

Diacetylhystazarin  $C_{14}H_8O_2(OC_2H_3O)_2$ . Die Acetylverbindung des Hystazarins krystallisirt aus Eisessig in schönen gelben Nadelchen, welche bei  $205-207^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$
C	66.75	66.67 pCt.
H	4.61	3.70 »

Bei der quantitativen Abspaltung der Acetylgruppen mit Schwefelsäure, nach Liebermann, wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
Hystazarin	73.69	74.07 pCt.

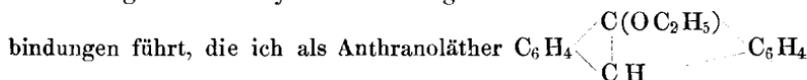
Bei der Reduction über Zinkstaub ergab das Hystazarin sehr reichlich Anthracen, welches aus Eisessig in Blättchen krystallisirte, die bei  $207-210^{\circ}$  schmolzen. Es wurde in Anthrachinon und dieses durch die Sulfosäuren in Alizarin übergeführt, und alle Eigenschaften dieser Umwandlungsproducte richtig beobachtet.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 458. Fr. Goldmann: Ueber Derivate des Anthranols.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, dass die Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge auf Anthranol zu zwei Verbindungen führt, die ich als Anthranoläther



und Diäthylanthron  $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO} \\ | \\ \text{C}(C_2H_5)_2 \end{cases} C_6H_4$ <sup>2)</sup> bezeichnet habe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1176.

<sup>2)</sup> Nachträglich gebe ich hier die Krystallmessungen dieser Verbindung, welche Hr. Privatdocent Dr. Fock auszuführen die Güte hatte.

Diäthylanthron:

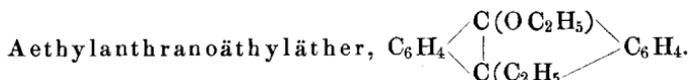
rhombisch

$$a : b : c = 0.8359 : 1 : 0.9856.$$

Beobachtete Formen:  $m = \infty P(110)$ ,  $r = \bar{P}\infty(101)$  und  $a = \infty \bar{P}\infty(100)$ .

Kleine farblose, glänzende Krystalle, anscheinend tetragonale Pyra-

Weitere Untersuchungen über diese Reaction haben den Nachweis eines dritten Reactionsproductes ergeben. Dasselbe ist dem erwähnten Anthranoläthyläther in geringer Menge beigemischt und wurde aus demselben auf folgende Weise isolirt.



Das vom Diäthylanthron befreite hauptsächlich aus Anthranoläthyläther bestehende ölige Product der Aethylierung des Anthranols wurde mit Pikrinsäure in heisser concentrirter alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die Mischung färbte sich hierbei tief rothbraun und schied nach vollständigem Erkalten feine rothbraune Nadeln einer Pikrinsäuredoppelverbindung ab. Dieselbe wurde abfiltrirt und durch mehrstündiges Erwärmen mit verdünntem wässerigen Ammoniak zersetzt. Nach beendeter Spaltung waren in der von Pikrinsäure gelb gefärbten wässerigen Flüssigkeit ölige Tropfen suspendirt, die nach dem Erkalten bald erstarrten. Durch Auskneten mit Wasser von Pikrinsäure befreit, wurde diese Verbindung nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadelchen erhalten, die stickstofffrei waren und gegen 77° schmolzen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{18}O$
	I.	II.	
C	86.47	86.32	86.40 pCt.
H	7.29	7.27	7.20 »

In Benzol, Ligroin, Aether ist die Verbindung sehr leicht löslich; verdünnte Lösungen derselben zeigen schöne blaue Fluorescenz. Aus heissem Eisessig wird sie beim Erkalten in feinen Nadeln erhalten. Wässrige kochende Alkalien lösen die Verbindung nicht.

Mit Pikrinsäure liefert die Verbindung die als Ausgangssubstanz benutzte, in rothbraunen Nadeln krystallisirende Pikrinsäuredoppelverbindung. Letztere lässt sich aus wenig heissem Alkohol un-

miden. Das Makropinakoid a wurde nur an einigen wenigen Individuen beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : 110 = 79° 47'	—
r : r	= 101 : 101 = 99° 25'	—
r : m	= 101 : 110 = 54° 10'	54° 11'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axe-Basis, feste Mittellinie = Axe a.

2 E nach Schätzung ca. 60°.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

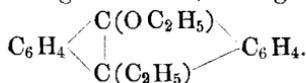
verändert umkrystallisiren, ein Ueberschuss des Lösungsmittels zersetzt das Pikrat.

Eine Pikrinsäurebestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}O$ , $C_6H_2(NO_2)_3OH$
Pikrinsäure	49.03	47.81 pCt.

Das neue Product der Aethylierung des Anthranols ist also ein mit dem Diäthylanthron isomeres zweifach äthylirtes Anthranol. Da

nun für das Diäthylanthron die Constitution  $C_6H_4$   $\begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(C_2H_5)_2 \diagup \end{array}$   $C_6H_4$  nachgewiesen ist, so ergibt sich für die neue Verbindung die Formel



Diese Constitution wird auch durch das Verhalten der neuen Verbindung gegen Chromsäure bestätigt. Eine Verbindung von dieser Constitution musste nämlich bei der Oxydation mit einer kalten Lösung von Chromsäure in Eisessig in das von Liebermann<sup>1)</sup> ent-

deckte Aethyloxanthranol  $C_6H_4$   $\begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(OH) \diagup \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$   $C_6H_4$  übergehen. Dies war

in der That der Fall. Bei der in angegebener Weise ausgeführten Oxydation wurde ein Product erhalten, das aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt in glänzenden, bei  $106^0$  schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Es besass auch die übrigen Eigenschaften des Aethyloxanthronols und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$
C	80.88	80.67 pCt.
H	6.14	5.88 »

Beiläufig möchte ich hier noch kurz eine Reaction erwähnen, die als Erkennungsmittel des Anthranols benutzt werden kann und die von Neuem deutlich dessen Phenolcharakter erkennen lässt.

Fügt man nämlich zu einer verdünnten alkalischen Lösung des Anthranols in Wasser suspendirte Diazobenzolsulfosäure, so färbt sich die Mischung alsbald intensiv blau. Der gebildete Farbstoff lässt sich durch Ueberführen in eine in Wasser unlösliche Bleiverbindung und Zersetzen des in Alkohol suspendirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in ziemlich reinem Zustande gewinnen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels stellt der Farbstoff eine rothbraune amorphe Masse dar.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 70.

In Wasser ist der Farbstoff leicht mit oranger Farbe löslich, wässrige Alkalien lösen ihn mit schön blauer Farbe.

Seine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Seide und Wolle schön orange.

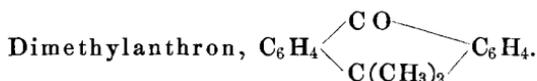
Auch verschiedene andere Diazoverbindungen geben auf diese Weise mit Anthranol gelb bis roth färbende Azofarbstoffe.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 459. F. Hallgarten: Ueber Derivate des Anthranols.

(Eingegangen am 1. August.)

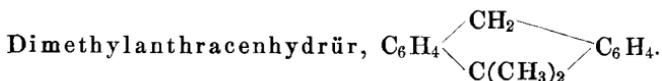
Im Anschluss an die vorstehende Arbeit von Goldmann habe ich noch einige Reactionen von Alkylhalogenüren gegen Anthranol in alkalischer Lösung untersucht.



Anthranol (12 g) wird mit einer Lösung von Kalihydrat (12 g in 60 ccm Wasser) und 40 g Methyljodid etwa 3½ Stunden am Rückflusskühler gekocht. In der farblosen, wässrigen Flüssigkeit ist dann ein rothes Oel suspendirt, das durch aufeinanderfolgendes Auswaschen und Kochen mit Wasser und durch Aufnehmen mit Aether gereinigt wird. Nach dem Verdunsten des Aethers fällt mit kaltem, leichtsiedendem Ligroïn in reichlicher Menge ein gelber Niederschlag aus, der, aus Benzol und wenig Ligroïn umkrystallisirt, schwach gelblich gefärbte, wasserklare Krystalle giebt.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_3)_2$
C	86.19	86.77	86.49 pCt.
H	6.75	6.65	6.31 »

Die Substanz schmilzt bei 93—94°, ist in Benzol und Aether leicht, in Ligroïn schwer, in kochenden Alkalien nicht löslich. Das Dimethylanthon wird, wie es die oben angegebene Constitutionsformel verlangt, von Chromsäure in Eisessig zu Anthrachinon oxydirt.



Zur Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Dimethylanthon wurde dasselbe (2 g) mit rothem Phosphor (1 g) und Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.7 (16 g) 3½ Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt.