

wurde mit etwas Eisessig versetzt und mit Wasser gefällt. Die gelben Flocken erwiesen sich als Dinitrotribromnaphtalin:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_3Br_3(NO_2)_2$
C	26.19	26.27 pCt.
H	1.38	0.85 »
N	6.03	6.15 »
Br	52.52	52.74 »

Da also auch dieser Weg das vierte Wasserstoffatom desselben Kernes glatt zu ersetzen versagte, so habe ich schliesslich noch versucht, durch Sulfuriren des Tribromnaphtalins das letzte Wasserstoffatom des Kernes, in welchem sich die drei Bromatome befinden, durch die Sulfurylgruppe zu ersetzen. Hierbei habe ich eine Bromnaphtalin-sulfosäure erhalten, welche einer Metallbestimmung ihres Baryum-salzes nach eine Tribromnaphtalinmonosulfosäure sein dürfte, dieselbe aber bisher nicht genügend weit untersucht. Immerhin scheinen mir die vorliegenden Versuche genügen darzuthun, dass ganz besondere Schwierigkeiten dem glatten Ersatz des vierten Wasserstoffs desselben Kernes in einem dreifach substituirtten Naphtalin entgegenstehen.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 430. S. Haller: Ueber Sylvin- und Pimarsäure.

(Eingegangen am 5. August.)

Ueber die Sylvin- und Pimarsäure existiren, mit alleiniger Ausnahme der procentischen Zusammensetzung, so viele divergirende Angaben, dass Herr Professor Liebermann mich veranlasste, im Anschluss an seine vor Kurzem begonnene Untersuchung<sup>1)</sup> dieser Säuren und der ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, einige neue controllirende Versuche vorzunehmen. Ich war dabei in der angenehmen Lage, einen im hiesigen Laboratorium in ziemlich grosser Menge aus Galipot resp. Kolophonium dargestellten Vorrath an beiden Säuren in nahezu reinem Zustand als Ausgangsmaterial benutzen zu dürfen.

Die endliche Reinigung, welche auch das Auffinden etwaiger Nebensubstanzen bezweckte, geschah zunächst in der Weise, dass die feingepulverten Säuren durch Schütteln mit ca. 3procentiger Natron-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1884.

lange in Lösung gebracht wurden. Hierbei lösten sie sich nur etwa zu  $\frac{2}{3}$  auf; der Rest wurde für sich untersucht. Hier sei gleich bemerkt, dass die scheinbare Unlöslichkeit des Letzteren nur auf der mechanischen Ursache beruht, dass die schwerlösliche Natronseife einzelne gröbere Säurepartikeln umbüllt und unlöslich gemacht hatte; genügende mechanische Nachhülfe machte auch diesen Theil löslich, der sich dann mit dem erstgelösten als völlig identisch erwies. Aus der alkalischen Lösung wurden hierauf die Säuren in gelatinösen Flocken gefällt, diese auf's Sorgfältigste gewaschen und umkrystallisirt.

Die Pimarsäure wurde wiederholt so umkrystallisirt, dass ein Ueberschuss an Säure mit heissem (nicht kochendem) 60procentigem Alkohol kräftig durchgeschüttelt, die heisse Lösung filtrirt, und das Filtrat unter Umrühren schnell abgekühlt wurde, wobei die Säure sich als krystallinische Masse ausschied.

Die Sylvinsäure wurde in der Weise umkrystallisirt, dass ihre Lösung in wenig heissem Alkohol so lange mit heissem Wasser versetzt wurde, als die Trübung eben noch verschwand. Beim Erkalten schoss die Sylvinsäure in glänzenden dreieckigen Blättchen an.

Die Analyse gab für so gereinigte

	Pimarsäure		Sylvinsäure	
C	78.47	78.62	78.85	78.65 pCt.
H	9.41	9.62	9.78	9.62 >

Die Pimarsäure war bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum-exsiccator, die Sylvinsäure bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

Die Schmelzpunkte beider Säuren wurden auch bei noch so häufigem Umkrystallisiren niemals scharf gefunden; vielmehr werden beide schon unterhalb ihres Schmelzpunktes weich<sup>1)</sup>. Sylvinsäure wurde bei ca. 145° weich und schmolz bei 161—162°; Pimarsäure war

<sup>1)</sup> Valente (diese Berichte XVIII, Referat S. 190; die Originalabhandlung war mir nicht zugänglich) ist der Ansicht, dass meine Sylvinsäure (diese Berichte XVII, S. 1884) nicht ganz rein gewesen sei. Woraus Valente dies schliesst, ist nicht ersichtlich, da ich damals Eigenschaften meiner Sylvinsäure gar nicht angegeben habe. Wenn Valente diese Ansicht etwa auf meinen Ausspruch begründet, dass man auf Differenzen in den Angaben der einzelnen Autoren bezüglich der Schmelzpunkte der Sylvinsäure und Pimarsäure kein allzugrosses Gewicht legen dürfe, da die meisten Harzsäuren schon beträchtlich unterhalb ihres Schmelzpunktes erweichen, so muss ich diese Behauptung durchaus aufrecht erhalten. Dagegen passen weder meine noch Haller's noch viele der sonst publicirten Analysenzahlen besonders gut zu der von Valente angenommenen Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  der Sylvinsäure, welche 79.47 pCt. C und 9.93 pCt. H verlangt. Lieb ermann.

bei ca. 120° weich und schmolz bei 149°. Für Sylvinsäure fand Duvernoy den Schmelzpunkt 129°, Siewert 162°, Valente 146 bis 148°; für Pimarsäure Laurent 125°, Duvernoy 149°, Siewert 155°, Maly 165°.

Das optische Drehungsvermögen der Sylvinsäure in alkoholischer Lösung fand ich bei wiederholtem Umkrystallisiren der Säure wachsend, bis es bei  $-53^{\circ}$  constant wurde, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

I. Umkrystallisiren	$[\alpha]_D$	$-44.4^{\circ}$ und $[\alpha]_D$	$-44.5^{\circ}$
II.	»	$[\alpha]_D$	$-49.8^{\circ}$ und $[\alpha]_D$
III.	»	$[\alpha]_D$	$-53.0^{\circ}$ und $[\alpha]_D$
IV.	»	$[\alpha]_D$	$-53.0^{\circ}$

Valente (l. c.)<sup>1)</sup> giebt an, dass die Sylvinsäure rechtsdrehend und zwar  $[\alpha]_D + 37.87^{01}$  sei.

Dagegen erwies sich die Pimarsäure nach der oben erwähnten Reinigung optisch vollkommen inactiv. Ob das Aufhören der an weniger reiner Säure beobachteten optischen Activität von der Eliminirung von Verunreinigungen herrührt, oder ob sie aus anderen Ursachen während des Reinigungsverfahrens verloren geht, werde ich demnächst festzustellen versuchen und erinnere hier nur an die einschlägigen sehr merkwürdigen Beobachtungen Cailliot's<sup>2)</sup>, welcher stark linksdrehende Pimarsäure durch Erhitzen mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr in eine inactive Säure und in rechtsdrehende Dextropimarsäure übergehen sah.

Ich habe ferner den von Liebermann aus Sylvinsäure und Pimarsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gewonnenen Kohlenwasserstoff von Neuem dargestellt und untersucht. Es handelte sich vor Allem darum, ob nicht die Analysenzahlen des Kohlenwasserstoffes in grössere Uebereinstimmung zu den von der vermutheten Formel  $C_{10}H_{16}$  geforderten Zahlen zu bringen und brauchbare Dampfdichten des Kohlenwasserstoffes zu erhalten sein möchten. Ich bin aber lediglich zu genau denselben Resultaten wie Liebermann gelangt. Für die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes aus (I) Pimarsäure und (II) Sylvinsäure wurde

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{16}$	
	I.		II.			
C	87.64	87.85	87.57	87.20	88.23 pCt.	
H	12.97	13.01	12.63	12.62	11.77 »	

also etwas zu wenig Kohlen- und etwas zu viel Wasserstoff gegenüber der Rechnung für  $C_{10}H_{16}$ .

<sup>1)</sup> In dem Referat in den Berichten steht  $[\alpha]_D = 37.87^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] XXI, S. 387.

Die Dampfdichten nach V. Meyer's Methode im Bleibade gaben schwankende, anscheinend mit der höheren Temperatur des Bades fallende Zahlen, indem der Kohlenwasserstoff bei diesen Temperaturen schon eine theilweise Zersetzung erleidet:

I. Kohlenwasserstoff aus Pimarsäure, II. aus Sylvinsäure; gefunden

	I.						II.	
D	8.89	7.91	7.39	7.43	6.89	6.71	7.99	8.08

Beide Kohlenwasserstoffe sind optisch inactiv<sup>1)</sup> und scheinen identisch zu sein.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 431. S. Kleemann und W. Wense: Ueber $\alpha$ -Diamidophenanthrenhydrochinon.

(Eingegangen am 5. August.)

Die im letzten Hefte der Berichte<sup>2)</sup> enthaltene Mittheilung der HHrn. R. Anschütz und Peter Meyer über Amido- und Oxyphenanthrenchinon veranlasst uns, die Resultate einer vor Kurzem begonnenen Arbeit über den gleichen Gegenstand zu veröffentlichen.

Wir hatten die Absicht, das Verhalten der verschiedenen nitrirten Phenanthrenchinone gegen Reductionsmittel zu studiren und mit dem von Gräbe<sup>3)</sup> zuerst dargestellten und von Schultz<sup>4)</sup> näher untersuchten  $\alpha$ -Dinitrophenanthrenchinon unsere Versuche (Schmp. 290°) begonnen. Behandelt man dieses mit überschüssigem Zinnchlorür und starker Salzsäure, so entsteht zunächst ein von Schultz bereits bei der Reduction mit wässriger Zinnchlorürlösung beobachteter Körper. Bei einigem Kochen aber verschwindet die rothe Farbe, und man erhält schliesslich einen Brei farbloser Nadelchen eines Zinndoppelsalzes. Dasselbe wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Das Filtrat wurde zur Verhütung der leicht ein-

<sup>1)</sup> Meiner Angabe (diese Berichte XVII, 1886), dass die Kohlenwasserstoffe sich durch ihr Drehungsvermögen unterschieden, liegt eine Verwechslung mit dem Verhalten der zugehörigen Säuren zu Grunde. Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1942.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 144.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 203, 108.