

eine kleine Probe dieser beiden Sulfosäuren übergeben, und wir hatten so Gelegenheit uns zu überzeugen, dass die Reaction, genau wie er uns mittheilte, in folgenden Phasen verläuft:

α -Anthrachinonbisulfosäure,
Anthraflavinsäure,
Flavopurpurin

und andererseits:

β -Anthrachinonbisulfosäure,
Isoanthraflavinsäure,
Anthrapurpurin.

Auf die unglückliche Nomenklatur kommen wir später zurück.

Hr. Caro hat uns in liebenswürdiger Weise eine grössere Menge dieser beiden interessanten Sulfosäuren in Aussicht gestellt. Sie sind bei Weitem das bequemste Material für die Darstellung der beiden eben beschriebenen Purpurine und ihrer entsprechenden Bioxyanthrachinone, wir hoffen daher bald unsere Mittheilungen hierüber vervollständigen zu können.

Ferner werden wir noch die Nitroverbindungen der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure beschreiben und sie mit dem Anthraflavon vergleichen.

Manchester, 3. Mai 1876.

186. John Stenhouse und Charles E. Groves: Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtalin.

(Verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Faraday¹⁾ hat vor vielen Jahren beobachtet, dass beim Erhitzen von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemisch zweier Sulfosäuren sich bildet. Diese Säuren gaben Barytsalze, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass das eine von ihnen beim Erhitzen mit Flamme brannte, während das andere nur verkohlte. — Merz und Weith, welche diese Säuren genau untersuchten²⁾), fanden, dass wenn Schwefelsäure (400 Grm.) mit überschüssigem Naphtalin (500 Gr.) acht Stunden lang auf 160° erhitzt wurde, das Produkt, ausser „unverändertem Naphtalin“ fast ganz aus β -Naphtalinsulfosäure besteht, mit Spuren der α -Sulfosäure und der Disulfosäure. Bei Untersuchung des von diesen Chemikern für „unverändertes Naphtalin“ gehaltenen Theils fanden wir indess, dass es eine verhältnissmässig grosse Menge von in Wasser unlöslichen Schwefelverbindungen

¹⁾ Phil. Trans. 1826, 140.

²⁾ Diese Ber. III, 195, und Zeitschr. Chem. VI, 169.

enthielt, aus denen es uns nach wenigen vorläufigen Versuchen gelang, drei bestimmte krystallinische Körper zu isoliren.

Um befriedigende Resultate zu erhalten und die nachfolgende Reinigung der Körper zu erleichtern, ist es nöthig, reines Naphtalin anzuwenden. Es kann dies erhalten werden durch mehrstündigtes Erhitzen des reinsten, im Handel vorkommenden Naphtalins mit einem kleinen Procentsatz Schwefelsäure auf etwa 180°, Destillation der resultirenden schwarzen Masse im Dampfstrom und Wiederholen dieses Processes, bis der Kohlenwasserstoff sich bei 100° in einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure ohne die geringste Färbung auflöst. Ein Gemisch von 8 Theilen des Kohlenwasserstoffs mit 3 Theilen Schwefelsäure wird dann in einer weiten Retorte auf 180° erhitzt. Nach Verlauf von zwei bis drei Stunden beginnt Wasser zu entweichen, und das Quecksilber im Thermometer fällt, so dass es nöthig ist, die Hitze zu steigern, um die Temperatur constant zu erhalten. In diesem Stadium scheint eine Reaction einzutreten, welche eine bis zwei Stunden fort dauert, begleitet vom Austritt einer beträchtlichen Menge Wasser, welches überdestillirt. Ungefähr eine Stunde später geht kein Wasser mehr über, man nimmt dann die Flamme weg und lässt die Retorte und ihren Inhalt auf 100° abkühlen; sodann werden vier Theile kochenden Wassers hinzugefügt und die Mischung in eine Schale oder ein anderes passendes Gefäss ausgegossen. Bei Untersuchung des erkalteten Produkts findet man es aus zwei Schichten bestehend; die untere ist eine schmutzig grüne, teigige Krystallmasse, von fast reiner β -Sulfonsäure, während der obere feste Kuchen von blassbräunlich-gelber Farbe aus den neuen Schwefelverbindungen besteht, gemischt mit einem Ueberschuss von Naphtalin. Der solide Kuchen wird von den Krystallen der Säure getrennt und in gewöhnlicher Weise der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Naphtalin geht dann mit dem Wasserdampf über und hinterlässt auf dem Grund des Wassers in dem Destillirgefäß eine Oelschicht, die indess beim Erkalten fest wird.

Naphtalin-Sulfone. — Der geeignetste Weg, die Sulfone in krystallinischem Zustande aus diesem Kuchen zu erhalten, ist, ihn zu pulvern und mit Schwefelkohlenstoff auszukochen, indem man heiss filtrirt und den ungelösten Theil mit Schwefelkohlenstoff auswäscht, bis das Filtrat farblos durchläuft. Die Lösung, wenn genügend concentrirt, setzt beim Stehen harte, prismatische Krystalle von α -Naphtalin-Sulfon in beträchtlicher Quantität ab, vermischt indess mit knäulförmigen, aus Nadeln bestehenden Massen, von denen sie mechanisch oder durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff getrennt werden können. Die α -Sulfonverbindung ist sehr leicht durch abwechselnde Krystallisation aus diesen Lösungsmitteln zu reinigen, und schmilzt dann bei 123° C. Der

Analyse unterworfen gab sie genau der Formel $C_{20}H_{14}SO_2$ entsprechende Zahlen. Sie ist farblos und unlöslich in Wasser, aber ziemlich löslich in siedendem Alkohol, aus dem sie grössttentheils beim Erkalten in undurchsichtigen Warzen und durchsichtigen Platten krystallisiert. Sie ist auch mässig löslich in Aether und in heissem Schwefelkohlenstoff, aus welchem letzteren sie in compacten, durchsichtigen, schiefen Prismen krystallisiert. Sie ist leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig, aber nur sehr wenig löslich in Petroleum. Heisse concentrte Schwefelsäure löst sie, offenbar eine Sulfonsäure bildend, während mit Salpetersäure die Sulfoverbindung ein leicht schmelzbares Nitroderivat bildet, das aus heissem Alkohol in krystallinischem Zustand erhalten werden kann. Während Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf die Verbindung nicht einwirken, so oxydirt sie eine Lösung von Chromsäure in Eisessig leicht. Bei Zusatz von Wasser zu der Lösung wird eine hellgelbe, in Alkohol leicht lösliche Substanz abgeschieden.

Der nach Behandlung des Rohprodukts mit Schwefelkohlenstoff unlöslich gebliebene Theil besteht fast gänzlich aus β -Naphtalinsulfon und kann leicht durch wenige Krystallisationen aus Alkohol gereinigt werden, obwohl es einigermassen schwierig ist, ihn frei von jeder Spur von Farbe zu erhalten. Die Büschel und Nadeln, welche aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung neben der α -Sulfonylverbindung auskrystallisiren, bestehen ebenfalls aus β -Naphtalinsulfon. Im reinen Zustand krystallisiert sie aus siedendem Alkohol, in dem sie nur wenig löslich ist, in farblosen, seidenartigen Nadeln. Sie schmilzt bei 177° und die Resultate der Analysen zeigten ihre Isomerie mit dem α -Sulfon. Wie diese hat sie die Formel $C_{20}H_{14}SO_2$. Die β -Sulfonylverbindung ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroleum, Schwefelkohlenstoff oder kaltem Benzol, obwohl ziemlich löslich in heissem Benzol und in Eisessig. Sie löst sich in heisser concentrter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, und bei gelindem Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 schmilzt sie zunächst zu einer orange-gelben Oelschicht, die sich dann schnell in der heissen Säure auflöst. Wenn man jetzt die Lösung erkalten lässt, so wird der grösste Theil des Nitroderivats als ein Oel niedergeschlagen, welches nach einiger Zeit erstarrt, dagegen wenn die heisse, saure Lösung mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.35 verdünnt, ein oder zwei Minuten gekocht und zum Abkühlen hingestellt wird, so fällt der neue Körper in mikroskopischen Krystallen nieder. Diese sind nur sehr wenig löslich sowohl in Alkohol wie in Eisessig und Benzol. Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure bildet er einen Amidokörper. Die β -Sulfonylverbindung wird wie ihr Isomeres nicht von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure angegriffen, während Chromsäure und Eisessig sie sofort oxydirt; Zusatz von Wasser fällt dann einen hellgelben in Alkohol leicht löslichen Körper.

Es wurde von dem Einen von uns vor einigen Jahren¹⁾ festgestellt, dass Phenylsulfid $C_{12}H_{10}S$ bei Behandlung mit Oxydationsmitteln leicht in Sulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_2$ verwandelt wird. Es schien von Interesse zu versuchen, ob das Naphtylsulfid $C_{20}H_{14}S$ sich in ähnlicher Weise verhalten würde. Zu diesem Zweck wurde etwas α -Naphtylsulfid, welches Hr. H. E. Armstrong uns freundlichst zur Verfügung stellte, mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Substanz wurde rasch oxydiert, aber das Produkt war harzartig und widerstand allen unseren Bemühungen aus ihm irgend einen krystallinischen Körper, ähnlich den oben beschriebenen Sulfonverbindungen, zu erhalten.

Wir hoffen bald in der Lage zu sein, ferner Details hinsichtlich der Eigenschaften und Reactionen der verschiedenen, in dieser Notiz erwähnten Körper zu geben, und auch die andere krystallinische Substanz zu beschreiben, welche die Sulfonverbindungen begleitet, sich aber von ihnen durch ihre ausnehmende Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff unterscheidet.

187. Ed. Hoffmann: Ueber Hesperidin.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutische Institute der Universität Erlangen.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In No. 1, S. 26 dieser Berichte theilte Hr. Prof. Hilger einige Resultate aus einer von mir im Laufe vorigen Jahres begonnenen und zum vorläufigen Abschluss gebrachten Arbeit²⁾ über das Hesperidin mit.

Inzwischen erfuhren wir³⁾, dass auch die HH. Paterno und Briosi sich gleichzeitig mit diesem Körper beschäftigten.

Ich war seither in der Lage, meine früheren Arbeiten zu ergänzen und kann nun, wenn auch noch nicht abschliessend, über die Constitution dieses in vieler Beziehung interessanten Bestandtheils verschiedener Citrusarten, so wie über dessen Spaltungsproducte weiteren Aufschluss geben.

Ich habe früher nachgewiesen, dass das Hesperidin, durch Säuren gespalten, in Glycose und einen krystallinischen Spaltungskörper zerfällt, durch Einwirkung von Alkalien dagegen zugleich weitergehende Zersetzung erleidet, indem zunächst eine Säure neben geringen Mengen eines an Zimmtaldehyd erinnernden, flüchtigen Körpers entsteht; ferner

¹⁾ Proc. Roy. Soc. XIV, 384.

²⁾ Sitzungsberichte der physikal.-medicin. Societät, Erlangen 1876.

³⁾ Diese Berichte IX, S. 250.