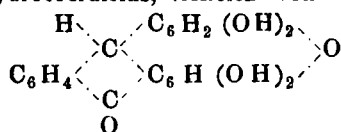


Entstehung des Tetraacetyl-galleïns, die Chinongruppe reducirt, und es erklärt sich, dass der rothgefärbte Triacetyläther, der noch die rosolsäureähnliche Bindung enthält, mit schwefliger Säure sich zu einer farblosen Doppelverbindung vereinigt.

Ob die bei Reduktion des Triacetylcoeruleïns entstehende farblose Verbindung ein Triacetylcoerulin, oder das Derivat eines dem Coerulin isomeren Tetrahydrocoeruleïns, vielleicht von der Formel:



ist, muss dahingestellt bleiben. Für das letztere scheint zu sprechen, dass diese Verbindung auch in saurer Lösung sich schnell oxydirt, während Coerulin in saurer Lösung beständiger ist.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt das Coeruleïn wie das Phenolphthalideïn Phenylanthracen.

Eine ausführliche Abhandlung über das Galleïn und Coeruleïn wird demnächst in den Annalen erscheinen.

München, 3. Juni 1881.

247. Ad. Claus und O. May: Ueber Azoptalsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der Azoptalsäure wird reine Nitroptalsäure¹⁾ in verdünnter Natronlauge zur schwach alkalischen Reaction gelöst, und in diese Lösung auf 100 g der Säure das Amalgam aus 60 g Natrium und 4 kg Quecksilber unter lebhaftem Umschütteln nach und nach — zuerst in sehr kleinen Portionen und unter Abkühlen des Reaktionsgefäßes — eingetragen. Im Anfang nimmt die Flüssigkeit eine immer dunkler werdende grünbraune Farbe an, die allmählig in rothbraun übergeht. Nach dem Zugeben der ganzen Amalgammenge erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbad, bis sich Gasblasen von Wasserstoff entwickeln. War eine ziemlich concentrirte Lösung zur Anwendung gekommen, so scheidet sich während der Reduktion in der Kälte ein gelbbrauner Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen

¹⁾ Die Nitroptalsäure haben wir durch Nitriren aus Phtalsäureanhydrit (May, Inaug.-Dissert., Freiburg, 1880) dargestellt. Die vollkommen reine Säure schmilzt bei 219—220° C. (uncorr.), wonach die früheren Angaben des Schmelzpunktes (zu 212—213° C.) zu berichtigen sind.

oder beim Verdünnen mit Wasser leicht wieder auflöst. — Nach gehörigem Concentriren der direkt gewonnenen alkalischen Lösung krystallisirt beim Stehen der syrupdicken Flüssigkeit das azophtalsaure Natron in schönen Krystallen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser leicht rein erhalten werden.

Die freie Azophtalsäure wird aus den Lösungen des Natronsalzes durch Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. in Form eines lockern, goldgelben Niederschlages ausgefällt, der in dieser Form in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist. Nach dem Trocknen bildet die Säure ein feines, rein gelbes Pulver, das von viel kochendem Wasser gelöst wird und beim langsamen Erkalten dieser Lösung zum Theil in kleinen Krystallnadelchen sich ausscheidet. Die wässrigen Lösungen reagiren stark sauer. In Aether und Alkohol ist die Säure nicht löslicher als in Wasser. Beim Erhitzen beginnt sie bei etwa 220° C. sich zu bräunen, fängt bei 230° C. an zu schmelzen, schmilzt aber vollkommen erst bei 250° C. unter lebhafter Zersetzung. Durch sehr vorsichtiges Erhitzen kleiner Mengen gelingt es, aus der trocknen Azophtalsäure ein in gelblich weissen, feinen Nadeln sich ansetzendes Sublimat zu erhalten, das jedoch noch nicht näher untersucht werden konnte. Uebrigens tritt diese Sublimation schon bei 140 bis 150° C. ein, denn wenn man bei dieser Temperatur zu trocknen versucht, ist kein constantes Gewicht zu erzielen, obgleich die Säure schon bei 120° C. vollkommen entwässert ist, wie die folgende mit bei dieser Temperatur getrockneter Substanz ausgeführte Analyse beweist:

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_8$	Gefunden
C	53.63	53.56 pCt.
H	2.79	2.98 -
N	7.81	7.93 -

Das Azophtalsause Natron krystallisirt sehr schön in grossen, gelbrothen Krystallen von der Farbe des sauren chromsauren Kalis, welche die Combination zweier monoklinen Prismen darstellen und einen starken Dichroismus zeigen. Die Krystalle enthalten 10 Moleküle Krystallwasser, verwittern schon bei gewöhnlicher Temperatur und verlieren ihr Wasser bei 110° C. vollkommen; das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch — das krystallisirte Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und die concentrirten Lösungen haben eine dunkelrothbraune Farbe.

Die Krystallwasserbestimmung ergab 28.62 und 28.3 pCt. H_2O ; die Formel, $Na_4 \cdot C_{16}H_6N_2O_8 + 10H_2O$, verlangt 28.75 pCt. H_2O .

Für das entwässerte Salz lieferten die Analysen folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I	II	III	
C	30.6	29.9	—	—	
H	4.2	4.4	—	—	-
Na	20.62	20.59	20.38	20.618	-

Das Azophtalsäure Kali krystallisirt in feinen, langen, meist zu dicken Bündeln vereinigten Nadeln von brauner Farbe und prachtvollem gelbbraunen Metallglanz; die Krystalle enthalten 6 Moleküle Krystallwasser, das sie bei 110° C. vollständig abgeben, und sind an feuchter Luft zerfliesslich.

Gefunden wurden: 18.3 pCt. und 17.9 pCt. H₂O, während die Formel $K_4 \cdot C_{16}H_8N_2O_8 + 6H_2O$ 17.5 pCt. H₂O verlangt.

Das entwässerte Salz lieferte 29.61 pCt. und 29.92 pCt. K — berechnet 30.04 pCt. K.

Saure Salze der Alkalimetalle haben wir bis jetzt nur in kleinen, nadelförmigen oder undentlichen Krystallen von nicht constanter Zusammensetzung erhalten können.

Beim Eindampfen einer Auflösung von Azophtalsäure in überschüssigem Ammoniak wird die Flüssigkeit allmählig sauer und scheidet nach sehr starker Concentration ein körniges Krystallpulver aus. Das neutrale Ammoniaksalz, das man erhält durch stets erneuerten Zusatz von Ammoniak zu der eindampfenden Lösung, scheint nicht zu krystallisiren, sondern bildet schliesslich eine braune, harzige Masse.

Die Azophtalsäure Magnesia dagegen krystallisirt leicht in grossen, prachtvoll gelbrothen, durchsichtigen Krystallaggregaten. Diese sind an der Luft beständig, lösen sich ziemlich leicht in Wasser und enthalten 18 Moleküle Krystallwasser, entsprechen also der Formel: $Mg_2 \cdot C_{16}H_8N_2O_8 + 18H_2O$.

Gefunden 44.85 pCt. H₂O, und in dem entwässerten Salz 11.67 pCt. Mg.

Berechnet 44.62 pCt. H₂O, und in dem entwässerten Salz 11.93 pCt. Mg.

Das Azophtalsäure Silber fällt aus den Lösungen der neutralen Salze auf Zusatz von salpetersaurem Silber als gelber, pulveriger Niederschlag, der in Wasser unlöslich, auch am Licht ziemlich beständig ist und beim Erhitzen schwach verpufft. — Das Salz ist wasserfrei.

Gefunden 54.5 pCt. Ag; Berechnet 54.9 pCt. Ag.

Der Azophtalsäure Baryt ist gleichfalls ein in Wasser unlöslicher, gelber, pulverförmiger Niederschlag, der kein Wasser enthält. — Gefunden 43.86 pCt. Ba; Berechnet 43.63 pCt. Ba.

Bei der trocknen Destillation eines Gemenges von azophtalsäurem Kalk (dem Barytsalz ganz ähnlicher Niederschlag) mit Kalk wird Azophenylen neben einer Anzahl anderer, meist öligere Produkte

erhalten; ob bei der gleichen Behandlung des Kupfer- resp. Silber- salzes (analog dem Verhalten der entsprechenden azobenzoësauren Salze) Azobenzol gebildet wird, ist noch zu constatiren.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, oder auch mit Zinn- chlorür wird die Azophtalsäure in der Hitze leicht in eine neue Säure — voraussichtlich Benzidintetracarbonsäure — übergeführt, mit deren eingehender Untersuchung Hr. Hemmann im hiesigen Laboratorium augenblicklich noch beschäftigt ist.

Freiburg i/B., 10. Juni 1881.

248. Ad. Claus und C. Diernfellner: Ueber Nitrobromanthra- chinone.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben die vor einiger Zeit (diese Berichte XIV, 977) mitge- theilten Untersuchungen fortgesetzt, hauptsächlich in der Absicht, solche substituirte Anthrachinonderivate aufzufinden, in welchen Brom- atome resp. Nitrogruppen der einfachen Umsetzung mit Kali, Am- moniak u. s. w. in ähnlicher Weise zugänglich sind, wie das für die Di- nitrochlorbenzole nachgewiesen ist.

Ein Gemisch von 2 Theilen rauchender Schwefelsäure und 3 Theilen rauchender Salpetersäure wirkt auf Tribromanthra- cen schon in der Kälte ziemlich heftig ein: Allein nach kurzer Zeit hört diese Reaktion auf und man muss nun längere Zeit kochen, um vollständige Lösung zu erzielen. Beim Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser fällt ein gelber, voluminöser Niederschlag aus, aus dem man nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig Kry- stallnadeln von schön gelber Farbe erhält, die den constanten Schmelz- punkt 213° C. (uncorr.) besitzen. Wie die Analysen ergeben, ist diese Verbindung:

Dinitromonobromanthrachinon: $C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	44.56	43.72	44.12 pCt.
H	1.32	2.19	2.00 -
Br	21.22	20.51	20.87 -

Die Krystalle lösen sich, wie in Eisessig, so auch ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, weniger in Aether und in Alkohol; sie sind nicht sublimirbar, sondern zersetzen sich, nachdem sie bei