

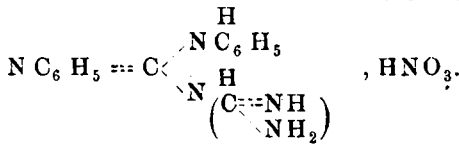
weisser Blättchen abscheidet; sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die wässrige Lösung wird durch Natronlauge gefällt; da sie begierig Kohlensäure anzieht, wurde von einer Analyse Abstand genommen.

**Diphenylguanylguanidin.**

Führt man die Entschweflung des Guanylphenylsulfoharnstoffs bei Gegenwart von Anilin aus, so erhält man aus der tiefrothbraun gefärbten Lösung (aus der zuvor, wie oben, überschüssiges Silber entfernt ist) grau gefärbte Krystalle, welche mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt in Gestalt glänzend weisser Nadelchen von blumenkohlartiger Gruppierung erhalten werden. Ihre Formel ist:  $C_{14} N_6 H_{16} O_3$ .

	Berechnet	Gefunden
C	53.16 pCt.	52.9 pCt.
H	5.06 -	5.45 -
N	26.58 -	26.44 -

Sie stellen das salpetersaure Salz des Diphenylguanylguanidins dar:



Die Krystalle schmelzen bei 231° unter Braunfärbung und lösen sich in Wasser und Alkohol leicht auf; ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge weiss gefällt; der Niederschlag, welcher die Base selbst darstellt, löst sich anfangs auf, bleibt aber bei Zusatz von mehr Natronlauge bestehen; er ist in Alkohol löslicher als in Wasser, reagirt alkalisch und ist luftbeständig.

Mit der Darstellung eines Biguanylphenylguanidins und der des Guanylphenylharnstoffs bin ich noch beschäftigt.

Berlin, organ. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

**387. C. Liebermann und L. Lindemann: Ueber Verbindungen des Anthracens mit Oxydationsstufen des Stickstoffs.**

(Eingegangen am 26. Juni; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Vielfache Versuche, welche angestellt worden sind, um Nitroprodukte des Anthracens zu erhalten, haben nicht zu diesem Ziele geführt, weil sich das Anthracen dabei entweder sogleich zu nicht weiter veränderlichem Anthrachinon oxydirt, oder sofort Nitrosostitu-

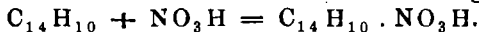
tionsprodukte des Anthrachinons liefert. In anderen Fällen erhält man nur harzige Substanzen, ohne dass es gelingt einen reinen Körper abzuscheiden; und doch ist die Gewinnung der Nitroprodukte des Anthracens wichtig, um endlich zu dem noch immer fehlenden Amidoanthracen, dem Anilin der Anthracenreihe, zu gelangen.

Aus diesem Grunde und um ein milderer Agens als die Salpetersäure selbst anzuwenden, haben wir die rothen Dämpfe, welche bei Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure (1.33 spezifisches Gewicht) entstehen, auf Anthracen einwirken lassen, das in Eisessig suspendirt war.

Salpetersäure - Anthracen,  $C_{14}H_{10} \cdot NO_3H$ . Je nach der Leitung des Verfahrens wurden hier verschiedene Produkte erhalten. Löst man Anthracen zum Theil in Eisessig kochend auf und leitet in den auf etwa  $30^\circ$  erkalteten, jetzt mit Anthracen übersättigten Eisessig die rothen Dämpfe in schnellem Strom und längere Zeit ein, so löst sich meist die ganze Masse für einen Moment mit brauner Farbe auf, um sich dann zum Theil gleich wieder auszuschcheiden. Der ausgeschiedene, hellgelbe Brei wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol, in dem die Substanz ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Hierbei wird die Substanz rein weiss und krystallisirt in Nadeln, oder Prismen, welche unter Entwicklung rother Dämpfe bei  $125^\circ$  schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{14}H_{11}NO_3$  besitzen. Auch aus Alkohol kommt sie in Nadeln, doch verträgt sie nicht längeres Kochen, ohne dass sich der Alkohol gelb färbt.

	Gefunden		Berechnet
C	69.02	69.75 pCt.	69.71 pCt.
H	4.88	5.09 -	4.56 -
N	—	6.34 -	5.81 -

Die Substanz entsteht demnach nach der Gleichung:



Die Ausbeute an dieser Verbindung ist sehr mangelhaft, sie beträgt nur etwa 20 pCt. des angewandten Anthracens. In dem Eisessig bleibt nämlich eine Verbindung gelöst, die nach etwa 24 Stunden in gelben Flocken ausfällt und aus Zersetzungsprodukten der ersten Verbindung besteht. Weiter unten wird von ihr die Rede sein. Ein weiteres Produkt das in der essigsäuren Mutterlauge gelöst bleibt, lässt sich nicht gewinnen, weil beim Entfernen des Eisessigs durch Verdampfen oder Fällen mit Wasser, Verharzung der Substanz eintritt.

Untersalpetersäure - Anthracen,  $C_{14}H_{10} \cdot 2NO_2$ . Leitet man die rothen Dämpfe aus arseniger Säure und Salpetersäure in langsamem Strome und mit der Vorsicht, dass sich alle mitgerissene Salpetersäure in der eingeschalteten, leeren Waschflasche condensirt, in Anthracen ein, welches in der Kälte mit seinem vierfachen Gewicht Eisessig aufgeschlämmt ist, indem man gleichzeitig dafür sorgt, dass

die Temperatur der Lösung 10—15° nicht überschreitet, so ist das Resultat ein anderes. Das Anthracen ändert sein Aussehen nur sehr wenig, enthält aber bald eine Verbindung in beträchtlicher Menge beigemischt, die man nach dem Abfiltriren der Eisessiglösung, durch ihre Schwerlöslichkeit in siedendem Benzol vom Anthracen trennen kann. Durch Umkrystallisiren aus Toluol wird die Verbindung gereinigt und in kleinen, rein weissen Blättern erhalten. In Alkohol sind dieselben sehr schwer löslich. Sie schmelzen bei 194° und zersetzen sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes, der deshalb auch nicht besonders scharf erhalten wird, unter massenhafter Entwicklung rother Dämpfe und Bildung der unten beschriebenen Substanz,  $C_{14}H_9NO_2$ . Die folgenden Analysen zeigen, dass die erstere Substanz die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10} \cdot N_2O_4$  besitzt und daher aus der Addition von  $C_{14}H_{10} + 2NO_2$  entstanden ist:

	Gefunden		Berechnet f. $C_{14}H_{10}N_2O_4$	
C	62.31	62.16 pCt.	62.22 pCt.	
H	4.24	4.27 -	3.70 -	
N	10.28	10.24 -	10.37 -	

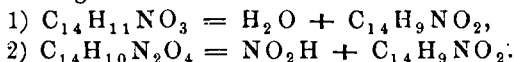
Das Salpetersäure- wie das Untersalpetersäure-Anthracen sind im feuchten Zustande ziemlich leicht zersetzlich, sie färben sich zum Beispiel in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre alsbald gelb. Trocken halten sie sich bei gewöhnlicher Temperatur gut. Die höher siedenden Lösungsmittel wie Eisessig können bei ihnen nicht zur Anwendung kommen, weil sie sich beim Kochen damit unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzen.

Uebergiesst man das Salpetersäure-Anthracen mit verdünntem Alkali, so färbt sich die alkalische Lösung gelb; beim Erwärmen wird die Färbung intensiver, indem ein Theil der Substanz in Lösung geht; ein anderer Theil zersetzt sich zu einem in Alkali unlöslichen, citronengelben Pulver. Das Untersalpetersäure-Anthracen verhält sich bezüglich der Bildung der letzteren Substanz ebenso, indessen tritt diese hierbei als das einzige Produkt der Reaktion auf. Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn das Additionsprodukt,  $C_{14}H_{10}N_2O_4$ , mit einer alkoholischen Anilinlösung gekocht wird.

Nitrosoanthron,  $C_{14}H_9NO_2$ . Aus Alkohol wird das in Alkali unlösliche Spaltungsprodukt in sehr schönen langen, gelben Nadeln erhalten, welche bei 146° schmelzen. Sie sind sehr beständig und haben die Zusammensetzung  $C_{14}H_9NO_2$ .

	Gefunden			Berechnet f. $C_{14}H_9NO_2$	
C	75.87	74.45	75.02 pCt.	75.34 pCt.	
H	4.32	4.49	4.89 -	4.04 -	
N	—	—	6.27 -	6.23 -	

Die Entstehungsweise des Nitrosoanthrons aus Salpetersäure-Anthracen und aus Untersalpetersäure - Anthracen veranschaulichen folgende Gleichungen:



Wir nennen die Verbindung, welche nach dem weiter unten Mitgetheilten höchst wahrscheinlich die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdots \cdots \\ \text{CH}(\text{NO}) \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  hat, „Nitrosoanthron“, indem wir die Anthracenabkömmlinge, in denen eines der Kohlenstoffatome der Mittelgruppe als Carbonyl auftritt, der Kürze wegen als „Anthrone“ bezeichnen.

Nitrosohydranthron:  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ . Das in Alkali lösliche Zersetzungsprodukt kann durch Fällen der alkalischen Filtrate mit Säuren erhalten werden. Die gelbe Lösung scheidet dabei einen farblosen, bis fleischfarbenen Niederschlag ab. Indessen muss die Neutralisation des Alkalis unter guter Kühlung und aus verdünnten Lösungen geschehen, weil sich die neue Substanz sonst unter Entwicklung rother, stechender Dämpfe verändert. Ist man nicht sehr vorsichtig verfahren, so ist die Fällung nur noch unvollständig in Alkali löslich. Diese Zersetzung tritt übrigens beim längeren Stehen der feuchten Substanz oder beim Aufbewahren auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil ein, so dass die Substanz nicht leicht rein zu erhalten ist.

Diese säureartige Verbindung besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

	Gefunden		Berechnet
C	74.48	74.82 pCt.	74.60 pCt.
H	4.85	4.80	4.80

Nitrosohydranthronnatrium,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Na}$ . Die alkalische Lösung dieser Säure scheidet auf Zusatz starker Natronlauge ein Natronsalz in langen, gelben Nadeln ab, welche auf Porcellan abgesaugt und analysirt wurden:

	Gefunden	Berechnet $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Na}$
Na	8.75 pCt.	9.34 pCt.

Die beiden genannten Spaltungsprodukte des Salpetersäure-Anthracens sind es, welche zusammen die freiwilligen Ausscheidungen aus der essigsäuren Mutterlauge vom Letzteren bilden. Indessen tritt in diesen statt der Säure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , häufig und namentlich nach längerem Stehen eine Säure auf, welche sich in Alkohol mit rötherer löst und die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$  also ein Sauerstoffatom mehr zu haben scheint.

Die nahe Beziehung des Nitrosohydranthron zum Nitrosoanthron, welche die Zusammensetzungs-differenz von nur zwei Wasserstoffatome andeutet, legte den Wunsch nahe die beiden Verbindungen in ein-

ander überzuführen. In der That erhält man aus dem Nitrosoanthron beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge eine Säure, welche der obigen ganz ähnlich ist.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_{11}NO_2$
C	74.82 pCt.	74.60 pCt.
H	4.80 -	4.80 -

Beim Trocknen scheint die Substanz Wasserstoff zu verlieren, wenigstens ergab eine bei 60° getrocknete Probe Zahlen, welche besser zu  $C_{14}H_9NO_2$  stimmen.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_9NO_2$
C	75.04 pCt.	75.34 pCt.
H	4.58 -	4.04 -

Ebensoliefert die direkte Reduktion des Nitrosoanthrons,  $C_{14}H_9NO_2$ , mit Zinn und Eisessig ohne Weiteres quantitativ die Säure  $C_{14}H_{11}NO_2$ . Führt man die Reduktion in energischerer Weise aus, indem man dem Eisessig etwas rauchende Salzsäure zusetzt, so gehen beide Verbindungen in ein Gemisch von Anthracen und Anthracenhydrür über, indem sich gleichzeitig Ammoniak bildet. Diese letztere Thatsache zeigt, wie lose die Stickstoffatome in diesen Verbindungen gebunden sind.

Was die Constitution dieser aus den Additionsprodukten sich ableitenden Verbindungen anbetrifft, so lässt sich zeigen, dass die stickstoffhaltigen Gruppen in ihnen an den die beiden Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffatomen des Anthracens sich befinden. Wenn man nämlich die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig, wie in der Luck'schen Anthracenprobe auf diese Verbindungen anwendet, so erhält man aus ihnen reines Anthrachinon, indem die Stickstoffgruppe zum Theil in Form rother Dämpfe entweicht. Die erhaltenen Anthrachinonmengen sind übrigens nicht ganz der Theorie entsprechend, bei der Verbindung  $C_{14}H_9NO_2$  wurden 86 pCt. bei der Säure sogar nur 60 pCt. der berechneten Anthrachinonmengen erhalten, wahrscheinlich, weil durch die gleichzeitige Anwesenheit der Salpetersäure und Chromsäure ein Theil dieser Complexe vollständig zerstört wird.

Dichloranthracentetrachlorid,  $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_4$ . Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde noch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitrosoanthron studirt. Zu dem Zwecke wurde das Gemisch beider Substanzen in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt. Der Druck beim Oeffnen der Röhren ist nicht sehr bedeutend. Das in Wasser gegossene Reaktionsprodukt ist eine graue Masse, die durch Auskochen mit Alkohol von Verunreinigungen befreit ziemlich weiss erscheint. Man krystallisirt sie darauf aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol um, wobei sie in schönen, weissen Nadeln erhalten wird, welche bei 205—207° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_8Cl_6$
C	43.17 pCt.	43.19 pCt.
H	2.31 -	2.03 -
Cl	54.47 -	54.50 -

Die alkoholische Lösung dieser Verbindung fluorescirt nicht. Das Dichloranthracentetrachlorid zersetzt sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt und giebt ein in gelben, bei  $240^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirendes Chlorsubstitutionsprodukt des Anthracens, welches noch nicht genauer untersucht wurde. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Substanz ebenfalls gelb und es bildet sich:

Tetrachloranthracen,  $C_{14}H_6Cl_4$ .

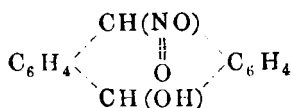
Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer, in Eisessig, beim Sieden leichter löslich, sie krystallisirt in gelben Nadeln, die bei  $152^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_6Cl_4$
C	52.51 pCt.	53.16 pCt.
H	2.30 -	1.90 -
Cl	44.74 -	44.94 -

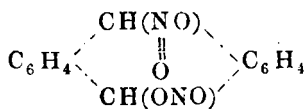
Das obige Dichloranthracentetrachlorid ist nicht identisch mit der von Diehl beschriebenen gleichzusammengesetzten Verbindung, welche bei  $141-145^{\circ}$  schmelzen soll. Indessen ist es fraglich, ob Diehl eine reine Verbindung in Händen hatte. Desgleichen ist das vorbezeichnete Tetrachloranthracen mit dem von Graebe und Liebermann beschriebenen isomer, welches bei  $220^{\circ}$  schmilzt.

Aus dem Tetrachloranthracen entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ein schön krystallisiertes Dichloranthrachinon, welches in der Kalischmelze eine Alizarinfärbung gab. Das entstehende Oxyanthrachinon ist noch nicht weiter untersucht worden.

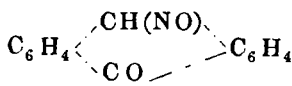
Folgende Constitutionsformeln entsprechen dem Verhalten der beschriebenen Substanzen am besten; sie können indessen nicht als vollkommen bewiesen gelten.



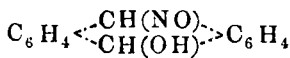
Salpetersäureanthracen,



Untersalpetersäureanthracen,



Nitrosoanthron, .



Nitrosohydranthron.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

### 388. C. Liebermann und R. Knietsch: Ueber die Zusammensetzung des Aeskulins und Aeskuletins.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Die Formeln, welche dem Aeskulin und dem aus ihm entstehenden Aeskuletin nach den von Schiff und von Zwenger bestätigten Angaben Rochleder's zukommen, lassen diese beiden Substanzen als relativ einfache Glieder der Gruppe von Glycosiden erscheinen, welche in letzterer Zeit in dem Laboratorium des Einen von uns mehrfach bearbeitet worden sind. Es lässt sich deshalb hoffen, beim Aeskulin einen Einblick in die Constitution zu gewinnen, welche die Complizirtheit des Quercitrins und Xanthrohammins verwehren. Versuche dieser Art liegen auch für das Aeskuletin bereits von Schiff vor. Bevor wir eine Untersuchung nach dieser Richtung unternahmen, hielten wir es indess für nöthig, die unserer Ansicht nach nicht zweifellos feststehende Rohformel des Aeskulins und Aeskuletins noch erst durch neue Versuche zu bestätigen.

Die folgenden, sich vielfach untereinander kontrolirenden Bestimmungen zeigen durch ihre durchgehende Uebereinstimmung auf das Bestimmteste, dass in der That Rochleder's Rohformeln richtig, die von Schiff aufgestellten Constitutionsformeln aber unzulässig sind.

Das Aeskulin wurde aus Kastanienrinde oder aus käuflichem Kastanienextrakt dargestellt. Man thut gut sich durch einen Vorversuch im Kleinen von dem Gehalte der Rinde oder des Extractes an Aeskulin zu überzeugen, da uns derartige Drogen begegnet sind, welche nur sehr wenig und stark verunreinigtes Aeskulin enthielten. Die ungeeignete Droge giebt sich leicht durch die mangelhafte und unschöne Fluorescenz der wässerigen Lösung zu erkennen. Gute Rinde liefert sehr schön fluorescirende Lösungen und eine sehr grosse Menge Extract (6 k Rinde gaben  $1\frac{1}{2}$  k Extract). Die von Rochleder vorgeschriebene Fällung des wässerigen Extractes mit Alaunlösung unterliessen wir, da man durch einige spätere Krystallisationen