

falls aber ist erwiesen, dass die Stellung der Hydroxylgruppen einen bedeutenden Einfluss auf die Reduktion der Bioxyanthrachinone ausübt.

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass die Desoxy-isoanthraflavinsäure der erste Repräsentant einer neuen Körperklasse ist, die zwischen den Bioxyanthrachinonen und den Bioxyanthracenen ihre Stelle findet.

Berlin, Org. Laboratorium der technischen Hochschule.

203. H. Roemer und M. Schwarzer: Ueber Tetranitroisoanthraflavinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von H. Roemer.]

(Eingegangen am 28. April.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist gezeigt worden, dass sich die Isoanthraflavinsäure gegen Reduktionsmittel anders verhält als das Alizarin. Dasselbe ist der Fall der Einwirkung der Salpetersäure gegenüber; wenn man nämlich Isoanthraflavinsäure unter Bedingungen, die beim Alizarin zur Bildung des β -Mononitroalizarins, der Alizarinorange, führen, mit Salpetersäure behandelt, so findet absolut keine Einwirkung statt, aber kalte rauchende Salpetersäure greift die Isoanthraflavinsäure an. Um ein möglichst einheitliches, gleich krystallisiertes Produkt zu erhalten, verfährt man am besten folgendermaassen: man trägt fein zerriebene, krystallwasserfreie, d. h. bei 100° getrocknete Isoanthraflavinsäure in kleinen Portionen in überschüssige Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 ein. Es findet anfangs eine lebhaftere Reaktion statt, die schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt wird, bis gerade vollständige Lösung eingetreten ist. Nach kurzer Zeit scheiden sich derbe, glänzende Krystalle aus; dieselben werden von der Flüssigkeit getrennt und mit stark verdünnter Salpetersäure gewaschen. Die Mutterlauge giebt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, eine zweite Krystallisation derselben Verbindung. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und wurde aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert, und zwar verfährt man am besten so, dass man in Wasser löst unter Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak, und der heissen Lösung etwas Salpetersäure zufügt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in gelben, glänzenden Blättchen aus, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren weder Eigenschaften noch Zusammensetzung ändern.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet f. $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$
	I.	II.	
C	40.66	—	40.00 pCt.
H	1.28	—	0.97 »
N	—	12.94	13.33 »

Es hatte sich also eine vierfach nitrierte Verbindung, die Tetra-isoantraflavinsäure gebildet.

Ihre Eigenschaften sind folgende:

Schmelzpunkt noch nicht bei 300°. Höher erhitzt: Verpuffung.

Sehr leicht löslich in Wasser mit rothgelber Farbe.

In Alkohol und in Aether ebenso.

In Eisessig schwer löslich.

In Benzol fast unlöslich.

In Salpetersäure schwer löslich mit gelber Farbe, krystallisirt daraus in gelben Blättchen.

In Alkalien und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Ammoniakdämpfe färben die gelben Krystalle intensiv roth. Auch Tabakranch bringt diese Veränderung hervor.

Wird die Lösung in Kalilauge oder Ammoniak mit Zinkstaub gekocht, so geht die rothe Farbe in rothgelb, gelb, schliesslich grüngelb und nach längerem Stehen an der Luft in dunkelgrün über. Auf Zusatz von Salzsäure wird diese Lösung purpurfarben und zeigt zwei Absorptionsbänder in Gelb.

Kochen mit Natriumsulphydrat bringt ebenfalls eine Reihe von Farbenveränderungen hervor, bis schliesslich eine tiefviolette Lösung entsteht.

Beizen werden nicht angefärbt; dagegen werden Wolle und Seide schön orangegelb gefärbt. Beim Nitroalizarin ist gerade das Umgekehrte der Fall, Thonerdebeizen geben die bekannte schöne Orange-farbe, während Wolle und Seide nicht angefärbt werden.

Salze.

Unter ihnen ist besonders das Kaliumsalz durch seine Schönheit ausgezeichnet, und haben wir dasselbe zur weiteren Bestätigung der obigen Formel analysirt. Es wird am besten dargestellt durch Zusatz einer Lösung von essigsauerm Kali zur concentrirten Lösung der Nitrosäure. Beim Erkalten scheiden sich lange seidenglänzende rubinrothe Nadeln aus, die krystallwasserhaltig sind. Bei 120° verlieren sie das Krystallwasser und nehmen die lufttrockenen Krystalle an Gewicht ab um:

	Berechnet
Gefunden	für $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2 \cdot \begin{smallmatrix} O & K \\ \vdots & \vdots \\ O & K \end{smallmatrix} 2H_2O - 2H_2O$
7.76	6.76 pCt.

Die Kaliumbestimmung ergab im wasserfreien Salz:

	Berechnet
Gefunden	für $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2 \cdot \begin{smallmatrix} O & K \\ \vdots & \vdots \\ O & K \end{smallmatrix}$
K 15.78	15.70 pCt.

Es hatte sich also das neutrale Salz gebildet.

Das Natriumsalz ist viel leichter löslich als das Kaliumsalz.

Das Silbersalz bildet sich beim Versetzen einer heissen, ammoniakalischen Lösung der Nitroverbindung mit salpetersaurem Silber. Lange, glänzende, rothbraune Nadeln.

Die Anthraflavinsäure, auf deren grosse Aehnlichkeit mit der Isoanthraflavinsäure hingewiesen wurde, giebt ebenfalls eine Tetranitroverbindung¹⁾. Ferner auch das von Schunck und dem Einen von uns entdeckte Anthrarufin²⁾, wie dies Liebermann und Giesel³⁾ gezeigt haben. Von diesen beiden Bioxyanthrachinonen ist nachgewiesen, dass ihre Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sind, und so ist dies eine weitere Stütze für unsere Annahme, dass dasselbe bei der Isoanthraflavinsäure der Fall ist.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

204. Victor Meyer: Ueber Nitrosokörper und die Ketinbildung.

(Eingegangen am 26. April.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther und seine Homologen entstehen, wie ich vor einigen Jahren zeigte, 3 verschiedene Arten von Substitutionsprodukten, nämlich:

- 1) Nitrosoacetessigäther $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$,
- 2) Nitrosoaceton $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2(\text{NO})$ und dessen Homologe,
- 3) Nitrosopropionsäure $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOH}$ (und, nach neuen Versuchen des Hrn. Wleügel, auch deren Homologe).

Von diesen Substanzen verhält sich, soweit bisher geprüft, nur die Nitrosopropionsäure bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff den sonstigen bekannten Nitrosokörpern gleich, indem sie in Amidopropionsäure (Alanin) übergeht⁴⁾. Die Nitrosoacetone zeigen ein durchaus anderes Verhalten; unter Verdoppelung des Moleküls gehen sie in »Ketine« über. Während man erwarten sollte, dass z. B. das Keton $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2(\text{NO})$ ein Amidoaceton $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2(\text{NH}_2)$ oder dessen Anhydrid $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2$



geben werde, liefert es statt der Base $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ eine solche, deren

¹⁾ Schunck und Roemer, Lit. Philos. Soc. Manchester 1876.

²⁾ Schunck und Roemer, diese Berichte XI, 1176.

³⁾ Liebermann und Giesel, diese Berichte XII, 188.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1116.