

Nitrosoanthron.

Eine ähnliche Substanz entsteht beim Kochen des Nitrits mit Alkohol und wahrscheinlich auch mit Eisessig. Da sich die Reaktion mit Alkohol nur langsam vollendet, wurde im zugeschmolzenen Rohr mit etwa dem 6fachen Gewicht Alkohol 2 Stunden bei 120° erhitzt. Ein Theil der Substanz war jetzt in gelben Nadeln ausgeschieden, die bei 135° ohne Gasentwicklung schmolzen und bei höherer Temperatur ruhig destillirten. Aus Alkohol liess sich die Verbindung in schön citronengelben Nadeln leicht umkrystallisiren. In Alkali war sie unlöslich. Sie ist stickstoffhaltig.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$
C	76.05	76.49 pCt.
H	5.53	5.18 -
N	5.89	5.58 -

Die Verbindung, welche ein Atom Sauerstoff weniger, als die vorige enthält, entspricht dem von Lindemann und dem Einen von uns aus dem Untersalpetersäureanthracen dargestellten Nitrosoanthron.

Sehr bemerkenswerth ist die Endreaktion, welche der Alkohol sowohl auf das Aethylanthrahydrnitrit, als auf das Aethylnitroanthron ausübt. Man erhitzt zu dem Zweck etwa 4 Stunden mit 8—10 Theilen Alkohol auf 140°. Nach der Reaktion wird der stark nach Salpétrigäther richende Alkohol verdunstet, wobei ein Oel zurückbleibt, welches in der Kälte nach Zusatz eines Stäubchens Aethyloxanthranols bald erstarrt. Auf Porzellan abgesaugt, mit wenig Benzol aufgenommen und mit Petroleumäther versetzt, scheiden sich alsbald die charakteristischen, glänzenden Nadeln des Aethyloxanthranols ab. Die Substanz war stickstofffrei und schmolz bei 108°. Die Analyse ergab die Zahlen des Aethyloxanthranols:

	Gefunden	Berechnet
C	80.23	80.67 pCt.
H	6.08	5.88 -

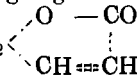
Dieser Befund beweist deutlich, dass auch in den vorbesprochenen Aethylderivaten die Umwandlungen an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens vorgehen.

Berlin, organ. Laboratorium der techn. Hochschule.

99. C. Liebermann u. H. Mastbaum: Nachtrag zum Aeskuletin.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Wegen der von Tiemann angeregten Frage, ob das Aeskuletin ein Oxyumbelliforon $C_6H_2(OH)_2$ sei, schien es uns erwünscht, für das kürzlich von dem Einen von uns und Knietsch



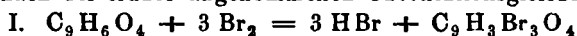
beschriebene Tribromäskuletin mit noch grösserer Sicherheit, als dies bisher geschehen war, festzustellen, dass die drei Bromatome sämtlich Wasserstoff substituierend und nicht etwa zwei derselben durch Addition aufgenommen seien. Da der procentische Unterschied zwischen den beiden, sich so ergebenden Formeln $C_9H_5Br_3O_4$ und $C_9H_6Br_3O_4$ ein verhältnissmässig kleiner ist, und der Wasserstoffgehalt, auf welchen die Differenz hauptsächlich fällt, in Folge des starken Bromgehalts der Substanz leicht etwas zu hoch gefunden wird und auch früher gefunden worden war, wählten wir einen indirekten Weg, der die Frage leicht zu entscheiden gestattet. Man braucht nämlich nur für eine bekannte Menge Aeskuletin den Verbrauch an Brom und die Menge der gebildeten Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, um eine zweifellose Antwort zu erhalten.

Zu dem Zweck wird eine genau gewogene Menge reinen Aeskuletins in eisessigsaurer Lösung in ein Kölbchen gebracht, welches durch einen dreifach durchbohrten Kork geschlossen ist. In der mittleren Bohrung steckt ein Tropftrichter, der für jedes Molekül Aeskuletin drei Moleküle Brom enthält; die beiden anderen Durchbohrungen tragen je eine rechtwinklig gebogene Röhre, von denen die eine unter der Flüssigkeit endet und durch einen Quetschhahn verschlossen ist, während die andere, gerade unter dem Kork endigende, zu einem mit Wasser gefüllten Péligot'schen Absorptionsapparat führt.

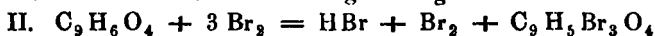
Von diesem letzteren wird die gesammte Bromwasserstoffsäure aufgenommen, welche beim Zulassen des Broms zur eisessigsäuren Aeskuletinlösung gasförmig entweicht. Gleich nach Beendigung des Zutropfenlassens öffnet man den Quetschhahn der unter der Lösung mündenden Röhre und saugt, indem man schliesslich die Eisessiglösung erwärmt, einen Luftstrom durch den Apparat, der die über der Flüssigkeit stehende Gasmenge in den Absorptionsapparat treibt. Nach mehrstündigem Stehen krystallisirt das Tribromäskuletin ziemlich vollständig aus, zu seiner völligen Fällung setzt man nachträglich in kleinen Antheilen das mehrfache Volum Wasser zur Lösung und lässt wieder längere Zeit stehen. Das Tribromäskuletin wird alsdann auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach vollständigem Trocknen bei 110° gewogen.

Das Filtrat, sowie die Flüssigkeit in dem Péligot'schen Apparat ist klar und nicht gelb gefärbt, wodurch schon die Abwesenheit freien Broms bewiesen ist, das sich übrigens auch durch Jodkaliumstärkekleister nicht nachweisen lässt. Die Filtrate und der Inhalt der Péligot'schen Röhre werden nun vereinigt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem aliquoten Theil die Bromwasserstoffsäure durch Fällung als Bromsilber bestimmt. Ein anderer aliquoter Theil wird eingedampft, um eine kleine (einige Procent betragende) Menge Tribromäskuletin, welche in Lösung geblieben ist, zu gewinnen und

in Rechnung zu ziehen. Im Folgenden sind die gefundenen Werthe mit den nach der früher angenommenen Substitutionsgleichung



und den aus der theilweisen Additionsleichung:



sich ergebenden zusammengestellt:

Angewendet: 0.6226 g Aeskuletin und 1.6790 g Br.

	Gefunden	Berechnet für	
		Gleichung I	Gleichung II
Br	0	0	0.5597 g
HBr	0.8328	0.8387	0.2833
$\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_4$	1.4170	1.4511	1.4560

Hieraus folgt einerseits die Richtigkeit der früher aufgestellten Formel für das Tribromäskuletin und andererseits, dass das Aeskuletin nicht das geringste Additionsvermögen für Brom besitzt. Vorläufig galt es nur dies etwaigen Einwänden gegenüber zu konstatiren, ohne dass wir daraus einen Schluss auf die Constitution des Aeskuletins ziehen wollen.

In der oben citirten Abhandlung des Einen von uns wurde auch der schöne Farbstoff erwähnt, welcher aus der Doppelverbindung von Paraäskuletin mit primärem Natriumsulfit durch Ammoniak entsteht, und welchen Rochleder als Aescorcein bezeichnet hat. Obwohl wir denselben noch nicht soweit rein dargestellt haben, um ihn mit Erfolg der Analyse zu unterwerfen, möchten wir doch seine hervorragendsten Eigenschaften hier kurz erwähnen.

Den Dämpfen von Ammoniak ausgesetzt färbt sich das befeuchtete Doppelsalz des Paraäskuleltins alsbald durch mehrere Farbtöne hindurch schön blau, die eingetrocknete Lösung zeigt prachtvoll violetten Metallglanz. Mit Wasser erhält man eine blaue Lösung, ebenso mit Barytwasser, Bleizucker giebt bei Gegenwart von Ammoniak eine blaue Fällung. Das Bleisalz lässt sich mit Schwefelwasserstoff zerlegen, das von Schwefelwasserstoff befreite, farblose Filtrat enthält den reducirten Farbstoff, da es auf Zusatz von Natronlauge sich grün und dann blau mit blutrother Fluorescenz färbt. Der Reduktionsfarbstoff löst sich nicht in Aether; auch der reoxydirte Farbstoff ist in Aether unlöslich. Gegen Seide verhält er sich nicht als direkter Farbstoff.

Beim Stehen verändert sich der ursprüngliche Farbstoff, wahrscheinlich unter Verlust von Ammoniak. Eingetrocknet bildet er dann eine braune und schwach grün glänzende Masse. Sie löst sich in destillirtem Wasser ohne Fluorescenz auf, beim Alkalischemachen nimmt die Lösung einen rosarother Farbenton mit zinnoberfarbiger Fluorescenz an, welche an Intensität und Schönheit der des Fluoresceins in keiner Weise nachsteht. Zur Hervorrufung der Fluorescenz gehört

so wenig Alkali oder Erdalkali, dass sie schon von Wasserleitungswasser hergestellt wird; man kann dadurch augenblicklich das destillierte Wasser von nichtdestilliertem unterscheiden. Wahrscheinlich wird sich diese Substanz in der Alkalimetrie bald einbürgern, da der Uebergang von der alkalischen zur sauren Reaktion und umgekehrt auch bei stark gefärbten Flüssigkeiten, wie Indigcarminlösung u. A. in Folge der Fluorescenzerscheinung noch sehr scharf hervor tritt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff unverändert mit schöner Veilchenfarbe; beim Erwärmen wird diese Lösung blau. Der einmal roth gewordene Farbstoff wird über Ammoniak und mit verdünntem Alkali nur sehr langsam wieder blau. Ebenso wird seine Lösung durch Baryt erst nach dem Kochen blau, diese Lösung fluorescirt blutroth. Stärkere Kalilauge giebt beim Erwärmen Blaufärbung ohne Fluorescenz, bei weiterem Erhitzen ein wenig schönes Grün, endlich missfarbene Töne, während ein chinolinähnlicher Geruch sich entwickelt.

Die vorgenannten farbigen Lösungen besitzen meist auch ein scharfes Absorptionsspektrum.

100. Emil Fischer: Ueber Orthohydrazinzimmtsäure.

(Eingegangen am 3. März.)

Nach den Untersuchungen von Baeyer¹⁾ scheint die innere Anhydridbildung bei den aromatischen Orthamidosen nur dann stattzufinden, wenn der zu bildende stickstoffhaltige Ring, wie beim Oxindol oder Carbostyryl, fünf oder sechs Glieder enthält. Eine weitere Stütze erhielt diese Ansicht durch die von mir²⁾ vor einiger Zeit gemachte Beobachtung, dass die Orthohydrazinbenzoëssäure zum Unterschiede von der Anthranilsäure sehr leicht ein inneres Anhydrid

bildet, welches unzweifelhaft die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C O \\ \diagdown N H \end{array} \diagup NH$ besitzt und mithin ebenfalls einen aus fünf Atomen bestehenden Seitenring enthält.

Nach diesen Resultaten schien es mir für die Erkenntniss des Gesetzes jener Anhydridbildung von grosser Wichtigkeit, das Verhalten der Orthohydrazinzimmtsäure kennen zu lernen.

Die Anhydridbildung kann hier in verschiedener Weise stattfinden, je nachdem die Carboxylgruppe mit dem ersten oder zweiten Stickstoff der Hydrazinkette in Bindung tritt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 582; XIII, 115.

²⁾ Ebendasselbst XIII, 679.