

374. W. Hohenemser: Notiz zur Darstellung von Anthrachryson.

(Eingegangen am 10. Juni 1902.)

Gelegentlich der Darstellung etwas grösserer Mengen von Anthrachryson versuchte ich, die für diese Darstellung nothwendige 3.5-Disulfobenzoëssäure, welche Barth und Senhofer¹⁾ etwas umständlich durch Erhitzen von Benzoëssäure im Rohr mit »Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure« auf 250° dargestellt haben, durch Anwendung der jetzt im Handel befindlichen, 70 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure direct im offenen Gefäss zu gewinnen. Hierbei hat sich nun zwar ergeben, dass Benzoëssäure mit ihrem vierfachen Gewicht 70 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure weder bei acht-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur, noch beim Erhitzen in mit Kühlrohr versehenem Kolben auf 100°, etwas Anderes als Mono-sulfobenzoëssäure liefert, wie die Analyse des aus der Säure dargestellten Baryumsalzes zeigt:

a)²⁾ 0.5136 g Sbst. bei 160°: 0.0487 g H₂O. — b) 0.3208 g Sbst. bei 160°: 0.0283 g H₂O.

C₆H₄(SO₃ba).COOH + 3H₂O. Ber. H₂O 9.10. Gef. H₂O a) 9.09; b) 8.82.

a) 0.3239 g entwässertes Salz, im Rohr ausgeschieden: 0.1374 g BaSO₄.
— b) 0.3208 g entwässertes Salz, im Rohr ausgeschieden: 0.1448 g BaSO₄,
aus dem Filtrat mit BaCl₂ gefällt: a) 0.1419 g BaSO₄. b) 0.1552 g BaSO₄.

C₇H₅SO₅Ba. Ber. Ba 25.41, S 11.86.

Gef. » a) 25.47, b) 25.55, » a) 11.83, b) 12.21.

Dagegen lässt sich die 70 pCt. Anhydrid enthaltende Säure sehr bequem und viel besser als die Barth'sche Mischung in die Schiessröhren einfüllen. Auf 1 Theil Benzoëssäure wendet man 4½ Theile Schwefelsäure an und erhitzt 3 Stunden auf 250°. Nach dem Oeffnen giesst man die Mischung in flache Schalen, und lässt sie darin so lange Wasser anziehen, bis sie zu einem dicken Krystallbrei erstarrt ist. Dieser wird auf Thon trocken gesaugt und dann, wie bei Barth und Senhofer, auf das saure Baryumsalz verarbeitet, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein ist.

Die Ausbeute an Disulfobenzoëssäure betrug etwa 80 pCt. der theoretischen.

0.2211 g Sbst. bei 160°: 0.0173 g H₂O.

C₆H₃[(SO₃)₂Ba].COOH + 2H₂O. Ber. H₂O 7.94. Gef. H₂O 7.83.

0.2958 g entwässertes Salz, im Rohr ausgeschieden: 0.1630 g BaSO₄. —
Im Filtrat davon mit BaCl₂ gefällt 0.1669 g BaSO₄.

C₇H₄S₂O₅Ba. Ber. Ba 32.85, S 15.24.

Gef. » 32.38, » 15.31.

¹⁾ Ann. d. Chem. 159, 218 [1871] und 164, 109 [1872].

²⁾ a) bedeutet Versuch bei Zimmertemperatur, b) bei 100°.

Die Condensation der Dioxybenzoësäure zu Anthrachryson führt man am besten durch einstündiges Erhitzen der Säure mit ihrer zehnfachen Gewichtsmenge reiner, concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade aus.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

375. C. Schall: Berichtigung und Aufklärung.

(Eingegangen am 11. Juni 1902.)

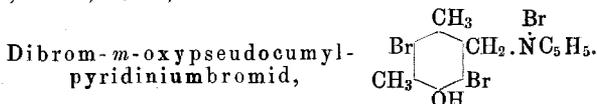
Bei einem, seit Jahren aufbewahrten Präparat von gereinigtem Brasilin fand ich zufällig, dass dessen Löslichkeit in Eisessig ganz bedeutend gegenüber frisch dargestellter Substanz vermindert war. Wie ich schon seit Langem beobachtete, gilt das Gleiche für die Ausbeute an Dimethylbrasilin bei Verarbeitung auf diesen Körper (diese Berichte 27, 526 [1894]). — Bezüglich der Brasileïndarstellung mittels Kaliumnitrit (l. c. 23, 1433 [1890]) sei daher die dort gemachte Angabe einer etwa 30-procentigen (kaum erhältlichen) Eisessiglösung des Brasilins durch diejenige einer leichter zu bereitenden, gleichfalls guten Erfolg gebenden, 10–16-procentigen Lösung ersetzt.

Die Reducirbarkeit des Brasileïns durch Hydroxylamin allein, nach Herzog, scheint im Gegensatz zur Einwirkung dieses letzteren Agens (allerdings in Gegenwart von Salzsäure) zu stehen, welche ich vor Jahren beschrieb (l. c. 1436), und welche zu einer, in nächstliegender Auffassung, als Brasileïndioxim betrachteten Verbindung führte. Man könnte nach Erwähntem in Zweifel sein, ob hier ein Derivat des Brasileïns vorliegt (s. z. B. Brühl-Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, 8, 768). Dagegen spricht aber, dass Brasilin selbst durch das Chlorhydrat des Hydroxylamins unter Bildung von Ammoniak und Entstehung stickstoffhaltiger Substanzen angegriffen wird, offenbar einer der nicht allzu zahlreichen Fälle interessanter Oxydationswirkung des erwähnten Chlorhydrats.

Analytische Belege und Einzelheiten sollen an anderer Stelle gegeben werden.
Zürich, Juni 1902.

Berichtigungen.

Jhrg. 35, Heft 1, S. 144, 140–148 mm v. o. lies:



Jhrg. 35, Heft 1, S. 145, 43 mm v. o. lies: »C₁₄H₁₄ONBr₃« statt »C₁₄H₁₅ONBr₃«.

» 35, » 10, » 1713, 160 » v. o. » »basischen« » »sauren«.

» 35, » 10, » 1720, 35 » v. o. » »22.47« » »21.47.