

Nach 3 und 4 nimmt die übergehende Wassermenge zu, wenn bei so rascher Destillation, dass die Flüssigkeit in continuirlichem Strahl überläuft, die Kohlenstofftetrachloridschicht über der Rohrmündung auf 65 bis 45 Mm. herabgesunken ist, während gleichzeitig die Temperatur steigt.

Für Kohlenstofftetrachlorid und Wasser übertrifft die Dampftemperatur um  $1.0^{\circ}$  diejenige der Flüssigkeit und auf 100 Volume Kohlenstofftetrachlorid destilliren im Mittel 6.6 Volume Wasser.

Sonach zeigt das in Wasser untersinkende Kohlenstofftetrachlorid die gleichen allgemeineren Regelmässigkeiten bei der Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf wie die auf Wasserschwimmenden Flüssigkeiten Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl. Für jedes der untersuchten Gemenge mit Wasser ergibt sich eine constante, unterhalb derjenigen des niederst siedenden Bestandtheils liegende Siedetemperatur sowie ein constantes Mengenverhältniss den beiden überdestillirenden Gemengetheile, vorausgesetzt, dass die über dem eintretenden Wasserdampf befindliche Flüssigkeitsschicht bei mässig rascher Destillation nicht unter 50 Mm. beträgt; dabei übersteigt die Temperatur des Dampfgemenges beträchtlich diejenige des Flüssigkeitgemenges.

In allen bis jetzt beobachteten Fällen besteht eine sehr einfache Beziehung zwischen den Mengen der überdestillirenden Gemengtheile und ihren Dampfspannungen bei der Siedetemperatur. Erweist sich dieselbe durch die im Gange befindliche Prüfung hochsiedender und spec. schwerer Körper von hohem Molekulargewicht als allgemeingiltig, so gestaltet sich das angewandte Versuchsverfahren zu einer neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die insbesondere für solche Körper anzuwenden wäre, welche für sich nicht unzerstört sieden, wenn sie nur bei irgend welcher niederen Temperatur eine merkliche Dampfspannung zeigen. Ich verschiebe die bezüglich Darlegung bis zur Vollendung der angedeuteten Untersuchungen.

Giessen, 12. October 1877.

#### 458. E. Schunck und H. Roemer: Zur Kenntniss des Flavopurpurins.

(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Als wir das Flavopurpurin beschrieben,<sup>1)</sup> zeigten wir, dass sich dasselbe in mehr als einer seiner Reactionen von dem ihm nahestehenden Isopurpurin<sup>2)</sup> unterscheidet. Dasselbe ist der Fall bei den

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 678.

<sup>2)</sup> Wir wollen fernerhin das Trioxyanthrachinon aus Isoanthraflavinsäure, welches von Auerbach zuerst beobachtet und dann von Perkin näher untersucht worden ist, anlehnend an Herrn Liebermann Isopurpurin nennen.

Derivaten; die Darstellung und Eigenschaften einiger derselben lassen wir hier folgen.

#### Acetylverbindungen. Diacetylflavopurpurin.

Kocht man Flavopurpurin mit Essigsäurehydrid am Rückflusskühler, so löst sich nach kurzer Zeit alles auf. Beim Erkalten besteht die Lösung zu einem Brei von goldgelben Blättchen. Dieselben sind schwer löslich in Eisessig, noch schwerer in Alkohol; nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus ersterem Lösungsmittel hat die Verbindung den Schmelzpunkt  $238^{\circ}$ . Sie wird leicht von verdünnter Kalilauge, Soda oder Ammoniak zersetzt. Bei  $125^{\circ}$  beginnt sie zu sublimiren. Die Analyse zeigt, dass sich eine Diacetylverbindung gebildet hatte.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_2$ .	
C	63.53	63.48
H	3.53	3.67

#### Triacetylflavopurpurin.

In den Mutterlauge der Diacetverbindung findet sich eine Substanz von bedeutend niedrigerem Schmelzpunkt. Dieselbe kann man darstellen, indem man das Diacetylflavopurpurin oder Flavopurpurin längere Zeit mit Essigsäureanhydrid kocht, oder noch besser, indem man auf  $180-200^{\circ}$  erhitzt. Sie ist in Eisessig ungleich löslicher als die Diverbindung und krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $195-196^{\circ}$  liegt. Von kalter Kalilauge und Soda wird sie weder gelöst noch wird sie davon gefärbt, sie enthält also kein weiteres Phenolhydroxyl. Erst beim Kochen wird sie in ihre Generatoren zerlegt. Sie sublimirt bei circa  $150^{\circ}$ .

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit denen die ein Triacetylflavopurpurin verlangt, überein.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_{14}H_8(C_2H_3O)_3O_2$ .	
C	62.82	62.77
H	3.67	3.96

Die Verbindung wird leicht von conc. Salpetersäure angegriffen. Triacetylisopurpurin schmilzt nach Perkin bei  $220-222^{\circ}$ .

#### Dibenzoylflavopurpurin.

Kochendes Benzoylchlorid wirkt leicht auf Flavopurpurin ein. Die Lösung wird tief braun gefärbt und bald undurchsichtig. Man unterbricht dann die Einwirkung und kocht das Reactionsprodukt zu wiederholten Malen mit Wasser aus. Der Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisirt bis man schliesslich kleine, sternförmig gruppirt Nadeln von blassgelber Farbe erhält, deren Schmelzpunkt bei  $208-210^{\circ}$

liegt. In Alkohol ist die Verbindung sehr schwer löslich. Die Analyse zeigt auf die Bildung der Dibenzoylverbindung hin.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_5$ .	
C	72.41	72.48
H	3.45	3.73

#### Tribromflavopurpurin.

Kocht man Flavopurpurin in einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler, so tritt keine Reaction ein. (Purpurin wird sehr leicht dabei bromirt). Löst man dagegen Flavopurpurin in kochendem Eisessig und fügt Brom hinzu, so erhält man nach dem Erkalten prächtige, orangegelbe Nadeln, vom Schmelzpunkt  $284^{\circ}$ . Sie sind in Eisessig schwer löslich. Natronlauge nimmt sie mit einer Farbe auf, die näher dem Alizarin steht als die des Flavopurpurins. Die Lösung zeigt dieselben Bänder wie eine alkalische Alizarinlösung, jedoch schwächer. Beim Schmelzen, sowie Sublimiren tritt Zersetzung ein. Um leicht ein analysenreines Produkt zu erhalten und um öfteres Umkrystallisiren zu vermeiden, thut man am Besten die Behandlung mit Brom zu wiederholen.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_{14}H_5Br_3O_5$ .	
Br	48.68	48.40.

Wir wiesen schon früher darauf hin, dass das Purpurin nur 1 Brom, das Isopurpurin nur 2 Brom aufnimmt.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Flavopurpurin erhielten wir drei verschiedene Körper, beziehungsweise unlöslich, schwer und leicht löslich in Kalilauge, also auf eine Tri-, Di- und Monoäthylverbindung hindeutend. Jedoch lassen die erhaltenen Zahlen eine Wiederholung des Versuchs wünschen.

Ueber einige andere Derivate, besonders die Nitro-, Amido- und Reductionsprodukte werden wir später berichten.

Wir müssen noch einmal auf die Lösung des Flavo- und Isopurpurins in conc. Schwefelsäure zurückkommen, die wir im IX. Jahrgang S. 680 dieser Berichte erwähnten. Die dort angegebenen Farbenercheinungen treten bei einer mit etwas Salpetersäure verunreinigten Schwefelsäure auf.

Gegen reine Schwefelsäure verhalten sich die beiden Purpurine grade umgekehrt, das Flavopurpurin löst sich in derselben mit rothvioletter, das Isopurpurin mit rothbrauner Farbe auf. Aeusserst geringe Mengen Salpetersäure bringen diesen Unterschied hervor.

Manchester, 10. October 1877.