

Man sieht, dass eine geringe Beimischung der Kupferverbindung des Biurets oder Dicyandiamins die Abweichungen von der für (2) berechneten Zusammensetzung erklären würde, bis auf die im Wassergehalt. Dessen Bestimmung ist aber schwierig, da die Substanz eine Temperatur von 100° nicht ganz ohne Zersetzung verträgt, über Schwefelsäure im Vacuum aber ihr Wasser erst im Laufe vieler Tage vollständig verliert.

Die Einführung von O für NH scheint bei der Behandlung des schwefelsauren Salzes mit Natronlauge stattzufinden, denn es tritt dabei ein deutlicher Geruch nach Ammoniak auf. Zu völliger Klarheit wird erst die Untersuchung der kupferfreien Basis führen, für welche das Material in reichlicherer Menge zu beschaffen ich andere Wege aufzusuchen bemüht bin.

243. E. Schunk u. H. Römer: Ueber Metabenzbioxyanthrachinon und Anthraflavinsäure aus Metaoxybenzoëssäure.

(Eingegangen am 29. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Ber. X, 1226) kündigten wir unter dem Namen Metabenzbioxyanthrachinon ein neues Isomeres des Alizarins an und zeigten, dass es zusammen mit der Anthraflavinsäure die in Barytwasser löslichen Bestandtheile der Condensationsprodukte der Oxybenzoëssäure ausmacht. Wir geben heute eine etwas ausführlichere Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers und behalten uns die Besprechung eines dritten Condensationsproduktes für eine andere Mittheilung vor.

Wir liessen die Schwefelsäure im Wesentlichen unter denselben Bedingungen auf die Oxybenzoëssäure einwirken, wie dies Barth und Senhofer gethan haben. Schon bei 160° tritt eine merkliche Entwicklung von schwefliger Säure ein, welche bis zum Ende der Reaction andauert. Das Produkt in Wasser gegossen giebt einen voluminösen, grünen Niederschlag, der sich an der Luft nach und nach gelb färbt. Er wurde mit heissem Wasser gewaschen bis das zuerst braunrothe Filtrat nahezu farblos geworden ist; erst dann wurden ihm die in Barytwasser löslichen Bestandtheile entzogen, was nur nach oft wiederholten Auszügen gelingt. Salzsäure fällt aus diesen eine gelbgrüne Masse, die nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung erscheint schmutzig gelbroth und Bleiacetat lässt aus ihr einen geringen, braunschwarzen Niederschlag fallen; das Filtrat dagegen zeigt dann auf Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure eine rein

gelbe Farbe und giebt beim Erkalten eine Krystallmasse, die in ihrem Ansehen der Anthraflavinsäure gleicht, jedoch ein etwas tieferes Gelb als diese besitzt. Es zeigte sich denn auch, dass unser Produkt fast in allen seinen Eigenschaften mit der Anthraflavinsäure übereinstimmt. Eine derselben jedoch theilt es nicht mit dieser, nämlich ganz unlöslich in Benzol zu sein. Etwa der 6.—7. Theil davon löst sich darin auf und dieses ist das Metabenzbioxyanthrachinon. Da es selbst nur schwerer löslich in Benzol, so ist es nöthig sehr oft mit diesem auszukochen, jedoch scheidet es sich dann gleich nahezu rein in sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Diese Trennungsmethode ist eine sehr langwierige. Es wurden daher andere versucht, die sich darauf gründen, dass das Metabenzbioxyanthrachinon etwas leichter löslich in Barytwasser und Alkohol ist, als die Anthraflavinsäure. Allein diese Methoden führen auch nicht schneller zum Ziel und überdies ist es nicht möglich auf diesem Wege beide Körper scharf von einander zu trennen.

Die so gewonnene Anthraflavinsäure wurde nun auch auf einen Gehalt an Isoanthraflavinsäure, die ebenfalls unlöslich in Benzol ist, geprüft, jedoch wurde keine Spur davon aufgefunden.

Wir wiederholten die Einwirkung der Schwefelsäure auf Oxybenzoësäure mehrere Male und fanden stets nur dieselben Produkte; wir wendeten dann eine stärkere Säure und eine höhere Temperatur an, was jedoch die Ausbeute herabdrückt, auch hierbei wurde keine Isoanthraflavinsäure erhalten. Ferner liessen wir die Reaction bei einer niedrigen Temperatur und unter Anwendung einer verdünnteren Säure vor sich gehen, aus dem Grunde weil die Isoanthraflavinsäure ebenso und vielleicht leichter wie die Anthraflavinsäure durch Schwefelsäure bei höherer Temperatur in ein in Wasser lösliches, gelbes Produkt verwandelt wird. Aber auch dann war keine Isoanthraflavinsäure in dem Reactionsprodukt zu entdecken. Die Angabe Rosenstiehl's¹⁾, dass dieselbe auf diesem Wege erhalten werden kann ist also unrichtig.

Was die Ausbeute anlangt, so erhielten wir aus 100 Gr. Oxybenzoësäure etwa 30 Gr. Anthraflavinsäure und 4—5 Gr. Metabenzbioxyanthrachinon. Erstere wurde daran erkannt, dass sie genau alle Eigenschaften besitzt wie wir sie für die aus Anthracen resp. α -Anthrachinonbisulfosäure gewonnene Säure angegeben haben²⁾; dann zeigte noch eine weitere Analyse ihre Reinheit.

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_8O_4$
C	69.85 pCt.	70.00 pCt.
H	3.79 -	3.33 -

¹⁾ Diese Berichte X, 1033.

²⁾ Ebendasselbst IX, 380.

Ferner wurde sie mit Kali geschmolzen und das Produkt als Flavopurpurin erkannt. Schliesslich stellten wir noch die Acetverbindung dar und auch diese besass dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt (227°), den wir für die Diacetylanthraflavinsäure angegeben haben.

Das aus den oben erwähnten Benzollösungen gewonnene Meta-benzbioxyanthrachinon wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und ist dann analysenrein. Wir fügen zu den früher bereits angeführten Zahlen noch eine hinzu:

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_8O_4$
C	69.88 pCt.	70.00 pCt.
H	3.64 -	3.33 -

Es besitzt folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt $291 - 293^{\circ}$. Erstarrt krystallinisch und brennt mit stark leuchtender Flamme. Es lässt sich fast ohne Kohle zurückzulassen, sublimiren. (Die Iso- und Anthraflavinsäure schmelzen noch nicht bei 330° .)

Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Krystallisirt daraus in gelben, wasserfreien Nadeln. (Die Isoanthraflavinsäure in wasserhaltigen Nadeln.)

Leicht löslich in Eisessig. Krystallisirt daraus in glänzenden gelben Nadeln. (Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure sind schwer darin löslich.)

In Wasser unlöslich.

Löslich in Benzol, Aether und Chloroform mit gelber Farbe. Die Lösungen geben keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunklung im Blau.

Unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Löslich in Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Keine Absorptionsbänder. (Isoanthraflavinsäure löst sich mit blutrother Farbe.)

Löslich in Kalilauge, Soda und Ammoniak mit tiefgelber Farbe.

Die Farbe dieser Lösungen ist viel gesättigter als die der Anthra- und Isoanthraflavinsäure in den gleichen Medien.

Die frisch gefällte Substanz mit kochendem Barytwasser übergossen, löst sich darin mit rothgelber Farbe auf und giebt beim Erkalten lange, glänzende, rothe, wasserhaltige Nadeln. Sie verlieren das Krystallwasser bei gelinden Erwärmen und sind dann fast unlöslich in Wasser, was ein Umkrystallisiren unmöglich macht.

Kalksalz fast unlöslich. (Das der Isoanthraflavinsäure leicht löslich.)

Löslich in alkoholischem Blei und Kupferacetat.

In Alaun wenig löslich.

Von Chlorkalk wird es nicht angegriffen.

Es färbt Beizen nicht an.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Metabenzbioxyanthrachinon.

Dass in dem Metabenzbioxyanthrachinon zwei Hydroxylgruppen enthalten sind, zeigte sich bei der Untersuchung seiner Acetverbindung. Dieselbe wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160—180° gewonnen. Sie krystallisirt aus Essigsäure in hellgelben, langen, büschelförmigen, sehr feinen Nadeln, die sich nach längerem Stehen zu grossen, derben, rhombischen Krystallen vereinigen. Vorher abfiltrirt, fallen sie zu einem blassgelben Pulver zusammen. Schmelzpunkt 199°, wobei Gasentwicklung eintritt. Die Verbindung ist unlöslich in kalter Kalilauge, Soda oder Ammoniak. Beim Kochen jedoch mit ersterem Reagens wird sie leicht in ihre Componenten zerlegt.

Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Theorie für $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$
C	66.30 pCt.	66.67 pCt.
H	3.80 -	3.70 -

Eine Atomgewichtsbestimmung lieferte: Metabenzbioxyanthrachinon 73.83 pCt.; Theorie 74.07 pCt.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass sich das Metabenzbioxyanthrachinon in mehr als einer Eigenschaft von der Anthra- und Isoantraflavinsäure, sowie von den anderen bekannten Bioxyanthrachinonen unterscheidet. Noch in einem Punkte weicht sein Verhalten von den beiden genannten Bioxyanthrachinonen wesentlich ab, nämlich in dem Verhalten gegen Kalilauge beim Erhitzen, indem es ungleich leichter als jene davon angegriffen und in ein Purpurin verwandelt wird. Es genügt dazu schon eine alkalische Lösung davon auf dem Sandbade zur Trockne zu verdampfen. Man erhält eine nahezu theoretische Ausbeute. Wir haben jetzt die Versuche mit einer etwas grösseren Menge Substanz wiederholt, und fanden das gebildete Purpurin identisch mit dem Isopurpurin in allen den von uns auf Seite 680, Band X dieser Berichte angeführten Eigenschaften.

Wie oben erwähnt ist die Ausbeute an Anthraflavinsäure eine viel bessere als die an Metabenzbioxyanthrachinon. Auch von dem dritten demnächst zu beschreibenden Körper bilden sich nur kleine Mengen. Es kann dies daher kommen, dass von allen drei Körpern die Anthraflavinsäure am besten der Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur widersteht. Wir haben erstens deswegen und zweitens in der Absicht um zu prüfen ob die Schwefelsäure nur eine wasserentziehende Rolle spielt, angefangen, andere wasserentziehende Mittel anzuwenden. Bis jetzt haben wir nur die Versuche mit Chlorzink abgeschlossen; es bilden sich bei Anwendung desselben

die nämlichen Körper ziemlich in demselben Verhältniss, doch relativ in weit geringerer Menge als bei Anwendung von Schwefelsäure. Auch hierbei tritt keine Isoantraflavinsäure auf.

Das Metabenzbioxyanthrachinon ist das zweite Bioxyanthrachinon, von welchem wir jetzt wissen, dass seine beiden Hydroxylgruppen sich nicht in dem einen Benzolkern befinden, sondern auf beide vertheilt sind.

Ferner sind die Isoantraflavinsäure und das Metabenzbioxyanthrachinon bis jetzt die beiden einzigen Bioxyanthrachinone, welche bei der Kalischmelze dasselbe Trioxyanthrachinon, das Isopurpurin liefern.

Manchester, 24. April 1878.

244. Oscar Landgrebe: Ueber Cyanguanidine.

II. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXI.)

In meiner ersten Mittheilung ¹⁾ habe ich berichtet, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dicyandiphenylguanidin eine Basis entsteht, welche identisch ist mit dem von Hofmann als Nebenproduct bei der Darstellung des Cyananilins erhaltenen Dicyantriphenylguanidin. Dieselbe wurde β -Dicyantriphenylguanidin genannt zum Unterschied von dem beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von α -Triphenylguanidin (Schmpkt. 143⁰) entstehenden Isomeren, welches ich als α -Dicyantriphenylguanidin bezeichnete.

Im Anschluss hieran habe ich gleicherweise das Verhalten des salzsauren Anilins gegen andere Cyanguanidine, das α -Dicyantriphenylguanidin und das Dicyanditolyguanidin, geprüft.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf α -Dicyantriphenylguanidin.

Nach den bei Dicyandiphenylguanidin gemachten Erfahrungen glaubte ich in diesem Falle ebenfalls Substitution eines Phenylrestes, also die Bildung von Dicyantetraphenylguanidin erwarten zu dürfen. Diese Hoffnung hat sich jedoch nicht erfüllt, sondern das α -Dicyantriphenylguanidin lagert sich unter dem Einflusse des salzsauren Anilins einfach in β -Dicyantriphenylguanidin um.

Der Versuch wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Zu einer kochenden alkoholischen Lösung des α -Dicyantriphenylguanidins wurde eine Lösung von salzsaurem Anilin zugefügt. Auch hier färbte sich die Lösung sofort tief braun und auf genügenden Wasser-

¹⁾ Diese Berichte X, 1587