

1½fachen Menge des Hydrazins, so erwärmt sich die Masse unter Abscheidung von Wasser.

Behandelt man dann das Gemisch mit kalter, stark verdünnter Essigsäure, so löst sich das überschüssige Hydrazin und es bleibt ein Oel zurück, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen der Lösung destillirt wird.

Bei hoher Temperatur geht ein dickes Oel von basischen Eigenschaften über, welches die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2$ hat.

	Gefunden	Berechnet
C	81.9	82.3 pCt.
H	6.5	6.4 »

Dasselbe löst sich in verdünnter Salzsäure leicht und wird durch Alkali oder Ammoniak wieder gefällt.

Die Base gehört unzweifelhaft in die Klasse der Pyrrazole und ist nach ihrer Entstehungsweise als Methylphenylbenzylpyrrazol zu bezeichnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

423. St. v. Kostanecki und St. Niementowski: Ueber die isomeren Dioxydimethylantrachinone.

(Eingegangen am 5. August.)

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt¹⁾, dass die symmetrische Oxytoluylsäure sich gegen concentrirte Schwefelsäure ganz ähnlich wie die *m*-Oxybenzoësäure und zwar auch darin gleich verhält, dass sie gleichzeitig die von der Theorie vorausgesehenen drei isomeren Dioxydimethylantrachinone liefert. Wir haben seitdem die Reaction weiter verfolgt, da wir aus dem Studium der zu Grunde liegenden Dimethylantracene Aufschlüsse über die Constitution des von Liebermann und van Dorp aus der Cochenille dargestellten Ruficoccins²⁾ erwarten.

Der erwähnte Parallelismus im Verhalten der symmetrischen Oxytoluylsäure gegen concentrirte Schwefelsäure ist so gross, dass wir nicht allein das Verfahren von Schunk und Römer³⁾ zur Trennung der drei im rohen Anthraflavon enthaltenen Isomeren zur Isolirung

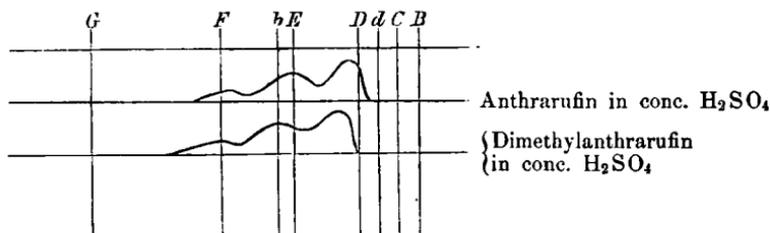
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 250.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

³⁾ Diese Berichte XI, 969 und XI, 1176.

der Einzelsubstanzen unseres Reactionsproducts gleichfalls benutzen konnten, sondern auch die einzelnen Dioxydimethylantrachinone mit dem jedesmal zugehörigen Dioxyanthrachinon in den meisten Eigenschaften sehr nahe übereinstimmend fanden.

Durch heisses Barytwasser wurde das erhaltene Rohproduct der gemischten Dioxydimethylantrachinone in zwei Theile zerlegt. Aus dem in Barytwasser unlöslichen Theil haben wir ein Dioxydimethylantrachinon isolirt, welches wir bereits als Dimethylanthrarin genau beschrieben haben¹⁾. Es zeigt selbst bei Anwendung der geringsten Spuren Substanz in concentrirter Schwefelsäure gelöst, die höchst charakteristische Lösungsfarbe und Fluorescenz des Anthrarufins. Der Unterschied besteht nur darin, dass das Bandenspectrum des Dimethylanthrarin etwas nach dem blauen Ende des Spectrums hin verschoben erscheint:



Acetyldioxydimethylanthrarin,



durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron dargestellt, krystallisirt in rosettenartig gruppirten gelben Täfelchen, die bei 236—237° C. schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_2$
C	67.71	68.18 pCt.
H	4.80	4.54 »

Bei der Destillation über Zinkstaub giebt das Dimethylanthrarin reichlich einen dem Anthracen sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 237° lag. Genauer ist derselbe bisher nicht untersucht worden, wahrscheinlich ist er mit dem von Brunner erhaltenen Dimethylantracen identisch. Mit Chromsäure giebt er ein anthrachinonähnliches Oxydationsproduct.

¹⁾ Neben dem Dimethylanthrarin ist noch ein zweiter in Alkali mit brauner Farbe löslicher, unsublimirbarer Körper vorhanden, der zweifellos analog zu dem beim Anthrarufin von Schunk und Römer (Diese Berichte XI, 1176) beobachteten Nebenproduct ist.

Zur weiteren Verarbeitung des barythaltigen Filtrats vom Dimethylanthrarinbaryum wurde die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit siedendem Alkohol extrahirt. Dabei bleibt die weit schwerer in Alkohol lösliche Dimethylanthraflavinsäure ungelöst, während das Dimethylmetabenzdioxyanthrachinon nebst einem Theil der Dimethylanthraflavinsäure in die alkoholische Lösung übergeht.

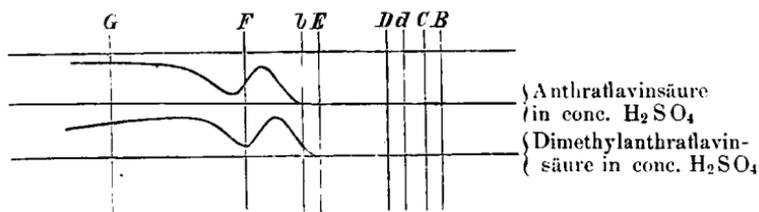
Dimethylanthraflavinsäure.



Sublimirt in Nadeln oder schmalen gezackten Blättchen von gelber Farbe, die bei 360° noch nicht schmelzen und in Benzol unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
C	71.13	71.64 pCt.
H	4.63	4.46 „

Dieser Körper, der in seinen Eigenschaften durchaus an die Anthraflavinsäure erinnert, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und zeigt auch das Bandenspectrum der Anthraflavinsäure, das jedoch etwas nach Roth hin verschoben ist:



Die Alkalilösungen sind gelb und zeigen nur eine Verdunkelung des blauen Theiles des Spectrums. Beizen färbt die Substanz nicht. Ihre Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in blassgelben Nadeln, die bei 223° schmelzen.

Zur Isolirung des noch in Lösung befindlichen dritten isomeren Dioxymethylanthrachinons wurden nun die bräunlich gefärbten Alkoholauszüge noch heiss mit einigen Tropfen Bleiacetalösung versetzt, wodurch braungefärbte Flocken gefällt wurden, während das Filtrat eine röthlichgelbe Farbe annimmt. Die Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und eingeeengt, lieferte gelbe Nadeln, die behufs vollständiger Trennung von der Dimethylanthraflavinsäure mit Benzol extrahirt wurden.

Dimethylbenzdioxyanthrachinon,

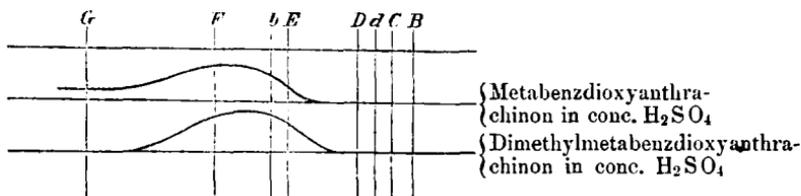


Das aus diesen Benzollösungen gewonnene Dimethylbenzdioxyanthrachinon wurde aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

	Gefunden	Berechnet
C	70.37	71.64 pCt.
H	4.83	4.46 »

Aus nicht näher bekannten Ursachen ist der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden worden.

Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, sublimirt ebenfalls in dieser Form und schmilzt bei 213° C. Es ist löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bräunlich gelber Farbe und zeigt einen verschwommenen Streifen auf *E* und *F*. Wir haben gefunden, dass auch das Metabenzdioxyanthrachinon einen ganz analogen, aber mehr nach dem blauen Ende hin liegenden Streifen in Schwefelsäurelösung zeigt, welchen Schunk und Römer¹⁾ unerwähnt lassen, indem sie nur bemerken, dass es keine Absorptionsbänder liefere.



In Alkali löst es sich mit goldgelber Farbe und absorbirt in dieser Lösung die blaue Seite des Spectrum bis *E*. Es färbt ebenfalls wie die beiden vorerwähnten Dioxymethylanthrachinone Beizen nicht. Seine Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 188° C. schmelzen.

Neben der so grossen Aehnlichkeit des Einwirkungsproductes der concentrirten Schwefelsäure auf symmetrische Oxytoluylsäure mit dem der *m*-Oxybenzoesäure, findet sich doch ein Unterschied in der relativen Ausbeute der einzelnen Isomeren. Während bei dem rohen Anthraflavon die Anthraflavinsäure das Hauptproduct bildet, entsteht beim Dimethylantraflavon zum grössten Theile das Dimethylanthraflavin.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte XI, 971.