

Das salzsaure Succinimidin krystallisirt aus Wasser in langen farblosen, glänzenden Blättern, ist sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich und zersetzt sich ebenso wie das Amidin beim Erhitzen. Das lufttrockene hält hartnäckig Wasser zurück und muss anhaltend bei 80—100° getrocknet werden, um in der Analyse stimmende Zahlen zu liefern.

0.4591 g Substanz gaben 0.2604 g H₂O und 0.6001 g CO₂.

0.0912 g Substanz gaben 24 ccm N (Bar. = 667 mm, t = 11°).

0.1304 g Substanz gaben 0.1381 g AgCl.

	Gefunden	Berechnet
C	35.65	35.95 pCt.
H	6.30	5.99 »
N	31.67	31.45 »
Cl	26.19	26.59 »

Der leichte Uebergang des Succinamidins in das Imidin ist bemerkenswerth. Ich hoffe demnächst über die Fortsetzung dieser Untersuchung berichten zu können.

77. H. Roemer: Ueber 1, IV. Diorthonitroanthrachinon, 1, IV. Diorthoamidoanthrachinon und über eine neue Darstellungsweise des Anthrarufins.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Februar vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

1, IV. Diorthonitroanthrachinon.

Wenn man Anthrachinon in concentrirter Schwefelsäure löst und die zur Bildung einer Mononitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure hinzufügt, so bilden sich, wie ich kürzlich gezeigt habe¹⁾, drei von einander verschiedene Verbindungen; die eine derselben habe ich als ein neues Mononitroanthrachinon erkannt und dasselbe unter dem Namen Orthonitroanthrachinon²⁾ beschrieben, da es durch Reduktion in eine Amidoverbindung übergeht, welche schliesslich Erythroxyanthrachinon liefert, wenn man die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Das *o*-Nitroanthrachinon steht, seiner Löslichkeit in Alkohol nach, in der Mitte der drei eben erwähnten Verbindungen, und ich habe mich nun zuerst der Untersuchung der am schwersten löslichen zugewendet, in der Hoffnung, in ihr vielleicht das dem Amidoanthrachinon von v. Perger³⁾ entsprechende noch unbekannte Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1786.

²⁾ Diese Berichte XV, 1786.

³⁾ Diese Berichte XV, 1566.

anthrachinon zu finden; in diesem müsste die Hydroxylgruppe in der Metastellung stehen und es müsste schliesslich in Oxyanthrachinon überzuführen sein. Böttger und Petersen¹⁾ behaupten zwar, dass das von ihnen entdeckte Nitroanthrachinon Monooxyanthrachinon liefere; allein diese Angabe ist anzuzweifeln, erstens weil der von ihnen als Monooxyanthrachinon hingestellte Körper um 100° tiefer als dieses schmilzt (nach ihren eigenen Angaben), und zweitens besonders deswegen, weil ihr Nitroanthrachinon bei der Reduktion nicht in das Amidoanthrachinon von v. Perger überzuführen ist und dieses, wie von mehreren Seiten bestätigt wurde, das Monooxyanthrachinon liefert, resp. diesem entspricht.

Die Darstellung der schwer löslichen Nitroverbindung geschah zunächst nach dem früher angegebenen Verfahren; das Einwirkungsprodukt der Salpetersäure auf in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon wurde so lange mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe fast nichts mehr aufnahm, wozu eine sehr häufige Wiederholung dieser Operation nöthig ist. Es bleibt eine schwach gelb gefärbte Masse zurück, die nun mit Eisessig extrahirt wird. Die ersten Auskochungen geben noch un deutlich ausgebildete Krystalle, die folgenden jedoch schön gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt weit über 300° liegt. Zuweilen erhält man derbe, prismatische Krystalle, allein dieselben lassen sich in die Nadeln überführen und zeigen ganz dasselbe Verhalten wie die Ersteren. Auch in Eisessig ist die Verbindung sehr schwer löslich, aber man erhält sie durch Umkrystallisiren daraus ganz frei von *o*-Nitroanthrachinon. Ein besseres Lösungsmittel ist nur noch das Nitrobenzol, worin die Substanz beim Kochen leicht, in der Kälte schwer löslich ist, während das Orthonitroanthrachinon sich darin äusserst leicht auch bei gewöhnlicher Temperatur löst; man erhält sie je nach der Concentration in Nadeln oder derben, gelben Krystallen. Schliesslich wurde noch Xylol zum Umkrystallisiren angewendet; auch hierdurch änderten sich die Eigenschaften der Verbindung nicht im Geringsten, so dass sie als eine einheitliche Substanz angesehen werden musste.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	56.88	56.04	—	56.37 pCt.
H	2.88	2.62	—	2.02 »
N	—	—	9.15	9.39 »

Es lag also eine Dinitroverbindung vor. Dass sie frei ist von Anthrachinon zeigte ausserdem noch ihr weiter unten zu besprechendes Verhalten gegen Reduktionsmittel.

¹⁾ Diese Berichte VI, 16. — Ann. Chem. Pharm. 166, 147.

Ihre Eigenschaften sind folgende:

Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Es tritt beim Schmelzen keine Zersetzung ein, vielmehr erstarrt die Verbindung beim Erkalten zu Krystallen.

Sublimirt in federförmigen, hellgelben Krystallen.

In Wasser unlöslich.

In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform fast unlöslich.

In Xylol schwer löslich. Krystallisirt daraus in gelben Nadeln.

In Eisessig sehr schwer löslich.

In kochendem Nitrobenzol leicht löslich.

In concentrirter Schwefelsäure sehr schwer löslich, mit gelber Farbe. Wird die Lösung bei mässiger Temperatur (ca. 100°) gesättigt, so krystallisiren beim Erkalten lange, gelbe Nadeln der unveränderten Substanz. Wird höher erhitzt, bis eine Gasentwicklung eintritt und dann die Lösung in Wasser gegossen, so entsteht ein tief purpurrother Niederschlag. Derselbe stellt einen hübschen Farbstoff dar, der sich in Alkalien mit violetter, dem Alizarin ähnlicher Farbe löst. Von Aether wird er mit Purpurfarbe gelöst; die Lösung fluorescirt.¹⁾

Mit Anilin gekocht entsteht eine purpurfarbene Lösung; wird das überschüssige Anilin durch Salzsäure fortgenommen, so bleibt ein in Alkohol mit Purpurfarbe löslicher Rückstand. Aus Alkohol krystallisiren tief rothe, fast schwarze Nadelchen.

Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen.

Verhalten gegen Reduktionsmittel siehe unten.

Bis jetzt sind zwei Dinitroanthrachinone bekannt. Das eine wurde von Fritzsche durch Kochen von Anthracen mit Salpetersäure erhalten und Reaktiv²⁾ genannt; es ist dann später von Anderson³⁾ und besonders E. Schmidt⁴⁾ eingehender untersucht worden, und wird als β -Dinitroanthrachinon bezeichnet. Es schmilzt schon bei 280°, ist weit leichter löslicher, als das oben beschriebene, und zeigt auch sonst ein ganz abweichendes Verhalten, was noch besonders in der entsprechenden Amidoverbindung hervortritt. — Das andere, α -Dinitroanthrachinon genannt, wurde zuerst von Böttger und Petersen⁵⁾ dargestellt, indem sie Anthrachinon mit rauchender Salpetersäure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure längere Zeit kochten. Der Schmelz-

¹⁾ Ich werde denselben nicht näher untersuchen.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 114.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 302.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. 9, 266.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 147.

punkt liegt noch tiefer, als derjenige der β -Verbindung, nämlich 256—260°, während meine Nitroverbindung noch nicht bei 300° schmilzt; auch soll es sich — wenn auch schwer — in Chloroform lösen. Schon diese beiden Angaben genügen, um zu zeigen, dass die beiden Körper total von einander verschieden sind und gar nicht mit einander verwechselt werden können. Dies zeigt sich ebenfalls noch bei den entsprechenden Diamidoverbindungen. Es ist daher das oben beschriebene Dinitroderivat des Anthrachinons ein neues, und ich bezeichne dasselbe als 1, IV. Diorthonitroanthrachinon aus weiter unten zu entwickelnden Gründen.

Bei der Darstellung der Dinitroverbindung war anfänglich immer nur die zur Bildung einer Mononitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure angewendet worden, es musste sich also in dem Rohprodukt noch unverändertes Anthrachinon finden. Dies ist in der That der Fall, es findet sich in dem am leichtesten löslichen Theil, da es noch leichter löslich ist, als das Orthonitroanthrachinon. Damit war denn auch die Methode gegeben, die Verbindung in grösseren Mengen darzustellen. Wendet man auf 10 g in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon statt wie früher 4.5 g jetzt 10 g Salpetersäure, vom specifischen Gewichte 1.48 an, und verfährt sonst wie früher, so bildet sich die neue Verbindung fast ausschliesslich; 5—6 Auskochungen mit grösseren Mengen Alkohol genügen, um die Beimengungen nahezu vollständig zu entfernen. Man erkennt den Punkt, wann dies der Fall ist, am Besten, indem man eine Probe des Rückstandes mit einer Lösung von Zinnoxidkalk übergiesst; tritt nach einigem Stehen eine rein blaue Lösung auf, so ist kein Orthonitroanthrachinon mehr vorhanden, denn dieses giebt unter gleichen Umständen eine grüne Lösung. Hat man also ein Gemenge von Monoortho- und Diorthonitroanthrachinon, so entsteht beim Uebergiessen mit Zinnoxidkalk zunächst eine grüne Lösung, aus der sich bald rothe Krystalle von Monoorthoamidoanthrachinon abscheiden; nachher wird die Lösung blau und es wird demnach die Dinitroverbindung schwieriger reducirt, als die Mononitroverbindung.

1, IV. Diorthoamidoanthrachinon.

Um zu erfahren, ob die eben beschriebene Dinitroverbindung eine einheitliche Diamidoverbindung liefert, ob dieselbe Eigenschaften besitzt, die so vollständig verschieden sind von dem α -Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen und von dem β -Diamidoanthrachinon von Fritzsche und Schmidt, wie dies bei den entsprechenden Nitroverbindungen der Fall ist, und schliesslich, um zu einem reaktionsfähigeren Disubstitutionsprodukt des Anthrachinons zu gelangen, wurde die Dinitroverbindung der Reduktion unterworfen. Wie für die Dar-

stellung des Orthoamidoanthrachinons erwies sich auch hier die Anwendung des Zinnoxidkalis am vortheilhaftesten. Wird es der fein zerteilten in Wasser suspendirten Dinitroverbindung zugesetzt, so entsteht zunächst eine rein tiefblaue Lösung, die an der Luft viel beständiger ist, als dies sonst bei ähnlichen Lösungen von Derivaten des Anthrachinons der Fall ist. Salzsäure fällt aus ihr einen purpurrothen Niederschlag, der sich in Alkalien wieder mit blauer Farbe vollständig löst, von den verschiedenen Lösungsmitteln aber sehr schwer aufgenommen wird; ich habe diese Verbindung noch nicht näher untersucht. Wird aber die blaue Lösung besonders unter Zusatz von mehr Zinnoxidkali länger erwärmt, so geseht sie plötzlich zu einem Brei tief purpurrother Nadeln und die Flüssigkeit ist nur sehr schwach purpurroth gefärbt. Die Nadeln lösen sich vollständig auch in kalter Salzsäure und damit ist erwiesen, dass die angewandte Dinitroverbindung frei von Anthrachinon war. Setzt man zu der heissen Lösung in Salzsäure Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheiden sich beim Erkalten lebhaft glänzende tief rothe Nadeln aus. Sie verändern ihre Eigenschaften nicht, wenn sie aus Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt werden, stellen mithin eine einheitliche Substanz dar und gaben bei der Analyse Werthe, die ein Diamidoanthrachinon verlangt:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$
C	69,88	70,59 pCt.
H	4,23	4,20 »

Die Eigenschaften sind folgende:

Schmelzpunkt über 300° .

Sublimirt in prachtvollen metallglänzenden tief rothen Nadeln.

In Wasser sehr wenig löslich mit gelbrother Farbe.

In Alkohol ziemlich schwer löslich mit gelbrother Farbe. Es krystallisiren daraus tiefrothe glänzende Nadeln.

In Aether, Aceton, Benzol, Chloroform ziemlich schwer löslich mit rothgelber Farbe.

In concentrirter Salzsäure fast farblos löslich. Beim Erkalten fällt ein weisses krystallisirtes Salz. In verdünnterer Salzsäure mit rother Farbe löslich. Es krystallisirt die freie Amidoverbindung. In concentrirter Schwefelsäure ebenso: Die Lösung verändert sich auch nicht bei mässigem Erhitzen.

Wird auch von concentrirter kochender Kalilauge nicht angegriffen. Die Kalischmelze giebt einen Farbstoff, der vom Alizarin verschieden ist.

Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen der drei bis jetzt bekannten Diamidoanthrachinone, so finden sich folgende besonders scharfe Unterschiede.

1. Das Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen¹⁾ schmilzt schon bei 236°. Ferner soll es sich nicht mit Säuren verbinden, und durch die Kalischmelze Alizarin liefern.

2. Das β -Diamidoanthrachinon von E. Schmidt²⁾ dargestellt, löst sich reichlich in Alkohol und Aether; sonst sind die Eigenschaften ähnlich, aber schon seine Abstammung von dem Reaktiv Fritzsche's spricht gegen die Identität mit obiger Amidoverbindung.

3. Das Orthodiamidoanthrachinon von v. Perger³⁾, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin, löst sich in Alkohol mit blauer Farbe, und spaltet beim Kochen mit Alkalien Ammoniak ab.

Diese Angaben genügen schon, um zu zeigen, dass das Reduktionsprodukt des Diorthonitroanthrachinons mit keinem der drei bekannten Diamidoanthrachinone identisch ist, sondern ein neues darstellt, welches ich Diorthoamidoanthrachinon nenne.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diorthoamidoanthrachinon.

Dieselbe wurde untersucht, um festzustellen, ob sich dabei eine wirkliche Acetylverbindung oder eine Anhydrobase bildet; im letzteren Falle wäre dann die Orthostellung der beiden Amidogruppen erwiesen. Die Verbindung wurde dargestellt durch Kochen eines Gemisches der Amidoverbindung und Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid. Es entsteht zunächst eine rothe Lösung, die aber bald in eine gelbe übergeht, wobei sich rothgelbe glänzende prismatische Krystalle abscheiden. Dieselben sind sehr leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe, leicht löslich in Eisessig und krystallisiren daraus in rothgelben Nadeln.

Die Verbindung, auch die frisch gefällte ist vollständig unlöslich in kalter Salzsäure und dadurch ist bewiesen, dass sie keine unveränderte Amidoverbindung mehr enthält. Beim Kochen mit Salzsäure jedoch findet Spaltung statt, es tritt vollständige Lösung ein, aus welcher Ammoniak die freie Base herausfällt. Gegen kochendes Alkali ist das Acetylderivat sehr beständig. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche die Bildung einer Diacetylverbindung bewiesen, die eine Anhydrobase ausschlossen:

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_6O_2 \cdot \begin{matrix} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix} C_2H_3O$
C	67.07	67.08 pCt.
H	4.47	4.35 »

¹⁾ Annalen 160, 150.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 9, 266.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 18, 133.

Versuche zur Aufklärung der Constitution des neuen
Dinitro- resp. Diamidoanthrachinons.

Gelang es, das Dinitroanthrachinon mit dem Orthomononitroanthrachinon in Beziehung zu setzen, d. h. Eines aus dem Anderen darzustellen, so war damit die Stellung wenigstens einer der beiden Nitrogruppen gegeben; diese Ueberführung lässt sich in der That ausführen. Löst man Orthoanthrachinon in concentrirter Schwefelsäure, worin es gerade nicht schwer löslich ist, und fügt die zur Bildung einer Dinitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.48) hinzu, so scheiden sich alsbald gelbe, derbe prismatische Krystalle aus. Dieselben geben mit Zinnoxidulcalilösung übergossen keine grün gefärbte Lösung mehr, sondern eine blaue, sie lösen sich schwer in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, kurzum ihre Eigenschaften sind völlig identisch mit denen der neuen Dinitroverbindung. In dieser nimmt also eine Nitrogruppe die Orthostellung ein. Da nun wie oben gezeigt, die entsprechende Diamidoverbindung ein Diacetylderivat liefert, so ist der Fall ausgeschlossen, dass die beiden Amido- resp. Nitrogruppen die Stellung 1.2 einnehmen, was übrigens schon daraus hervorgeht, dass diese Diamidoverbindung nicht identisch ist mit der von v. Perger unter dem Namen Orthodiamidoanthrachinon beschriebenen. Allein es sind der Theorie nach 10 Dinitro- resp. Diamidoanthrachinone möglich, von keinem der Ersteren, und nur von einem der Letzteren ist die Constitution bekannt; der einfachste, ja vielleicht einzige Weg hier die Stellung der Nitro- resp. Amidogruppen aufzuklären, schien nun der zu sein, die Amidoverbindung in eine Dioxyverbindung überzuführen. Von diesen sind 9 der 10 theoretisch möglichen bekannt, die Constitution von 5 derselben ist noch unbekannt, von 4 derselben kennt man sie. Das Experiment hat nun gezeigt, dass das neue Diamidoanthrachinon in ein Dioxyanthrachinon überzuführen ist, welches zu der letzten Klasse gehört.

Ueberführung des Diorthoamidoanthrachinons
in Anthrarufin.

Bei den ersten Versuchen, zu einem Dioxyanthrachinon zu gelangen war die Ausbeute an in Kalilauge löslicher Verbindung eine sehr geringe, es überwog die darin unlösliche ganz bedeutend. Erst nach vielen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als dasjenige erwiesen, welches eine glatte Reaktion liefert. Die Diamidoverbindung wird in überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure gelöst (bei Anwendung von wenig Schwefelsäure oder Salzsäure gelingt die Reaktion nicht), dann wird Wasser hinzugefügt, bis ein rother Brei der wieder ausgeschiedenen, freien Amidoverbindung entsteht; dazu ist circa das zwei- bis

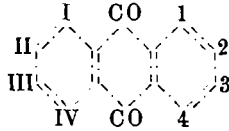
dreifache Volumen der Schwefelsäure an Wasser nöthig. Nach dem Abkühlen wird Kaliumnitrit hinzugegeben bis eine klare, gelbe Lösung entsteht und der Geruch der salpetrigen Säure auftritt. Man lässt kurze Zeit stehen, verdünnt mit Wasser und kocht, wobei bald unter Gasentwicklung die Abscheidung dunkelgelber Flocken beginnt. Wenn sich dieselben nicht mehr vermehren, ist die Umsetzung beendet, allein dazu ist ein stundenlanges Kochen nöthig. Die gelbe Verbindung löst sich fast vollständig in Kalilauge mit rothgelber Farbe, nur Spuren eines braunen Körpers bleiben zurück. Zur weiteren Reinigung wurde die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Verbindung mit Barytwasser gekocht; es bildet sich ein carmoisinrother, unlöslicher Lack, das Filtrat ist nur ganz schwach purpurroth gefärbt. Der Barylack, durch Salzsäure zersetzt, liefert jetzt ein rein orange-gelbes, krystallinisches Produkt, welches in Alkohol sehr schwer löslich ist, aus Eisessig aber in glänzenden, rothgelben Krystallen erhalten wird, die eine eigenthümlich sägeförmige Gestalt besitzen. Aus concentrirter Lösung werden beim schnellen Abkühlen zuweilen lange, tiefgelbe Nadeln erhalten, die jedoch in die andere Form leicht überzuführen sind. Schloss die Farbe der Lösung in Alkali das Vorliegen von Alizarin und Chinizarin, die Bildung eines carmoisinrothen, unlöslichen Lackes, die des Purpuroxanthins, des Metabenzbioxyanthrachinons, der Anthra- und Isoanthraflavinsäure, sowie der Frangulinsäure aus, so genügte indessen schon eine Reaktion, um von der Verbindung vermuthen zu lassen, dass sie Anthrarufin sei. Sie giebt nämlich wie dieses mit concentrirter Schwefelsäure eine prachtvolle, in verdünnten Lösungen carmoisinrothe, in concentrirten kirschrothe Färbung mit kermesfarbener Fluorescenz. Die Lösung zeigt zwei äusserst charakteristische Absorptionsbänder, die in einer Verdünnung von 1:10000000 noch sichtbar sind. Ferner stimmen auch alle übrigen bekannten Reaktionen des Anthrarufins, Schmelzpunkt u. s. w., mit denen des aus dem Diorthoamidoanthrachinon erhaltenen Körpers so scharf überein, dass hier eine Analyse nicht nöthig erschien.

Das Anthrarufin wurde von Schunck und mir¹⁾ durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Metoxybenzoessäure zuerst dargestellt und es müssen demnach in ihm die beiden Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sein. Es konnten ferner danach die beiden Hydroxylgruppen nur die Stellungen 1, III, 2, III oder 1, IV einnehmen. Liebermann und Delnst²⁾ haben dann nachgewiesen, dass sich Salicylsäure und Metoxybenzoessäure bilden, wenn Anthrarufin mit Kali bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen wird, und

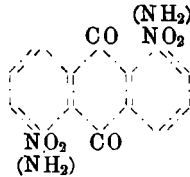
¹⁾ Diese Berichte XI, 1176.

²⁾ Diese Berichte XII, 1289.

haben dadurch die Constitution zu 1, IV festgesetzt, wenn man folgende Bezeichnungsweise anwendet:



Aus der glatten Ueberführung des neuen Dinitro- resp. Diamido-anthrachinons in Anthrarufin folgt also, dass die Constitution der Ersteren die folgende ist:



Es tritt also bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anthrachinon unter den eingangs angegebenen Bedingungen je eine Nitrogruppe in jeden Benzolkern; dasselbe ist bei der Einwirkung der Schwefelsäure der Fall, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Stellung, welche die beiden Nitrogruppen einnehmen, eine andere ist als die, welche die Sulfogruppen besetzen, denn aus den beiden Bisulfosäuren des Anthrachinons bilden sich bei Einwirkung von Kali Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure, zwei Bioxyanthrachinone, deren Constitution man noch nicht kennt.

Das Anthrarufin ist bis jetzt immer nur in nicht sehr grossen Mengen erhalten worden. Die Methode von Schunck und mir ist einfach, liefert aber nur 2 pCt. der angewandten Methoxybenzoesäure, die von Liebermann und Boeck¹⁾ angegebene Methode ist nicht so einfach und giebt ebenfalls keine zufriedenstellende, wenn auch bessere Ausbeute. Das eben angegebene Verfahren dagegen dürfte das einfachste und ergiebigste sein und sich zur Darstellung grösserer Mengen allein eignen. Man braucht nämlich nicht von absolut reinem Diorthonitroanthrachinon auszugehen, was ja immerhin schwer in grösseren Quantitäten zu erhalten ist, sondern man geht von einem Produkt aus, dem noch kleine Mengen Orthonitroanthrachinon beigemischt sind, wie man es erhält, wenn man die rohe Dinitroverbindung einige Male mit Alkohol ausgekocht hat. Es bildet sich dann bei der Diazotirung und darauf folgendem Kochen mit Wasser neben

¹⁾ Diese Berichte XI, 1616.

dem Anthrarufin das Erythrooxychinon, welches aber von ersterem leicht durch Auskochen mit Barytwasser getrennt werden kann.

Es wird mir dadurch Gelegenheit geboten, das Anthrarufin einmal eingehender zu untersuchen, ebenso wie das Oxyanthrarufin, diesen schönen, dem Alizarin ähnlichen Farbstoff.

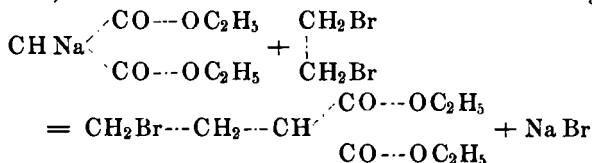
Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

78. Rud. Fittig u. Friedr. Roeder: Ueber eine neue mit der Itaconsäure isomere ungesättigte Säure.

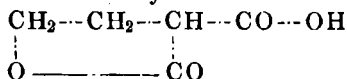
(Eingegangen am 16. Februar.)

In dem soeben ausgegebenen 2. Heft dieser Berichte kündigt Hr. W. H. Perkin jr. unter anderen auch Versuche über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther an. Mit dieser Reaktion haben wir uns seit einiger Zeit beschäftigt und obwohl der von uns verfolgte Gedankengang ein ganz anderer zu sein scheint als der von Perkin, und unsere Versuche deshalb auch vielleicht gar nicht mit den seinigen collidiren werden, wollen wir doch kurz die von uns erhaltenen Resultate mittheilen.

Um eine allgemein anwendbare Methode zur Gewinnung von Lactonsäuren und Lactonen von gegebener Constitution zu erlangen, liessen wir zunächst Aethylenbromid (1 Mol.) auf Natriummalonsäureäther (1 Mol.) einwirken. Wir hofften so nach der Gleichung



einen gebromten Aethylmalonsäureäther und aus diesem bei der Verseifung die Carbonsäure des Butyrolactons



zu erhalten. Die Reaktion verläuft leicht und ziemlich glatt und es entsteht in der That eine sehr schön krystallisirende, bei 139° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$, aber diese ist, wie die genaue Untersuchung ihrer Salze etc. erwies, nicht die obige Lactonsäure, sondern die damit isomerische ungesättigte zweibasische Säure

