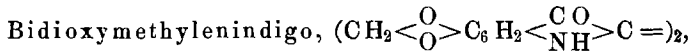


**242. C. Liebermann und F. Haber: Ueber Bidioxymethylenindigo.**

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die schöne, von v. Baeyer und Drewsen<sup>1)</sup> angegebene Synthese des Indigos mittelst *o*-Nitrobenzaldehyds und Acetons gab vor einigen Jahren<sup>2)</sup> dem Einen von uns Anlass, die *o*-Stellung der Nitrogruppe zur aldehydischen in der Nitroopiensäure durch das Eintreten einer analogen Indigoreaction beim Zusammenbringen dieser Säure mit Aceton und Alkali zu beweisen. Dabei entstand eine Tetraoxymethylindigo-dicarbonensäure. Neuerdings haben wir einen weiteren Fall zu dieser Reaction beim Piperonal gefunden.

Das Piperonal lässt sich nach Fittig und Remsen<sup>3)</sup> leicht in ein Mononitropiperonal überführen, das wir besonders schön durch Fällen seiner Lösung in Chloroform mittelst Ligroin erhielten<sup>4)</sup>. Da dasselbe gegenüber der Aldehydgruppe (1) bereits die Stellen 3 und 4 durch die Dioxymethylengruppe besetzt hat, so erschien es sehr wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe an eine der beiden freien *o*-Stellen getreten sein möchte. In der That braucht man das Nitropiperonal nur in Aceton zu lösen und eine 2—3 procentige Natronlauge in schwachem Ueberschuss, am besten auf einmal, zuzusetzen, um sofort violettrothe Flocken in grosser Menge sich abscheiden zu sehen, die nach dem Abfiltriren und Trocknen tiefblau erscheinen. Die Ausbeute beträgt 60—70 pCt. der theoretischen.



ist eine tiefblaue, in allen Lösungsmitteln noch weit schwerer als Indigo lösliche Verbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Indigo mit etwas in's Bläuliche ziehender Fuchsinfarbe. Die Lösung zeigt zwei scharfe Absorptionstreifen, einen stärkeren von D bis Ca $\beta$ , den schwächeren von E bis b reichend. Auf Zusatz von Wasser fällt die Verbindung aus der schwefelsauren Lösung unverän-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2860.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 352.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 134.

<sup>4)</sup> Schon Fittig und Remsen geben an, dass diese farblose Verbindung sich am Lichte gelb färbt. In der That gehört sie zu den lichtempfindlicheren organischen Substanzen. Ein bei Lichtabschluss mit der Substanz getränktes Blatt Papier liefert schon nach fünf Minuten langer Belichtung unter einem Negativ einen deutlichen Abdruck. Die Farbumwandlung vollzieht sich übrigens ohne Gewichtsveränderung.

dert aus. Beim Erhitzen für sich giebt sie vorübergehend violett-rothe Dämpfe.

Bei der Analyse ergab sie:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{10}N_2O_6$
C	61.82	61.71 pCt.
H	3.32	2.86 »
N	7.86	8.00 »

Die Küpenbildung des Bidioxymethylenindigos geht seiner Unlöslichkeit wegen etwas schwer von Statten.

Derselbe Farbstoff bildet sich auch, wenn man statt des Acetons Brenztraubensäure auf Nitropiperonal einwirken lässt. An Stelle der Natronlauge kann man auch Barytwasser anwenden.

Die Untersuchung des Nitro- und Amidopiperonals wird der Eine von uns weiter fortsetzen.

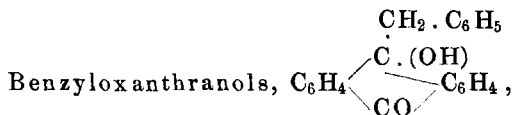
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

### 243. Carl Bach: Ueber Benzyloxanthranol.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Anschluss an die Untersuchungen des Hrn. Prof. Liebermann über Oxanthranole<sup>1)</sup> habe ich auf dessen Veranlassung die seiner Zeit von Levi<sup>2)</sup> begonnene, aber nicht beendete Untersuchung über Benzyl-oxanthranol von Neuem aufgenommen.

Bezüglich der Darstellung des



ist zu bemerken, dass man eine besonders gute Ausbeute erzielt, wenn das zur Verwendung kommende Anthrachinon geeignet vorbereitet wird. Zu diesem Zweck wird dasselbe mit Zinkstaub und Natronlauge, für grössere Mengen zweckmässig im Kupferkessel, in bekannter Weise<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 1—121.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2152.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 65.