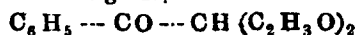


Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung geht das Acetophenonbibromür glatt in Benzoësäure über. Einmal aus Wasser umkrystallisirt ergab dieselbe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.63 pCt.	68.85 pCt.
H	5.07 -	4.92 -

Bei Behandlung des Acetophenonbibromürs mit Kalilauge erhält man einen harzartigen, aromatisch riechenden Körper, der bei der Sublimation Benzoësäure liefert. Dagegen entsteht bei einstündigem Kochen von Acetophenonbibromür mit Sodalösung eine Säure, die in Wasser viel leichter löslich als Benzoësäure ist, aus Aether in schönen Nadeln krystallisirt und sehr wahrscheinlich Benzoylameisensäure ist. Ich habe sie bisher noch nicht analysirt.

Beim Erhitzen von Acetophenondibromür mit Alkohol und essigsaurem Kali erhält man ein unter der Luftpumpe erstarrendes Oel, das wahrscheinlich der Essigäther



ist, dessen Untersuchung ich fortsetze. — Eine weitere Einwirkung von Brom auf Acetophenon in Schwefelkohlenstoff findet in der Kälte nicht und selbst beim Sieden des Schwefelkohlenstoffes nur unmerklich statt. Um auch den letzten Wasserstoff der Methylgruppe durch Brom zu ersetzen, wurde Acetophenondibromür bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr mit Brom behandelt. Hierbei tritt aber auch Brom in den Benzolkern ein; denn bei der Oxydation des in der Reaction entstandenen Oeles bildete sich Brombenzoësäure neben Benzoësäure.

Berlin, Org. Laborator. d. Gewerbe-Akad.

### 509. R. Nietzki: Ueber Methylchinizarin.

(Eingegangen am 23. November; verl. in der Sitzung von Herrn Eugen Sell.)

Gelegentlich einer näheren Untersuchung des von mir kürzlich aufgefundenen Hydrotoluchinons, versuchte ich, analog der von Hrn. Baeyer beobachteten Bildung des Chinizarins aus Hydrochinon und Phtalsäure, ein Methylchinizarin, welches als Derivat des Methylanthracens aufzufassen ist, darzustellen. Erhitzt man gleiche Moleküle Hydrotoluchinon und Phtalsäureanhydrid mit einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch bald tief dunkelroth. Auf Wasserzusatz fällt eine braune Substanz, welche, wiederholt mit Wasser ausgekocht, alsdann getrocknet und mit heissem Benzol aus-

gezogen, letzterem eine lebhaft rothe Farbe ertheilt. Beim Abdampfen des Benzols restirt eine braunrothe, grünschillernde Krystallmasse. Der in Benzol unlösliche Antheil bildet nach dem Trocknen ein fast schwarzes Pulver, welches, in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, von Alkalilauge mit schwarzvioletter Farbe aufgenommen wird.

Für die Darstellung des rothen Farbstoffes erwies es sich als vortheilhaft, die 8—10 fache Menge des Hydrochinons an Schwefelsäure anzuwenden, und das Gemisch 2—3 Stunden einer sehr allmählig von 130 zu 150 steigenden Temperatur auszusetzen.

Eine höhere Temperatur, wie sie der Bildung von Chinizarin und Hydrochinon förderlich ist, vermindert hier die Ausbeute erheblich.

Als die Temperatur auf 200° gesteigert wurde, hatten sich nur Spuren des rothen Farbstoffs, dagegen reichliche Mengen der schwarzen Substanz gebildet.

Im günstigen Falle beträgt die Menge des rothen Körpers 25 pCt. des angewandten Hydrotoluchinons.

Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt er in langen, rothen, büschelförmigen Nadeln.

Trotz des guten Aussehens gab die wiederholt umkrystallisirte Substanz jedoch keine gut übereinstimmenden Zahlen, und es war nöthig, mit derselben noch eine andere Reinigungsprocedur vorzunehmen.

Kocht man den Körper mit verdünnter Sodalösung, so geht er mit violettblauer Farbe in Lösung, beim Erkalten scheiden sich darin gallertartige Massen ab, welche sich unter dem Mikroskop als Conglomerate feiner, brauner Nadeln erweisen. Wahrscheinlich liegt hier eine Natriumverbindung vor, welche jedoch zum Theil schon durch Waschen mit Wasser, vollständiger durch Säuren in den ursprünglichen Körper übergeführt wird.

Die so behandelte Substanz einigemal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet, ergab Zahlen, welche die Formel:  $C_{15}H_{10}O_4$  bestätigten.

	Theorie.	Versuch.	
C	70.86	70.56	70.60
H	3.93	4.35	4.13.

Der Körper ist somit das erwartete Methylchinizarin. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 160° C. (uncorr.) bei dem weniger reinen Produkt wurde er etwas höher gefunden. Vielleicht war ihm von einem Gehalt des Hydrotoluchinons an Hydrochinon herrührend, etwas Chinizarin beigemengt.

Da der Schmelzpunkt des Körpers dem der damit isomeren Chrysophansäure (162°) sehr nahe liegt, so dachte ich einen Augenblick an die Identität beider Körper. Ein Vergleich derselben überzeugte mich jedoch sofort vom Gegentheil.

Auch von seinem Homolog, dem Chinizarin, unterscheidet sich der Körper schon im äusseren Ansehen.

Während ich das Chinizarin stets in Form kleiner Blättchen und kurzer Nadeln in Händen gehabt habe, welche ungefähr die Farbe des Kaliumbichromats zeigen, bildet das Methylchinizarin lange, haarförmig gekrümmte, und vielfach verzweigte Nadeln, welche, namentlich beim Krystallisiren aus mit Wasser versetzter alkoholischer Lösung, die Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse gestehen machen. Nach dem Trocknen zeigen sie eine viel dunkler rothe Farbe, und einen grünlichen Flächenschimmer.

Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt der Körper theilweise unzersetzt, in Gestalt von zinnberrothen wolligen Nadeln, welche nicht unpassend mit krystallinischem Quecksilberjodid zu vergleichen sind.

Das Methylchinizarin ist ausserdem in den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. viel löslicher, als das Chinizarin. Die Lösungen fluoresciren stark, jedoch mit einem gelblicheren Stich als bei jenem.

Im übrigen zeigen beide Körper viel Ueberstimmung. Ihre Lösungen in Alkalilauge, sowie in concentrirter Schwefelsäure zeigen genau dieselbe Färbung, auch in den Absorptionsspectren derselben vermochte ich keinen Unterschied wahrzunehmen. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, giebt das Methylchinizarin ein in hellgelben, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Acetylderivat vom Schmelzpunkt  $185^{\circ}$  C. Dasselbe wird schon durch kalte Alkalilauge verseift. Die Analyse dieses Productes gab keine scharfen Resultate, doch lässt sie immerhin auf die Formel  $C_{13}H_8O_4(C_2H_3O)_2$  schliessen. Ich bemühte mich nun den dem Methylchinizarin entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen, und destillirte dasselbe über erhitzten Zinkstaub.

Es wurden schön grün fluorescirende Blättchen eines gegen  $190^{\circ}$  schmelzenden Kohlenwasserstoffs erhalten.

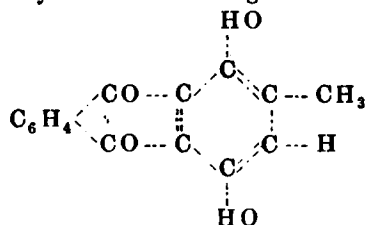
Das aus diesem durch anhaltendes Kochen mit Eisessig und Chromsäure erhaltene Oxydationsproduct löste sich zum grossen Theil in verdünntem Ammoniak. Auf Säurezusatz fiel aus dieser Lösung ein weisser, voluminöser Niederschlag, welcher alle Eigenschaften der von Weiler<sup>1)</sup> beschriebenen Anthrachinoncarbonsäure zeigte. Mit Alkohol und Zinkstaub gab sie die Anthrachinonreaction. Aus Alkohol umkrystallisirt und darauf sublimirt schmolz sie bei  $280^{\circ}$ . Weiler fand 282, Liebermann 282—284, eine Differenz, die wohl auf Verschiedenheit der Thermometer beruht.

Ausserdem enthielt das Oxydationsproduct viel Anthrachinon, ein Umstand, welchen auch Hr. Liebermann bei Untersuchung des aus Chrysophansäure und Emodin erhaltenen Methylanthracens beobachtet

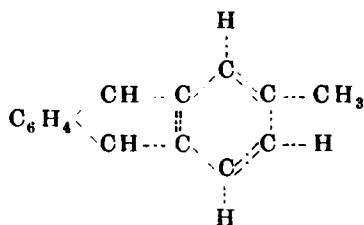
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1186.

hat. Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass der vorliegende Kohlenwasserstoff mit diesem, dem einzigen bis jetzt bekannten Methylanthracen identisch ist. Die vorliegenden Thatsachen gestatten nun, vorausgesetzt, dass die Constitution des Anthracens als feststehend angenommen wird, eine genaue Ortsbestimmung der Methylgruppe.

Nach den Untersuchungen der Herren Baeyer <sup>1)</sup> und Caro ist wohl kaum noch daran zu zweifeln, dass die  $C_2O_2$ -Gruppe des Anthrachinons in beiden Benzolkernen die 1:2 Stellen besetzt. Als dann kann dem Methylchinizarin nur folgende Formel zukommen:



Das Methylanthracen wäre demnach:



Die Methylgruppe steht hier also zu einer CH-Gruppe in der 1:4-, zur andern in der 1:3-Stellung.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

**510. Alex. Naumann: Ueber Destillation von Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat und Naphtalin durch eingeleiteten Wasserdampf.**

(Eingegangen am 23. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Auch <sup>2)</sup> in den nachbeschriebenen Versuchen mit Verbindungen, welche specifisch schwerer sind als Wasser, zeigt sich für jedes Flüssigkeitsgemenge eine constante Siedetemperatur, welche unterhalb derjenigen des niederst siedenden Bestandtheils liegt, und ein constantes Verhältniss der beiden überdestillirenden Gemengtheile; ferner über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 974.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1421 und 1819.