doch wurden dadurch keine wesentlich besseren Zahlen erzielt. Der Schmelzpunkt war derselbe geblieben und die Analyse ergab nun:

C	56.84	55.94
H	5.67	statt 5.13
Cl	15.8	16.55.

Unser Material war jetzt bis auf einige Gr. verbraucht, wir haben deshalb die Versuche weiterer Reinigung aufgegeben, da an der Natur der Substanz kein Zweifel bleiben konnte, die wir immerhin nahezu rein unter Händen hatten.

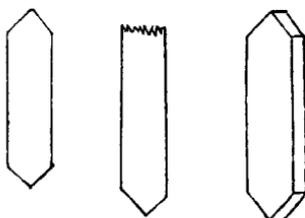
Das Chloroxythymochinon $C_6H_3C_3H_7O_2OH.Cl$, wie der Körper genannt werden muss, krystallisirt in citronengelben Prismen, die in Alkohol und in Toluol ungemein löslich sind, sehr leicht sublimiren und bei 122° schmelzen. In Kali und kohlen saurem Kali ist die Verbindung mit schön violetter Farbe löslich und wird durch Salzsäure unverändert ausgefällt. Wird aber die kalische Lösung gekocht, so verändert sich alsbald die violette Lösung in eine braunrothe von viel geringerem Färbevermögen und wenn nun durch Salzsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird, so bemerkt man schon an der bedeutend verminderten Löslichkeit, dass ein neuer Körper vorliegt. Auch das Aussehen der Verbindung ist ein ganz anderes geworden. In nicht ganz reinem Zustand stellt dieselbe rothbraune Blättchen mit schönem Goldglanze dar.

nach mehrfacher Krystallisation hat man jedoch kirschrothe glänzende Nadeln, die bei 220° unersetzt schmelzen.

Die Analyse des Körpers ergab:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$.
C	60.98	61.22
H	6.39	6.12.

Die Verbindung ist daher Bioxythymochinon oder Thymozarin ¹⁾. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen Prismen, welche



etwa die gezeichneten Formen besitzen, es sublimirt unersetzt in eben solchen Krystallen, es hat eine schöne hellrothe Farbe, es schmilzt bei 220° , ist in heissem Alkohol nicht leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Es löst sich dagegen leicht in Ammoniak und Kali mit violetter Farbe. Verdünnte ammoniakalische Lösungen desselben werden nicht durch $BaCl_2$, die alkalischen nicht durch Alaunlösung gefällt. Charakteristische Absorptionsstreifen habe ich für diese Lösungen nicht beobachten können.

Lange bevor wir das Bioxythymochinon aus Chloroxythymochinon dargestellt hatten, hatten wir es schon auf anderen Wegen erhalten. Zunächst, wie oben erwähnt, in unreinen Zustand bei der Oxydation des Reductionsprodukts von Dinitrothymoläther, dann aber, als wir versuchten, nach den Angaben von Carstanjen aus Oxythymochinon und Jodäthyl Aethoxythymochinon zu gewinnen. Wir konnten den gesuchten Körper so nicht erhalten und als wir noch Kali gleichzeitig einwirken liessen, erhielten wir neben unverändertem Oxythymochinon einen bei etwa 210° schmelzenden, in braunen glänzenden Prismen krystallisirenden Körper, der offenbar unreines Bioxythymochinon war.

Naturgemäss war das Jodäthyl bei dieser Umwandlung nicht betheilig, und wir untersuchten nun die Einwirkung von Kali auf Oxythymochinon. Es zeigte sich nun, dass schon beim Kochen einer concentrirten Lösung von Oxythymochinon in Kali die schöne violette Farbe sehr bald verschwindet und einer braunrothen weicht. Man setzt das Kochen fort, bis die Farbenveränderung eine vollständige ist und fällt dann mit Salzsäure. Der gewonnene Niederschlag wurde mehrfach aus heissem Alkohol krystallisirt und dann analysirt:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$.
C	61.3	60.22
H	6.00	6.12.

¹⁾ Carstanjen erwähnt auch das Bioxythymochinon, das er aber wohl nur im unreinen Zustand und in kleiner Menge hatte (vergl. Journ. f. prakt. Chem. 3, 62).

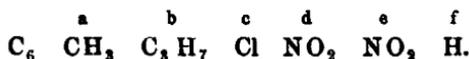
Es liegt also auch hier reines Bioxythymochinon vor und zwar in allen Eigenschaften identisch mit dem obigen. Schmelzpunkt, Krystallform, Farbe, Löslichkeit etc. stimmen genau mit dem oben angegebenen überein, so dass die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Produkte keinem Zweifel unterliegen kann.

Die hier mitgetheilten Thatsachen erlauben einen neuen und wie ich glaube nicht mehr angreifbaren Beweis für jenen Satz aufzustellen, wonach im Benzol 2 Paare symmetrisch gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind.

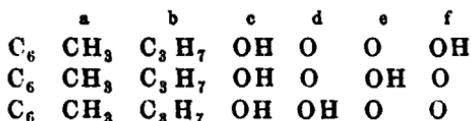
Legen wir dem Thymol die Formel bei



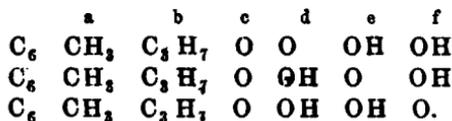
so wird Chlordinitrocymol zu schreiben sein



In welcher Weise die Oxydation des entsprechenden Diamidokörpers auch erfolgt, zweifellos wird in dem Chloroxythymochinon das Chlor bei c stehen; das daraus gewonnene Bioxythymochinon enthält daher bei c eine OH-Gruppe und seine Formel muss daher eine der 3 folgenden sein:



Da nun andererseits Bioxythymochinon auch aus Thymochinon durch vorgängige Verwandlung in Oxythymochinon darstellbar ist, so wird, da das Thymochinon aus Thymol einen der Chinonsauerstoffe bei c enthalten muss, das so dargestellte Bioxythymochinon eine der 3 folgenden Formeln haben:



In welcher Weise man auch diese 6 Formeln combiniren mag, sie führen entweder zu dem directen Nachweis des oben angegebenen Satzes oder zu der Forderung, dass zwei Wasserstoffatome zu den 4 übrigen symmetrisch gestellt seien. Nun habe ich aber in meiner Theorie der aromat. Verbindungen S. 14 und folg. gezeigt, dass der letzteren Bedingung nur dann genügt werden kann, wenn eben der zu beweisende Satz erfüllt ist, d. h. also jener Satz ist eine nothwendige Folgerung aus den Thatsachen.

Nachdem ich hiermit einen neuen Beweis jenes für die Constitution des Benzols so überaus wichtigen Satzes erbracht habe, hat die Meinungsverschiedenheit zwischen Liebermann und mir über den Vorgang bei der Oxydation des Diamidothymols jedes allgemeinere Interesse verloren. Ich gehe desshalb hier nicht wieder darauf ein.

Ladenburg.

314. J. Habermann: Zur Wahrung der Priorität.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Die Mittheilung des Herrn A. P. N. Franchimont: „Glucose- und Levulosederivate“ im vorletzten Hefte dieser Berichte, veranlaßt mich, um auch das Interesse der HH. Höning und Rosenfeld zu wahren, zu der Anzeige, dass die Genannten mit den in ihrer der kaiserlichen Akademie in Wien am 14. December 1876 vorgelegten Mittheilung angekündigten Versuchen in meinem Laboratorium vor geraumer Zeit begonnen haben und dieselben hoffentlich zu einem baldigen Abschluss bringen werden.

Brünn, den 23. Juni 1877.

315. E. Schunck u. H. Roemer: Ueber Anthraflavon und über ein neues Bioxyantrachinon.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Das von Barth und Senbofer entdeckte Condensationsprodukt der Metaoxybenzoesäure, das Anthraflavon¹⁾ ist in den Jahren 1874 und 1876 von A. Rosenstiehl untersucht worden. (Siehe Compt. rend. LXXIX, pag. 768 und LXXXII, pag. 1392.) In der Abhandlung des neusten Datums behauptet jedoch Hr. Rosenstiehl z. Th. gerade das Gegentheil von dem, was er in der ersten bewiesen zu haben glaubte. Am Ende der ersten Abhandlung kommt Hr. Rosenstiehl zu dem Schluss, dass keiner der beiden Farbstoffe die sich nach seinen Angaben bei der Behandlung des Anthraflavons mit schmelzendem Alkali bilden, mit dem Isopurpurin identisch sei. Am Ende der letzten Abhandlung findet sich die Behauptung, dass das Anthraflavon ein Gemisch von Anthraflavinsäure resp. Anthraxanthbinsäure und Isoanthraflavinsäure sei. In diesem Fall müsste aber das Schmelzprodukt mit Alkali Isopurpurin oder was dasselbe ist, Anthrapurpurin enthalten, denn wir haben gezeigt, dass Isoanthraflavinsäure durch Einwirkung von Alkali dieses Purpurin liefert²⁾, eine Thatsache, welche Hr.

¹⁾ Liebig's Annal. 170, 100.

²⁾ Diese Berichte IX, 679.