

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.

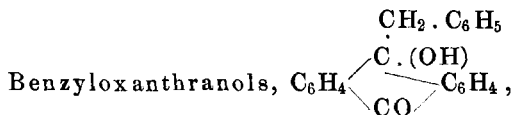
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

### 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>

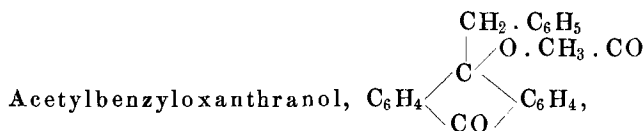
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 1—121.

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

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

reducirt, durch Schütteln der filtrirten alkalischen Lösung mit Luft als flockiger Niederschlag gefällt, filtrirt und ausgewaschen und noch feucht verwendet. Da die bei der Alkyllirung des Oxanthranols zur Verwendung kommenden grossen (3—5 Liter-) Glaskolben leicht springen, so kann man die Reduction zweckmässig in Kupfer- oder Blechgefässen, die mit dicht schliessendem Deckel und Tubus für den aufzusetzenden Kühler versehen sind, vornehmen.

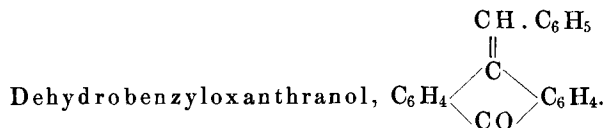
Um die Hydroxylgruppe im Benzyloxanthranol nachzuweisen, wurde das



darzustellen versucht. Man erhält dasselbe, indem man 1 Theil Benzyloxanthranol, 1.5—2 Theile essigsäures Natron und 4.5 Theile Essigsäureanhydrid circa 20 Minuten im Rundkolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit kaltem Wasser übergossen zur Entfernung des überschüssigen essigsäuren Natrons. Die ungelöste, zähe Masse wird in warmem, nicht kochendem Alkohol gelöst und durch Zusatz einiger Tropfen Wasser gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol trennt man von etwa unverändertem Benzyloxanthranol. Man erhält so die Verbindung in hübschen, gelblichen Nadeln, Schmp. 281°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$
C	80.56	80.70 pCt.
H	5.32	5.26 »

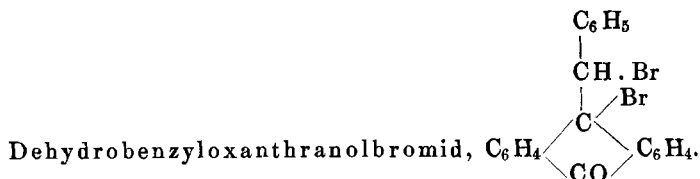
In concentrirter Schwefelsäure löst sich Acetylbenzyloxanthranol mit gelber Farbe. Beim längeren Kochen mit Alkohol spaltet sich die Acetylgruppe ab und es bildet sich Benzyloxanthranol zurück.



Diese Verbindung hat bereits Levi durch Lösen des Benzyloxanthranols in concentrirter Schwefelsäure bei 70° erhalten. Ich habe festgestellt, dass auch bei 100° oder wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure kein weiteres Condensationsproduct gebildet wird. Die Substanz sublimirt unzersetzt in langen, gelben Nadeln.

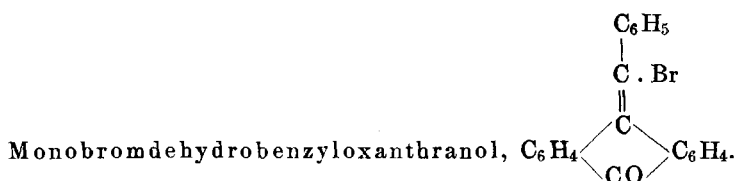
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}$
C	89.21	89.36 pCt.
H	5.26	4.96 »

Um die angenommene Constitution des Dehydrobenzyloxanthranols, d. h. die Annahme einer doppelten Bindung zu beweisen, wurde das Verhalten der Verbindung gegen Brom untersucht. Man erhält dabei



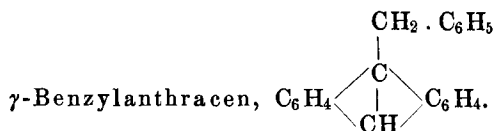
Wenn man in Schwefelkohlenstoff gelöstes Dehydrobenzyloxanthranol mit der berechneten Menge Brom mehrere Stunden stehen lässt, so entfärbt sich die Lösung, ohne dass Bromwasserstoff gebildet wird. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes bleibt eine harzige Masse zurück, die bei längerem Stehen unter kaltem Alkohol krystallinisch erstarrt. Die auf Porzellan gestrichene Masse löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether, Eisessig und schwer in kaltem Alkohol. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man sie in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $148^\circ$ . In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit gelbrother Farbe löslich.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{OBr}_2$
	I.	II.	
Br	36.10	36.05	36.19 pCt.



Wird die vorige Verbindung längere Zeit mit Alkohol, der mit Wasser versetzt ist, gekocht, so erhält man einen Körper, der sich vom Dibromproduct dadurch unterscheidet, dass er sich in Alkohol sehr leicht, und in concentrirter Schwefelsäure mit der intensiv violettrothen Farbe des Benzyloxanthranols löst. Bei öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe Krystalle, die unzersetzt in gelben Nadeln sublimiren, Schmp.  $254^\circ$ .

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{OBr}$
C	69.47	69.82 pCt.
H	3.51	3.60 »
Br	21.87	22.16 »



1 Theil Benzylloxanthranol, 0.5—1 Theil rother Phosphor, 7 Theile farblose Jodwasserstoffsäure werden circa  $\frac{5}{4}$  Stunden im Kölbchen mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird die gebildete feste Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Im Filtrat scheiden sich beim Erkalten, schneller durch Zusatz einiger Tropfen Wasser die Nadeln des Benzylanthracens aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in schönen, farblosen, langen Nadeln, Schmp. 119°. Die Reduction geht fast quantitativ vor sich. Die Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol zeigen bläuliche Fluorescenz.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$
	I.	II.	
C	94.03	94.01	94.03 pCt.
H	6.77	5.89	5.97 »

In concentrirter Schwefelsäure ist die Verbindung mit grüner Farbe und rother Fluorescenz löslich.

Durch Reduction des Dehydrobenzylloxanthranols mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Kölbchen am aufsteigenden Kühler erhält man dieselbe Verbindung.

#### Monobrombenzylanthracen, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}$ ,

wird durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Benzylanthracen, wobei sich reichlich Bromwasserstoffsäure entwickelt, erhalten. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes bleiben schöne, prismatische Krystalle zurück, die sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol lösen, in letzterem mit bläulicher Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure sind sie mit grüner Farbe löslich. Aus Benzol krystallisirt der Körper in schönen, gelblichen Prismen. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen bei 113—114°.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}$
	I.	II.	
Br	23.41	22.97	23.05 pCt.

#### Benzylanthracenmonosulfosäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{SO}_3\text{H}$ .

Benzylanthracen wird bei Wasserbadtemperatur in concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange erwärmt, bis sich beim Vermischen mit Wasser nichts mehr ausscheidet. Das Baryumsalz der Säure,

dessen Lösung blauviolett fluorescirt, wird beim Eindampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten Lösung in gelblichen Nadelchen erhalten.

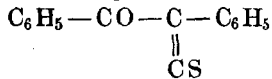
	Gefunden	Ber. für $(C_{21}H_{15}SO_3)_2 Ba$
Ba	17.31	16.48 pCt.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 244. Victor Meyer: Ueber das Moleculargewicht der Desaurine.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Unter dem Namen der »Desaurine« beschrieben meine Schüler und ich vor einiger Zeit eine Klasse von Körpern, welche durch ihre schön goldgelbe Farbe — ihre Schwerlöslichkeit — und durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blau-violetter Farbe zu lösen, aus der Lösung aber durch Wasser unverändert ausgefällt zu werden. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Thiophosgen,  $CSCl_2$ , auf Desoxybenzoïn und seine Analogen; die Zusammensetzung entspricht — für den aus Desoxybenzoïn selbst entstehenden Körper — der Formel:



Aus den Eigenschaften dieser Körper zog ich den Schluss, dass das Moleculargewicht derselben ein höheres, als das in dieser Formel ausgedrückte sei, ich musste es aber dahin gestellt sein lassen, ob dasselbe dem doppelten oder dreifachen dieser Formel entspreche. Zahlreiche Versuche, das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode zu bestimmen, welche in meinem Laboratorium von Hrn. Dr. Auwers unternommen waren, ergaben, wegen der zu geringen Löslichkeit der Substanz, unsichere Resultate.

Auf meinen Wunsch hat Hr. Dr. E. Beckmann versucht, das Moleculargewicht nach der von ihm beschriebenen Siedemethode zu bestimmen, und er hat, nach vielen vergeblichen Versuchen, gefunden, dass dies unter Anwendung von Aethylenbromid als Lösungsmittel möglich ist. Für seine mühevollen Arbeit sage ich ihm herzlichsten Dank.

Zur Feststellung der molecularen Siedepunkterhöhung wurden zunächst Versuche mit Benzil und Phenylbenzoat angestellt, deren Ergebnisse unten, neben den für das Desaurin gewonnenen, mitgetheilt sind.