bei geeigneter Umänderung des Versuchs sich eine der oben angedeuteten Umsetzungen ausführen läßt.

Halle, den 15. November 1866.

Ueber die Chrysamminsäure;
von J. Stenhouse und H. Müller *).

Die Darstellung der Chrysamminsäure ist mühesam und langwierig. Doch glauben wir, daß das im Folgenden beschriebene Verfahren vortheilhafter befunden wird, als irgend eine der bisher beschriebenen Darstellungsweisen. Wenn auch dieses Verfahren bei erster Betrachtung complicirt aussehen mag, so ist es diess doch nur so weit als es für die Erzielung eines guten Resultates nothwendig ist; denn wenn man die Einwirkung der Salpetersäure nicht weit genug vor sich gehen läßt, so ist die große Menge Aloëinsäure und nicht umgewandelter harziger Substanz ein großes Hinderniß für die Reinigung der Chrysamminsäure, während andererseits bei zu weit vorgeschrittener Einwirkung der Salpetersäure eine beträchtliche Menge Chrysamminsäure wieder zerstört wird. — Man bringt 6 Vol.-Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. in eine große, mit guter Kühlvorrichtung versehene Retorte, und nach dem Erhitzen derselben bis fast zum Sieden werden 2 Th. zerkleinerte Socotrin-Aloë allmählig zugesetzt. Die Einwirkung ist sehr heftig, große Mengen salpetriger Dämpfe werden entwickelt, so daß in dem Anfang der Operation der Zusatz der Aloë nur sehr

*) Journal of the Chemical Society, new series, IV, 319.

langsam vor sich gehen darf, und nur wenig oder gar nicht zu erhitzen ist. Wenn aber schon ein gröfserer Theil zugesetzt ist, ist es zur Beschleunigung der Einwirkung nöthig, zu erhitzen, und man hat die übergehende Säure von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückzugiefsen. Ist die ganze Menge der Aloë in die Retorte gebracht, so läfst man das Digeriren etwa noch 10 Stunden andauern; während der letzten 3 Stunden kann die schwache Säure abdestillirt werden, so dafs der Inhalt der Retorte auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt wird. Diesem Rückstande werden 3 Vol.-Th. Salpetersäure allmählig zugesetzt, und mit dem Digeriren 6 bis 7 Stunden lang fortgefahren; während der letzten Zeit des Digerirens destillirt man die Säure ab. Der in der Retorte befindliche Rückstand wird nun in etwa 4 Th. Wasser gebracht; nach Umrühren werden die ungelöst gebliebenen Säuren, Pikrinsäure und Aloëtinsäure, von der bei der Reaction gleichfalls gebildeten, sich lösenden Oxalsäure getrennt und nach dem Trocknen, oder fast getrocknet, mit 1 Th. starker Salpetersäure, von 1,45 specif. Gew., in eine Retorte gebracht und in der vorher beschriebenen Weise 6 bis 8 Stunden lang digerirt. Der Rückstand, welcher nun aus Pikrinsäure, Aloëtinsäure und Chrysamminsäure besteht, wird wiederholt mit siedendem Wasser durch Decantiren gewaschen, bis das Waschwasser sich nicht mehr tief-orange, sondern blafsroth gefärbt. Auf diese Art wird die Pikrinsäure entfernt. Das so erhaltene Gemenge von Chrysamminsäure und Aloëtinsäure wird getrocknet und wiederum mit 1 Th. starker Salpetersäure etwa 10 Stunden lang digerirt, wodurch der gröfsere Theil der Aloëtinsäure zu Chrysamminsäure umgewandelt wird. — Das Product wird nun mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser eine blafsrothe Farbe hat, dann einige Minuten lang mit etwa 4 Th. Wasser gekocht und filtrirt. Diese Operation wird 3- oder 4mal wie-

derholt, bis die Farbe des Filtrats hellroth und nicht mehr purpur ist. — Das Product wird dann wieder mit Wasser gekocht und ein geringer Ueberschufs von Kalk zugesetzt, wodurch der Inhalt des Kolbens tief-roth oder purpurfarben wird. Bei dem Erkalten scheiden sich dann kleine rothe Nadeln von chrysamminsaurem Calcium an der seitlichen Wandung des Kolbens und eine aus ihnen bestehende flockige Masse unten im Kolben aus. Diese Ausscheidungen werden gesammelt, getrocknet und aus verdünntem Weingeist (gleichen Theilen Alkohol und Wasser) umkrystallisirt. War die Einwirkung auf die Aloë nicht weit genug vor sich gegangen und ist eine gröfsere Menge Aloëtinsäure zugegen, so krystallisiren diese Nadeln nicht schon das erste Mal aus, sondern sie kommen erst später zum Vorschein, wenn man mit erneuten Mengen Wasser kocht und nach jeder Operation die Flüssigkeit erkalten läfst; wodurch das aloëtinsaure Calcium, das ihre Krystallisation zu hindern scheint, entfernt wird, da es in kaltem Wasser viel löslicher ist als das chrysamminsaure Calcium. — Die bei diesen verschiedenen Operationen erhaltenen rothen Waschflüssigkeiten u. a. geben, wenn mit Salpetersäure stark angesäuert, eine beträchtliche Menge roher Aloëtinsäure, welche durch weitere Behandlung mit starker Salpetersäure zu Chrysamminsäure umgewandelt werden kann. — Nach diesem Verfahren giebt die Aloë 3 bis 4 pC. an chrysamminsaurem Calcium. Obgleich Aloë für die Darstellung der Chrysamminsäure das passendste Material ist, lassen sich doch auch beträchtliche Mengen dieser Säure öconomisch-vortheilhaft in der Weise erhalten, dafs man das bei der Darstellung des kalt bereiteten Aloë-Extractes ungelöst gebliebene Aloëharz mit Salpetersäure behandelt. Wenn auch die Ausbeute aus diesem Harz nur wenig mehr als die Hälfte von der Ausbeute aus Aloëharz beträgt, so ist doch das erstere, weil ein werthloser Körper,

vortheilhaft für die Gewinnung der Chrysamminsäure anzuwenden. — Wie schon in einem kurzen Aufsätze von Warren de la Rue und H. Müller über einige Derivate des Chrysophans *) erwähnt wurde, ist die Chrysamminsäure auch das Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Chrysophan und einige andere Bestandtheile des Rhabarbers.

Chrysamminsäures Calcium. — Das in der oben angegebenen Weise dargestellte chrysamminsäure Calcium wird durch wiederholtes Umkrystallisiren, abwechselnd aus siedendem Wasser und aus Weingeist, gereinigt. Die rein rothe Lösung des reinen Salzes in siedendem Wasser giebt bei dem Erkalten einen Brei von hellrothen Nadeln, welcher sich bei dem Trocknen beträchtlich zusammenzieht. Das Salz ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, mäßig löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung es bei dem Erkalten derselben fast vollständig auskrystallisirt. Bei dem Trocknen im leeren Raume verliert es Wasser und wird es chocoladefarben; aber der Luft ausgesetzt zieht es rasch Feuchtigkeit an und erhält es wieder die ursprüngliche hellrothe Farbe. Bei 145° ist es wasserfrei, und so getrocknet ergab es 8,77 pC. Calcium; nach der Formel $C_7N_2HCaO_6$ **) berechnen sich 8,73 pC. — Schunck und Mulder haben das chrysamminsäure Calcium als ein dunkelrothes, etwas krystallinisches Pulver beschrieben.

*) Zeitschrift f. Chemie 1862, 292. In diesem Aufsätze weisen die Verfasser auf die Beziehungen hin, welche wahrscheinlich zwischen dem Chrysophan und der Chrysamminsäure bestehen, welche letztere das einzige Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Chrysophan ist. Die Chrysamminsäure liefse sich somit als Tetranitrochrysophan betrachten, und ihre Formel wäre dann zu verdoppeln. Die Resultate der Analysen des Chrysophans und der Chrysamminsäure, welche bis jetzt vorliegen, zeigen indessen noch nicht genügende Uebereinstimmung, um die Annahme dieser Ansicht zu rechtfertigen.

**) C = 12; O = 16; H = 1; Ca = 20.

Chrysamminsäure. — Auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Salpetersäure zu einer siedenden concentrirten Lösung von reinem chrysamminsaurem Calcium wird reine Chrysamminsäure niedergeschlagen. Nach dem Erkalten wird die Säure abfiltrirt; sie bildet goldfarbene Blättchen von beträchtlicher Gröfse und starkem Glanze, die im Aussehen viel Aehnlichkeit mit Jodblei haben. Das Filtrat ist ganz farblos und enthält keine Spur Chrysamminsäure. In Wasser suspendirt zersetzt diese Säure neutrale Lösungen von salpetersaurem Kupfer, essigsäurem Kupfer, schwefelsaurem Nickel, Chlormangan und anderen Salzen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 100° getrocknet ergab sie 39,90 u. 40,57 pC. Kohlenstoff und 1,12 u. 1,5 pC. Wasserstoff; nach der Formel $C_7N_2H_2O_6$ berechnen sich 40,00 pC. Kohlenstoff und 0,95 pC. Wasserstoff.

Wenn die Chrysamminsäure mit einem Gemische von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure digerirt wird, so wird sie langsam zu Chlorpikrin zersetzt, ohne dafs sich aber Chloranil dabei bildet.

In dem Aufsatze von Warren de la Rue und H. Müller ist erwähnt, dafs die Chrysamminsäure bei dem Krystallisiren derselben aus Eisessig 21,5 bis 21,6 pC. Essigsäure aufnimmt, unter Bildung von blätterig prismatischen Krystallen, welche über Schwefelsäure oder Aetzkalk unverändert bleiben, aber über 100° erhitzt den Gehalt an Essigsäure verlieren.

Benzoylchrysamminsäure. — Wird die Chrysamminsäure mit Benzoylchlorid erhitzt, so nimmt sie Benzoyl auf, unter Bildung einer gelben Verbindung, welche prismatische Krystalle bildet. Dieselbe wird bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlen-saure oder ätzende Alkalien nicht angegriffen, aber bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung unter Bildung von chrysamminsaurem und benzoësaurem Kalium zersetzt. Die Benzoylchrysamminsäure ist in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel fast unlöslich.

Chrysamminsäures Magnesium wird leicht erhalten durch Kochen von reiner Chrysamminsäure mit überschüssiger Magnesia oder kohlensaurem Magnesium, Filtriren und Erkaltenlassen des Filtrats, wo das Magnesiumsalz, wenn die Flüssigkeit nicht allzu verdünnt war, in schönen breiten, stark glänzenden Tafeln auskrystallisirt. Dieses Salz ist das schönste unter den Chrysamminsäure-Salzen. Auf Platinblech erhitzt zersetzt es sich unter schwacher Explosion, unter Verbreitung von Flocken von Magnesia, so wie es metallisches Magnesium beim Verbrennen thut. Bei 160° getrocknet gab es 5,38 pC. Magnesium; nach der Formel $C_7N_2HMgO_6$ berechnen sich 5,43 pC.

Das *chrysamminsäure Kupfer* ist in Alkohol noch löslicher, als das Calciumsalz, und läßt sich mit Vortheil für die Darstellung und Reinigung der Chrysamminsäure anwenden. Es bildet prismatische Krystalle von beträchtlicher Gröfse.

Das *Mangansalz* krystallisirt aus einer heißen wässerigen Lösung in großen, aber sehr dünnen blätterigen Krystallen. Von allen dargestellten chrysamminsäuren Salzen besitzt dieses den stärksten Goldglanz. Im durchgelassenen Lichte ist es blutroth.

Die meisten chrysamminsäuren Salze zeigen beträchtliche Löslichkeit in verdünntem Weingeist und werden aus der Lösung in dieser Flüssigkeit in deutlichen Krystallen erhalten, welche jedoch im Allgemeinen sehr dünn und blätterig sind, so daß ihre Form nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. Es ist bemerkt worden, daß die meisten chrysamminsäuren Salze unter dem Mikroscope betrachtet dieselbe Form zeigen; meistens sind sie in der bekannten, für Gyps charakteristischen Weise zu Zwillingen verwachsen.

Hydrochrysammid. — Aufser nach den bereits für die Darstellung dieses schönen Körpers bekannten Verfahren läßt derselbe sich auch leicht in der Art erhalten, daß man

reine Chrysamminsäure mit Zink und einer verdünnten Säure digerirt, oder dafs man Jodwasserstoffsäure auf sie einwirken läfst, welcher man zur Verhütung der Ausscheidung von freiem Jod ein Stückchen Phosphor zugesetzt hat. Auch wenn man in Wasser suspendirte Chrysamminsäure mit Natriumamalgam zusammenbringt, bildet sich eine purpurfarbene, Hydrochrysamid enthaltende Lösung; wenn diese in einem gut geschlossenen Kolben mit überschüssigem Amalgam geschüttelt wird, geht die Purpurfarbe bald in Orange über, aber bei Zutritt auch der kleinsten Menge Luft wird die Purpurfarbe wieder hergestellt.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

35) Ueber toluolschweflige Säure;

nach Untersuchungen von *Robert Otto* und *Oscar v. Gruber*

mitgetheilt

von *Robert Otto*.

E r s t e A b h a n d l u n g.

Bei der Bedeutung, welche in neuester Zeit das Studium der von dem Benzol und seinen Homologen derivirenden Verbindungen für die Entwicklung der theoretischen Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie gewonnen hat, schien es uns nicht ohne Interesse zu sein, die an die benzolschweflige Säure, für welche der Eine von uns bekanntlich neuerdings eine einfache Darstellungsmethode