

93. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber Chrysamminsäure und Chrysazin. (Schluss.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der in diesen Berichten (1875, 1643) veröffentlichten gleichnamigen Abhandlung haben wir gezeigt, dass die Chrysamminsäure sich vom Chrysazin ableitet, und haben zum Schluss, weitere Untersuchung vorbehaltend, darauf hingedeutet, dass das directe Nitrirungsprodukt des Chrysazins, nicht aber das der Chrysophansäure Chrysamminsäure sei. Die vergleichende, jetzt beendete Untersuchung der drei Säuren und ihrer Salze, über die wir im Nachfolgenden berichten, hat durchaus unsere damalige Anschauung bestätigt.

Chrysamminsäure aus Aloe. Diese Säure, welche bisher nur in kleinen, goldglänzenden Schuppen erhalten worden ist, gelingt es in allerdings kleinen, aber schön spiegelnden, messbaren, derben Krystallen zu erhalten, wenn man sie aus ihrer heissen Auflösung in abgeblasener, rauchender Salpetersäure langsam krystallisiren lässt.

Tetranitrochrysazin $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ (gef. 13.89 pCt. N, ber. 13.33 pCt. N) wird genau in denselben Formen erhalten wie die Chrysamminsäure.

Tetranitrochrysophansäure $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$ (gef. 42.36 und 42.30 pCt. C, 1.66 und 1.76 pCt. H, 13.23 pCt. N; ber. 41.4 pCt. C, 1.4 pCt. H und 12.9 pCt. N) erhielten wir niemals in derben Krystallen. Aus Salpetersäure oder aus Eisessig krystallisirt bildet sie kleine, goldglänzende Blättchen.

Ueber das krystallographische und optische Verhalten der Chrysamminsäure und des Nitrochrysazins, welches Hr. Dr. J. Hirschwald freundlichst untersucht hat, macht uns Derselbe folgende Mittheilung, aus der die absolute Identität beider Verbindungen hervorgeht:

„1. Chrysamminsäure.

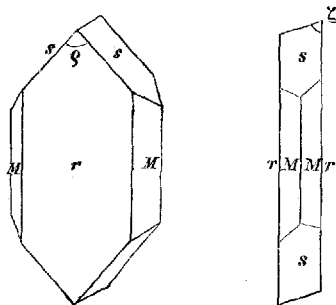
Krystalssystem: Klinorhombisch

$$a : b : c = 1 : 0.90839 : 1.8363$$

$$C = 74^\circ.$$

Combination: $\infty P(M)$, $\infty P(r)$, $P(s)$

Ausbildung: Kurz prismatisch.



Die Krystalle sind sehr präzise gebildet und gestatten eine zuverlässige Messung mittelst des Mikroskops. Die erhaltenen Werthe sind, wie die Controllmessung der ebenen Winkel ergibt, innerhalb der Grenzen von $\frac{1}{2}^{\circ}$ genau

	Gemessen.		Berechnet.
M : M (über r)	= 53° 55'	$\left. \begin{array}{l} \text{Mittelwerthe aus} \\ 4 \text{ Messungen an} \\ \text{verschiedenen} \\ \text{Krystallen.} \end{array} \right\}$	54° 28'
M : M (anliegend)	= 125° 32'		—
$\angle \varrho$ { ebener Winkel ge- bildet durch s/r : s/r	= 84° 30'		—
$\angle \zeta$ { <u>Neigung</u> der Kante s/s : r	= 74°		—
			Berechnet.
s : s			86° 45' 26"
s : r			100° 48' 58"

2. Tetranitrochrysazin.

Krystallsystem: Klinorhombisch.

Combination: $\infty P(M)$, $\infty P \infty(r)$, $P \infty(s)$.

Ausbildung: Kurz prismatisch.

M : M (über r)	= 53° 30'	$\left. \begin{array}{l} \text{Mittelwerth aus} \\ 3 \text{ Messungen an} \\ \text{verschiedenen} \\ \text{Krystallen.} \end{array} \right\}$
M : M (anliegend)	= 125° 8'	
$\angle \varrho$ (wie oben)	= 84° 40'	
$\angle \zeta$ (- -)	= 74° 8'	

Die Krystalle des Tetranitrochrysacin stimmen daher mit denen der Chrysaminsäure sowohl goniometrisch als auch bezüglich ihrer habituellen Entwicklung völlig überein. Auch die sehr charakteristischen optischen Eigenschaften, ähnlich denen, wie sie Brewster vom chrysaminsauren Kalium beschrieben hat¹⁾, sind an beiden Substanzen durchaus identisch. Im durchfallenden Licht sind die Krystalle goldgelb, welche Farbe durch das Dichroskop in röthlichbraun und gelbgrün zerlegt wird. Dagegen ist das reflectirte Licht glänzend bläulichweiss und erweist sich aus zwei rechtwinklig polarisirten Strahlen bestehend, von denen der eine, in der Reflexionsebene polarisirte, bei wechselnder Incidenz stetig bläulichweiss erscheint, während der andere hierbei seine Farbe in gelb, gelbroth, röthlichblau bis violett umändert. Hiermit in Zusammenhang dürfte auch der polychrome Charakter stehen, welchen die Krystalle bei stärkerer Vergrösserung, in gewöhnlichem Lichte erkennen lassen. Während die Hauptfarbe goldgelb ist, sind einzelne Stellen des Krystalls grüngelb, grün, blaugrün, rothgelb bis braunroth gefärbt, eine Erscheinung, welche in einer Combination der durchgehenden mit den im Innern des Krystalls reflectirten Lichtstrahlen ihre Erklärung findet.

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. 69, 552.

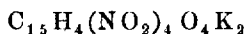
Die Beobachtung Haidinger's¹⁾, nach welcher das chrysaminsaure Kalium, wenn es in dünnen Plättchen nach ein und derselben Richtung auf Glas gestrichen wird, sehr prägnante Verschiedenheiten in der Natur des reflectirten Lichtes erkennen lässt, je nachdem die Reflexionsebene parallel der Strichrichtung oder rechtwinklig zu derselben ist, gilt genau in derselben Weise auch für das nitrochrysazinsäure Kalium.“

Wir haben viele der bekannten Salze der Chrysaminsäure mit denen des Nitrochrysazins und der Nitrochrysophansäure direct qualitativ verglichen. Sie wurden durch Kochen der Säuren mit den betreffenden essigsauren Salzen und Umkrystallisiren der Niederschläge dargestellt.

Bei allen waren die der beiden erstgenannten Säuren gleich und von denen der Nitrochrysophansäure mehr oder minder verschieden. Die Letzteren sind löslicher, selten krystallisirt und wie die Analyse zeigte, meist nicht ganz rein erhalten worden. Folgende quantitative Bestimmungen wurden ausgeführt:

Nitrochrysazinkalium $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4K_2$ (gef. 15.51 pCt. K, ber. 15.73 pCt. K). Metallglänzende, schwer lösliche Nadeln. Nach mehrtägigem Liegen im Exsiccator wasserfrei. Chrysaminsaures Kali soll dagegen nach Mulder 3 Mol. Wasser enthalten. Es war jedoch ebenfalls nach 5tägigem Verweilen ein Exsiccator wasserfrei, ohne dass sich der Metallglanz der Krystalle geändert hätte. Das beim Trocknen fortgehende Wasser ist daher wohl kein Krystallwasser, jedoch halten die Salze der Chrysaminsäure hartnäckig Feuchtigkeit fest.

Nitrochrysophansaures Kali bei 120° getrocknet



(gef. 14.56 pCt. K, ber. 15.09 pCt.) rothe, dünne, gallertartig ausgeschiedenen Nadeln, in Salzlösungen schwer, in reinem Wasser stark löslich.

Nitrochrysazinkalcium $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Ca$ bei 125° (etwas zu niedrig) getrocknet (gef. 8.07 pCt. Ca, ber. 8.73 pCt.). Goldglänzende Nadeln.

Nitrochrysophansaurer Kalk $C_{15}H_4(NO_2)_4O_4Ca$ bei 125° getrocknet (gef. 8.01 pCt. Ca, ber. 8.47 pCt.). Fadensförmige, undeutliche, gallertartig ausgeschiedene, nicht metallglänzende Nadeln.

Nitrochrysazinmagnesium $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Mg + 5H_2O$. Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 160° 16.5 pCt. H_2O (ber. 16.91 pCt.). Die wasserfreie Verbindung enthielt 5.24 pCt. Mg (ber. 5.42 pCt.). Prachtvolle, rothgoldglänzende Krystalle; beim Trocknen

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. 81, 572.

goldig braun; beim Betupfen mit Wasser oder Anhauchen nehmen sie durch Wasseraufnahme die ursprüngliche Farbe wieder an. Mulder giebt für chrysamminsaure Magnesia $6 \text{ H}_2\text{O}$ an. Offenbar hat er nicht ganz lufttrockene Substanz untersucht; wir fanden auch bei der chrysamminsauren Magnesia 5 Mol. H_2O (gef. 17.01 pCt. H_2O , ber. 16.91 pCt. und 5.43 Mg ber. 5.42 pCt.).

Nitrochrysophansäure Magnesia bei 160° getrocknet



gef. 5.20 pCt. Mg, ber. 5.26 pCt.). Roth, schwer lösliches Pulver.

Nitrochrysazinbarium $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_2)_4\text{O}_4\text{Ba}$ bei 160° . Wir fanden stets etwas zu wenig Ba (gef. 23.8 und 23.4 pCt., ber. 24.6 pCt.). Für das entsprechende Salz der Nitrochrysophansäure erhielten wir noch ungenügendere Zahlen. Wir glaubten aber wegen des hinreichend geführten Nachweises, dass Nitrochrysazin und Nitrochrysophansäure verschieden sind, von einer weiteren Untersuchung der Salze der letzteren absehen zu dürfen.

Unsere weitere Untersuchung des Chrysazins hat ergeben, dass das Oxychrysazin weder mit dem Purpurin, noch mit dem Isopurpurin identisch, sondern mit beiden isomer, also das dritte ¹⁾ bekannte Trioxyanthrachinon ist. Wir haben auch hier zunächst die Acetylverbindungen, welche mit Essigsäureanhydrid bei 170° erhalten werden, verglichen.

Triacetylpurpurin $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_5$. Gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt $190\text{--}193^\circ$ (gef. 63.03 pCt. C, 4.03 pCt. H, berechnet 62.83 pCt. C, 3.67 pCt. H).

Triacetyloxychrysacin $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt $192\text{--}193^\circ$ (gef. 63.20 pCt. C, 3.86 pCt. H).

Triacetylisopurpurin schmilzt nach Perkin bei $220\text{--}222^\circ$.

Hiernach könnte Oxychrysazin nur noch mit Purpurin identisch sein. Beide unterscheiden sich jedoch sofort durch die Farbe ihrer Alkalilösungen (Purpurin roth, Oxychrysazin blau) und durch die optischen Eigenschaften, an denen sich das Purpurin leicht erkennen lässt. Dasselbe zeigt, wie bekannt, im Spectroskop sehr charakteristische Absorptionsstreifen sowohl in alkalischer, als in seiner stark fluorescirenden Alaunlösung, welche bei Anwendung von Oxychrysazin nicht auftreten.

Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

¹⁾ In die Berechnung der Zahl theoretisch möglicher Bioxyanthrachinone (siehe unsere vorige Notiz über Chrysazin S. 1647) hat sich leider ein Fehler eingeschlichen, insofern es vier in einem Kern hydroxylirte, im Ganzen also 10 isomere Bioxyanthrachinone geben kann.