

Bei der Einwirkung von Anilin auf β -Chlorbuttersäureäther entstehen gleichfalls viele harzige Produkte, woraus nichts zur Analyse Geeignetes abgeschieden werden konnte. Wurde diese Harzmasse längere Zeit mit concentrirtem Barytwasser gekocht, so entstand noch eine kleine Menge von Bariumacetat.

Ausführlichere Angaben, nebst den analytischen Belegen, werden in der Gazzetta chimica mitgetheilt werden. — Vorstehende Untersuchung ist in Turin in Prof. Schiff's Laboratorium begonnen und später im Laboratorium des technischen Instituts zu Alexandrien beendet worden.

84. Eugen Fischer: Ueber Phenanthrendisulfosäure und einige ihrer Derivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber eine Disulfosäure des Phenanthrens ist bis jetzt wenig bekannt geworden, nur Grube¹⁾ erwähnt ihr Entstehen gelegentlich der Beschreibung der Monosäure und ihrer Salze.

Trägt man 1 Th. Phenanthren allmählig unter kräftigem Schütteln in 4 Th. Pyroschwefelsäure des Handels ein und lässt schliesslich $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad stehen, so bildet sich unter Entweichen von wenig Schwefligsäureanhydrid beinahe nur Phenanthrendisulfosäure. Zur Reindarstellung wird dieselbe in das Bleisalz verwandelt, vom Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch mehrmaliges Ueberführen in Bleisalz und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff in der Wärme, Eindampfen auf dem Wasserbad, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, Lösen des Rückstandes in Alkohol, Filtriren und Verjagen des Letzteren, wird dieselbe direct rein erhalten. Eine andere Reinigungsmethode besteht in der Ueberführung in das Bariumsalz, Behandeln mit Knochenkohle, Ausfällen des Filtrats mit basisch essigsaurem Blei, Zersetzen des gewaschenen, unlöslichen, basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff u. s. w. Beim starken Einengen ihrer Lösung erhält man die freie Säure als einen braungelben, sehr sauer und bitter schmeckenden Syrup, der wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt.

Das Bariumsalz der Säure, das ich durch Neutralisiren der reinen Säure mit Baryt, Ausfällen eines Ueberschusses von Baryt mit Kohlensäure und Fällen des Filtrats mit viel Alkohol erhielt, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$
Ba 28.96 pCt.

Gefunden
28.46 28.71 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 152, vgl. auch Rebs, diese Berichte X, 1252.

Eine Schwefelbestimmung des Salzes ergab:

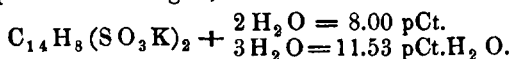
Berechnet für $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$	Gefunden
S 13.53 pCt.	13.25 pCt.

Dasselbe ist ein beinahe weisses Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Das Kalisalz stellte ich her durch Fällen der mit Kaliumcarbonat vorsichtig neutralisirten Säure mit Alkohol, wobei es als flockiger Niederschlag erhalten wird.

Berechnet für $C_{14}H_8(SO_3K)_2$	Gefunden
K 18.88 pCt.	19.04 19.02 pCt.

Die wässrige Lösung des Kalisalzes wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen; hierbei erhielt ich nach längerer Zeit einen luftbeständigen, gelblichweissen Körper, der gepulvert, beim Trocknen in der Hitze (zuerst 110° , die letzten Spuren Wasser gehen erst bei 150° fort) 10.35 pCt. Wasser abgab; berechnet für



Das so getrocknete Salz gab 18.79 pCt. K.

Die Salze der Phenanthrendisulfosäure zeichnen sich im Allgemeinen durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser und ihre Unlöslichkeit in Alkohol und in Aether aus. Das Silbersalz ist ein sehr beständiges, gelbliches Pulver. Herr stud. Bogisch ist gegenwärtig mit der Untersuchung der einzelnen Salze beschäftigt und wird seinerzeit darüber berichten.

Schmilzt man phenanthrendisulfosaures Kali oder Natron mit Natronhydrat und erhält die Temperatur ca. 6—8 Std. auf $260\text{--}280^\circ$, so entweicht beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze schwefelige Säure in Menge und es scheidet sich aus der Lösung ein schwarzbraunes, in der Kälte starr werdendes Pech aus, aus welchem sich mit Aether viel ausziehen lässt. Beim Abdestilliren des letzteren hinterbleibt eine braungelbe Masse, die beim Kochen mit Wasser an dasselbe einen Theil abgiebt, der beim Erkalten sich in gelblich-weissen Flocken ausscheidet. Dieselben haben einen phenolartigen Geruch und kratzend süssen Geschmack. Beim wiederholten Behandeln mit heissem Wasser ging jedoch jedesmal wieder nur ein Theil in Lösung, während sich ein anderer Theil durch Oxydation braun färbte und in Wasser unlöslich wurde. Auf diese Weise konnte somit kein brauchbares Produkt erhalten werden.

Es wurde daher der ätherische Auszug mit schwefelammoniumhaltigem Ammoniak behandelt, wobei viel in Lösung ging, in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtrirt, das Filtrat angesäuert und so lange gekocht, bis der ausgeschiedene Schwefel sich geballt hatte. Beim Erkalten der vom Schwefel entfernten Flüssigkeit, durch

welche fortwährend Kohlensäure geleitet wurde, schieden sich die weissen Flocken aus, vereinigten sich jedoch nach einiger Zeit zu einer hellgelben, halberstarrten Masse.

Dieselbe oxydirt sich bei der kürzesten Berührung mit Luft, wie es scheint zu einem Gemenge schwer definirbarer Körper. Ihre alkalischen Lösungen, anfangs fast farblos, werden nach wenigen Sekunden dunkelgelb, schliesslich schwarzbraun, unter Absorption von Sauerstoff, ganz ähnlich wie Lösungen von Pyrogallol.

Acetylchlorid wirkt beim Erwärmen kräftig ein. Das erhaltene Acetylprodukt stellt ein hellgelbes, klares, wie es scheint, etwas haltbareres Produkt vor, über das ich seinerzeit Näheres berichten zu können hoffe.

Destillirt man das disulfosaure Kali mit Cyankalium oder besser mit entwässertem Blutlaugensalz (1 Th. Kaliumsalz, 2 Th. Blutlaugensalz), so geht ein sehr schwerflüchtiger, hellgelber Körper über, der sich in heissem Alkohol grösstentheils löst; ungelöst bleibt ein stickstofffreier Körper, der erst beim anhaltenden Kochen mit sehr viel Alkohol allmählich in Lösung geht und sich beim Erkalten nahezu vollständig in rein weissen Nadeln abscheidet. Das in heissem Alkohol leicht lösliche Nitril scheidet sich beim Erkalten in hellgelben Blättchen aus; in der Lösung bleibt in sehr geringer Menge ein gelbes Oel.

Das Nitril liefert beim Verseifen eine Carbonsäure, die mit Resorcin einen dem von Baeyer entdeckten Fluoresceïn ähnlichen Körper zu liefern scheint. Da die Ausbeute an Rohnitril keine besonders befriedigende war, so bin ich genöthigt, mir zur genaueren Untersuchung erst mehr Material zu verschaffen.

Um direct zu einer Dicarbonsäure zu gelangen, versuchte ich die von V. Meyer¹⁾ entdeckte Synthese (Schmelzen des disulfosauren Kalis mit ameisensaurem Natron). Die Schmelze verläuft anscheinend glatt, beim Ansäuern entweicht viel Schwefelwasserstoff und es entsteht eine braune Fällung. Es wurde filtrirt, und das Filtrat mit Aether erschöpft.

Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde ebenso wie die direct erhaltene Fällung wiederholt in Alkalihydroxyd gelöst und mit Säure gefällt. So wurde auch hier eine Substanz erhalten, die mit Resorcin einen fluoresceïnähnlichen Körper gab. Dieselbe ist jedoch gemengt mit schwefelhaltigen, wie es scheint, thiophenolartigen Körpern, deren Entfernung mir bis jetzt nicht gelang. Ich behalte mir vor, in dieser Richtung weitere Untersuchungen anzustellen.

Stuttgart, chem.-technologisches Laboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 273.