

Beim Kochen einer Probe des Esters mit Barytwasser war die Bildung von Acetophenon deutlich am Geruch zu erkennen. Quantitativ liess sich der Zerfall des Esters nicht studiren, da insgesamt nur 0.9 g desselben zu Verseifungszwecken zur Verfügung standen. So viel aber geht aus den Versuchen hervor, dass wenn einmal die Indifferenz des Diphenylpyrondicarbonsäureesters überwunden ist und Verseifung eintritt, die freie Dicarbonsäure nicht beständig ist sondern gleich in Verbindungen einfacherer Art sich spaltet, wenn auch nicht in das anfänglich gesuchte Diphenylpyron.

Zürich, Chem. Laborat. d. Polytechnik. (Prof. A. Hantzsch).

#### 614. C. Graebe: Ueber Bildung von Chinalizarin aus Alizarin.

(Eingegangen am 29. Dezember.)

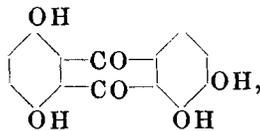
René Bohn hat vor einiger Zeit die wichtige Beobachtung gemacht, dass aus Alizarinblau beim Erwärmen mit Schwefelsäure blaugüne und grüne Farbstoffe entstehen, die Gegenstand eines vom 19. August 1888 datirten Patents<sup>1)</sup> der Badischen- Anilin und Soda-Fabrik bilden. Von dieser Fabrik wurde ich aufgefordert, diese Farbstoffe in meinem Laboratorium untersuchen zu lassen und hatte sich Hr. Dr. Muhlert dieser Aufgabe unterzogen. Aus seiner Untersuchung, die er wegen Weggang nicht hatte vollenden können, ergab sich, dass diese Farbstoffe namentlich das Alizarinblaugrün, sich nicht vom Alizarinblau selbst d. h. von dem Dioxyanthrachinolinchinon, sondern von Tri- und Tetraoxyderivaten dieses Chinons herleiten und dass man durch Abspalten des Sulfoxyls beim Erhitzen mit Salzsäure zu einem Product gelangt, welches wesentlich aus einem Tetraoxy-Anthrachinolinchinon besteht. Ein ähnlicher Körper ist der von Bohn als Alizarinindigblau bezeichnete, der aus Alizarin grün beim Erwärmen mit ganz concentrirter Schwefelsäure (100 pCt.  $\text{SH}_2\text{O}_4$ ) auf 210—220° entsteht.

Hr. Dr. Bohn hat die von ihm aufgefundene Reaction auch auf Alizarin, die Purpurine, Anthragallol u. s. w. ausgedehnt, und ist so zu neuen Farbstoffen gelangt. Er war so freundlich, mir den schönen, aus Alizarin entstehenden, schwefelfreien Körper zur Untersuchung zu senden. Aus den Analysen ergab sich, dass Alizarin beim Erhitzen mit ganz concentrirter Schwefelsäure in ein Gemenge von Tri- und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 279 c.

Tetraoxyanthrachinon übergeht. Aus demselben lässt sich letzterer in Folge seiner Schwerlöslichkeit ziemlich leicht in reinem Zustande isoliren. Die analytischen Resultate wie die Eigenschaften ergeben, dass dieses Tetraoxyanthrachinon mit dem von Liebermann und Wense<sup>1)</sup> entdeckten Chinalizarin identisch ist. Hr. Prof. Liebermann hatte die Güte, mir eine Spur desselben zu senden, so dass ich das charakteristische Absorptionsspectrum, sowie die Färbungen der Lösungen in Alkalien und Schwefelsäure genau vergleichen konnte. Der neue Farbstoff wird gleichfalls durch Salpetersäure nicht zu Phtalsäure oxydirt und liefert eine in gelben Nadeln krystallisirende Tetracetylverbindung vom Schmelzpunkt 200—202°.

Da nun Chinalizarin nach der Synthese aus Hydrochinon und Hemipinsäure folgende Constitution besitzt:



so werden also mit Hülfe der Bohn'schen Hydroxylierungsmethode in das Alizarin zwei Hydroxyle in den Kern eingeführt, der keinen Sauerstoff enthält. Auch das in dem aus Alizarin gebildeten Product enthaltene Trioxyanthrachinon, für welches ich bei der Analyse richtige Zahlen erhalten habe, liefert bei der Oxydation keine Phtalsäure.

Bohn und ich beabsichtigen diese neue Reaction ausführlich zu studiren, auf die verschiedenen Oxyanthrachinone auszudehnen und vor Allem zu versuchen, den Verlauf der Hydroxylierung aufzuklären.

#### 615. A. Ladenburg: Ueber das Diäthylendiimin (Piperazin).

(Eingegangen am 20. December.)

Nachdem ich nachgewiesen hatte, dass bei der Destillation der Chlorhydrate von Penta- und Tetramethyldiamin unter Salmiakabspaltung Piperidin resp. Pyrollidin entstehen, habe ich gemeinschaftlich mit Abel versucht, diese Reaction auf Aethylendiamin auszudehnen, und es ist uns auch hier gelungen, obgleich nicht ohne Schwierigkeit, eine jenen Iminen entsprechend zusammengesetzte Base  $C_2H_5N$  zu erhalten. Allein die physikalischen Eigenschaften derselben stimmten durchaus nicht mit den erwarteten überein, wie

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 240, 297.