

verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 Vol. käufliches Ammoniak, 4 Mol. Wasser) konnte die Zeitdauer bis zu einer Stunde ausgedehnt werden. Bei zu langer Einwirkung erhält man nichts Brauchbares mehr. Auch hierin verhält sich also das Aesculetinbhydrür vom Hydroäsculetin verschieden.

#### 490. B. Pleus: Ueber die Reduction von Chinizarin und Anthrarufin mit Jodwasserstoff<sup>1)</sup>.

[(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

##### I. Chinizarin.

Die von Liebermann und Giesel<sup>2)</sup> beschriebenen Reductionsproducte: Chinizarinhydrür, Hydrochinizarol und Oxyhydroanthranol, habe ich mit denselben Eigenschaften wiedererhalten und einige ergänzende Versuche damit vorgenommen. Ferner habe ich noch zwei weitere Reductionsproducte, das 1.4-Dioxyanthranol und das Hydro- $\alpha$ -anthrol, beobachtet.

1. Hydrochinizarol<sup>3)</sup>,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(OH) \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_2(OH)_2$ , das Liebermann und Giesel nur einmal beiläufig erhielten, stellte ich dar, indem ich 1 Theil Chinizarin mit 1 Theil rothem Phosphor und einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) 20 Minuten am Rückflusskühler kochte. Der in der Flüssigkeit enthaltene teigige Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt. Aus der Lösung krystallisiren lange, rothgelbe Nadeln, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 89—90° schmelzen. Die gelbe, alkalische Lösung wird bei längerem Stehen oder beim Kochen durch Uebergang in Chinizarin blau.

0.1890 g Sbst.: 0.5082 g CO<sub>2</sub>, 0.0897 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.68, H 5.26.

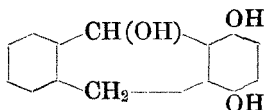
Gef. » 73.33, » 5.28.

<sup>1)</sup> Ein hervorragend schönes und reichliches Material an Chinizarin, Anthrarufin und Chryszazin, welches ich dem freundlichen Entgegenkommen der Elberfelder Farbenfabriken (vorm. Fr. Bayer & Co.) verdanke, bestimmte mich, im Anschluss an meine früheren Arbeiten über Reductionen in der Anthrachinongruppe die nachstehenden Versuche am Anthrarufin und Chryszazin und eine Wiederholung bezw. Ergänzung meiner eigenen früheren Arbeiten am Chinizarin zu veranlassen. C. Liebermann.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 212, 15 ff.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 212, 15.

Dieser Verbindung hat seiner Zeit Liebermann die Formel



zuertheilt. Die folgenden neueren Versuche, welche auf der Oxydation des Hydrochinizarols beruhen, bestätigen diese Formel.

Triacetylhydrochinizarol,  $C_{14}H_9(O_2C_2H_3O)_3$ , wurde durch Erhitzen von Hydrochinizarol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten. Es bildet hellgelbe Nadeln, welche bei  $79-80^\circ$  schmelzen.

0.1652 g Sbst.: 0.4110 g  $CO_2$ , 0.0789 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{18}O_6$ . Ber. C 67.79, H 5.08.

Gef. » 67.85, » 5.30.

Diacetylchinizarin<sup>1)</sup> entsteht beim Kochen von Triacetylhydrochinizarol mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig. Es krystallisirt in orangegelben Nadeln, welche bei  $200^\circ$  schmelzen.

0.1980 g Sbst.: 0.4838 g  $CO_2$ , 0.0686 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{12}O_6$ . Ber. C 66.67, H 3.70.

Gef. » 66.13, » 3.89.

Concentrirte Schwefelsäure löst diese Verbindung mit orangerothter Farbe, Wasser scheidet aus dieser Lösung rothe Flocken ab, welche in Alkali mit blauer Farbe löslich sind und nach dem Krystallisiren aus Alkohol bei  $190^\circ$  schmelzen. Es ist also Chinizarin entstanden, wie es die von Liebermann aufgestellte Formel des Hydrochinizarols erfordert.

2. 1.4-Dioxyanthranol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH)} \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{matrix} \text{---} \begin{matrix} \diagup \\ \text{C(OH)} \end{matrix} C_6H_2(OH)_2$ , beim

Kochen von 1 Theil Chinizarin mit 2 Theilen rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.6), während 20 Minuten am aufsteigenden Kühler erhalten. Der feste Rückstand der Reactionsmasse wurde nach dem Abpressen auf Thon im Extractionsapparat mit Alkohol ausgezogen.

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich orangerothe Nadelchen aus, welche leicht verfilzten und bei  $156^\circ$  schmolzen. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die gelbe, im ersten Augenblick fluorescirende, alkalische Lösung wird beim Stehen an der Luft durch Uebergang in Chinizarin blau.

0.2516 g Sbst.: 0.6842 g  $CO_2$ , 0.0990 g  $H_2O$ . — 0.1433 g Sbst.: 0.3877 g  $CO_2$ , 0.0602 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_5$ . Ber. C 74.33, H 4.42.

Gef. » 74.17, 73.88, » 4.37, 4.67.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1647 [1875].

Die Constitution wurde durch Oxydation der Acetylverbindung ermittelt.

Triacetyl-1.4-dioxyanthranol,  $C_{14}H_7(O.C_2H_3O)_3$ , wurde durch Erhitzen der obigen Verbindung mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten. Kleine, kurze Prismen von gelber Farbe, welche bei 188—189° schmelzen.

0.1429 g Sbst.: 0.3568 g  $CO_2$ , 0.0581 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{16}O_6$ . Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 68.10, » 4.52.

Bei der Oxydation dieser Acetylverbindung entstand Diacetylchinizarin. Demnach ist die Verbindung 1.4-Dioxyanthranol.

3. Oxyhydroanthranol<sup>1)</sup>,  $C_6H_4 < \begin{array}{c} CH(OH) \\ CH_2 \end{array} > C_6H_3(OH)$ . Dasselbe ist bereits früher eingehend von Liebermann untersucht worden. Ich habe es aus meinem ausgezeichneten Ausgangsmaterial bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) sofort krystallisiert erhalten, während Liebermann und Giesel es erst von seinem anfangs harzigen Zustand befreien mussten.

0.1659 g Sbst.: 0.4806 g  $CO_2$ , 0.0899 g  $H_2O$ . — 0.1898 g Sbst.: 0.5521 g  $CO_2$ , 0.1005 g  $H_2O$ . — 0.1930 g Sbst.: 0.5583 g  $CO_2$ , 0.0963 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{12}O_2$ . Ber. C 79.25, H 5.66.

Gef. » 79.01, 79.31, 78.85, » 6.02, 5.88, 5.60.

Bei der Acetylierung konnte ich, ausser dem von Liebermann erhaltenen Monoacetyloxyhydroanthranol, auch das vollständig acetylierte Diacetyloxyhydroanthranol gewinnen, indem ich mich der von Liebermann und Hörmann<sup>2)</sup> erst später entdeckten Acetylierungsmethode bediente.



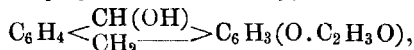
Diacetyloxyhydroanthranol,  $C_6H_4 < \begin{array}{c} CH \\ CH_2 \end{array} > C_6H_3(O.C_2H_3O)$ , krystallisiert in schönen, gelben Nadeln, welche bei 84—85° schmelzen.

0.1744 g Sbst.: 0.4654 g  $CO_2$ , 0.0864 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{16}O_4$ . Ber. C 72.91, H 5.45.

Gef. » 72.76, » 5.50.

Monoacetyloxyhydroanthranol<sup>3)</sup>,



wurde beim Acetylieren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Eingiessen der Schmelze in Wasser zunächst als Oel, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in kurzen, gelben Prismen erhalten, welche bei 137—138° schmelzen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 212, 15.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1619 [1878].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 212, 19.

0.1973 g Sbst.: 0.5467 g CO<sub>2</sub>, 0.1074 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.57, » 5.49.

Acetylerythrooxyhydroanthrachinon<sup>1)</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O). Beide Acetylverbindungen lieferten beim Oxydiren mittels Chromsäure in essigsaurer Lösung das Acetylerythrooxyanthrachinon, welches durch den Schmelzpunkt der gelben Nadelchen (172°) und die Analyse erkannt wurde.

0.1837 g Sbst.: 0.4853 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.18, H 3.76.

Gef. » 72.05, » 3.82.

Aus dieser Acetylverbindung konnte ich mittels concentrirter Schwefelsäure das Erythrooxyanthrachinon<sup>2)</sup> frei machen und aus der schwefelsauren Lösung mit viel Wasser in Flocken ausfällen, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol orangerothe Nadeln vom Schmp. 190° lieferten. Sie sind in Alkali mit gelbrother Farbe löslich und geben ein in Wasser unlösliches Baryumsalz, welches durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt wird.

0.1813 g Sbst.: 0.4980 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 3.57.

Gef. » 74.99, » 3.70.

Aus der Oxydation der Monoacetylverbindung zu Acetylerythrooxyanthrachinon folgt, dass die Acetylgruppe entsprechend obiger Formel im Benzolkern haftet.

4. Hydro- $\alpha$ -anthrol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH), erhielt ich durch Einwirkung eines fünf- bis sechs-fachen Ueberschusses von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.99—2.0) und 2 Theilen rothem Phosphor auf 1 Theil Chinizarin, während 1—2 Stunden. Es krystallisirt in weisslich-gelben Blättchen, welche bei 94° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Eisessig u. s. w. löslich sind und mit verdünntem Alkali eine gelbe, schwach fluorescirende Lösung geben. Mit Wasserdämpfen sind sie im Gegensatz zum Oxyhydroanthranol wenig flüchtig.

0.1584 g Sbst.: 0.4996 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 85.71, H 6.13.

Gef. » 86.02, » 5.93.

Acetylhydroanthrol, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O), bildet gelbe Nadeln, welche bei 82—85° schmelzen.

0.1853 g Sbst.: 0.5460 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O.

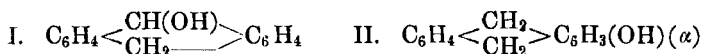
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.35, » 5.99.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1804 [1882].

<sup>2)</sup> cf. Ann. d. Chem. 212, 20.

Für die obige Verbindung, welcher eine der beiden Formeln



zukommen muss, ist die Formel I ausgeschlossen, weil diese dem von Perger<sup>1)</sup> dargestellten Hydroanthranol angehört, welches bei 76° schmilzt und beim Kochen mit Lösungsmitteln mit der grössten Leichtigkeit in Anthracen und Wasser zerfällt. Die obige Verbindung schmilzt dagegen bei 94°, verändert sich beim Kochen mit Lösungsmitteln nicht und ist, wie oben gezeigt, sogar beim Acetyliren beständig. Es kann ihr daher nur die Formel II zukommen.

## II. Anthrarufin.

Die Reduction des Anthrarufins lieferte die folgenden beiden, bisher unbekanntenen Körper: 1.5-Dioxyhydroanthranol und 1.5-Dioxyanthranol.

### 1. 1.5-Dioxyhydroanthranol,



wurde durch 1—1½-stündiges Kochen von 1 Theil Anthrarufin mit 1 Theil rothem Phosphor und viel Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) am aufsteigenden Kühler erhalten. Der feste Bestandtheil des Reactions-gemenges wurde mit Alkohol extrahirt. Aus der Lösung krystallisiren durch allmählichen Zusatz von Wasser gelbe bis goldgelbe Nadeln, welche bei 241° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, ausserordentlich schwer in Benzol und Ligroin. Verdünntes Alkali löst sie mit gelber Farbe, alsbald tritt prachtvolle grüne Fluorescenz auf, welche nach längerem Stehen an der Luft verschwindet, während die Lösung roth wird. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelbrother Farbe, welche bei gelindem Erwärmen smaragdgrün wird.

0.1761 g Sbst.: 0.4716 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1801 g Sbst.: 0.4862 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.68, H 5.26.

Gef. » 73.04, 73.63, » 4.99, 5.38.

Die Constitution wurde durch Oxydation der Acetylverbindung ermittelt.

Triacetyl-1.5-dioxyhydroanthranol, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>, krystallisirt in kleinen, gelblich-weissen Nadeln, welche bei 162—163° schmelzen.

0.2026 g Sbst.: 0.5003 g CO<sub>2</sub>, 0.0957 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 67.79, H 5.08.

Gef. » 67.34, » 5.24.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 23, 137.

Diacetylanthrarufin<sup>1)</sup>,  $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$ , wurde bei der Oxydation von Triacetyl-1.5-dioxyanthranol mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig erhalten. Es krystallisirt in canariengelben Nadelchen, welche bei  $244^{\circ}$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit der dem Anthrarufin eigenthümlichen carminrothen Farbe lösen. Aus dieser Lösung wurden nach einigem Stehen durch Zusatz von Wasser gelbe Flocken gefällt, welche nach dem Umkrystallisiren bei  $285^{\circ}$  schmelzen und sich in Alkali mit rother Farbe lösen, also Anthrarufin sind.

0.1828 g Stbst.: 0.4466 g  $CO_2$ , 0.0670 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{12}O_6$ . Ber. C 66.67, H 3.70.

Gef. » 66.58, » 4.07.

Dieses Ergebniss beweist die obige Formel.

1.5-Dioxyanthranol,  $C_6H_3(OH) \begin{matrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{matrix} \text{C}_6H_3(OH)$ , beim

Kochen von 2 Theilen Anthrarufin mit 1 Theil rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure, deren Concentration ziemlich gleichgültig ist, während einer Stunde erhalten. Der feste Bestandtheil der Reactionsmasse wurde im Extractionsapparat mittels Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiren beim Erkalten goldglänzende Blättchen, welche sich bei  $200^{\circ}$  zersetzen, ohne zu schmelzen. In Folge der geringen Differenz von nur zwei Wasserstoffatomen zeigt das 1.5-Dioxyanthranol gegen verdünntes Alkali und concentrirte Schwefelsäure dasselbe Verhalten wie 1.5-Dioxyhydroanthranol.

0.1960 g Stbst.: 0.5315 g  $CO_2$ , 0.0857 g  $H_2O$ . — 0.1979 g Stbst.: 0.5375 g  $CO_2$ , 0.0865 g  $H_2O$ . — 0.1999 g Stbst.: 0.5416 g  $CO_2$ , 0.0878 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_3$ . Ber. C 74.33, H 4.42.

Gef. » 73.96, 74.07, 73.89, » 4.86, 4.85, 4.88.

Triacetyl-1.5-dioxyanthranol,  $C_{14}H_7(O.C_2H_3O)_3$ , krystallisirt in hellgelben, monoklinen Säulchen, welche bei  $184$ — $185^{\circ}$  schmelzen.

0.1724 g Stbst.: 0.4268 g  $CO_2$ , 0.0738 g  $H_2O$ . — 0.1803 g Stbst.: 0.4486 g  $CO_2$ , 0.0778 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{16}O_6$ . Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 67.82, 67.86, » 4.76, 4.79.

Bei der Oxydation dieser Triacetylverbindung entsteht wieder Diacetylanthrarufin.

Das Triacetyl-1.5-dioxyhydroanthranol ist sehr empfindlich gegen Hitze; trocknet man es bei  $120^{\circ}$ , so zeigt sich nach dem Umkrystallisiren, dass der Schmelzpunkt von  $162^{\circ}$  auf  $184^{\circ}$  gestiegen ist. Hiernach und aus der Analyse folgt, dass die Hydroanthranolverbin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1178, 1616 [1878].

dung beim Trocknen zwei Wasserstoff-Atome der Mittelgruppe verliert und in das Triacetyl-1.5-dioxyanthranol übergeht.

0.3363 g Substanz verloren bei 120° 0.0019 g (ber. 0.0019), entsprechend 2 Atomen Wasserstoff.

0.1803 g Sbst.: 0.4486 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 67.86, » 4.79.

Zur Unterscheidung zwischen dem Triacetyldioxyhydroanthranol und dem Triacetyldioxyanthranol konnte die Menge Oxydationsmittel (Chromsäure) dienen, welche beide zu ihrem Uebergang in Diacetyl-anthrarufin benöthigen. Zu diesem Zwecke wurden sie mit abgewogenen Mengen Chromsäure in Eisessig erbitzt und der Ueberschuss der Chromsäure mit Mohr'schem Salz und Kaliumpermanganat zurücktitrirt.

0.2515 g Triacetyl-1.5-dioxyhydroanthranol benötigten 0.1397 (ber. 0.1424) g CrO<sub>3</sub> = 3 At. Sauerstoff.

0.1774 g Triacetyl-1.5-dioxyanthranol erforderten 0.0699 g (ber. 0.0673) g CrO<sub>3</sub> = 2 At. Sauerstoff.

Daher enthält die erstere Verbindung zwei Atome Wasserstoff mehr.

Dementsprechend kann umgekehrt Dioxyhydroanthranol aus Dioxyanthranol durch einstündiges Kochen des Letzteren mit rothem Phosphor und einem Ueberschuss an Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) dargestellt werden. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung war 241°, die Analyse stimmt auf C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>.

0.2053 g Sbst.: 0.5534 g CO<sub>2</sub>, 0.1021 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.68, H 5.26.

Gef. » 73.61, » 5.53.

Die Acetylverbindung schmolz dementsprechend bei 162—164°.

Bei dieser Gelegenheit habe ich beiläufig auch die noch unbekanntes Aethyläther des Anthrarufins dargestellt. Durch Erhitzen von Anthrarufinkalium mit äthylschwefelsaurem Kalium auf 200° erhält man hauptsächlich den Monoäthyläther, mit Aethyljodid auf 170—180° etwa zu gleichen Theilen Monoäthyl- und Diäthyl-Aether. Die beiden Aether werden durch verdünnte Kalilauge, der Monoäthyläther dann vom unveränderten Anthrarufin durch Barytlösung getrennt.

Anthrarufinmonoäthyläther, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OH)(O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), ist in Alkohol leicht löslich und lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrySTALLISIREN. Er bildet feine, aber kurze Nadelchen von kanariengelber Farbe, welche bei 163—164° schmelzen.

0.1988 g Sbst.: 0.5186 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.15, » 4.87.

Acetylanthrarufinmonoäthyläther,  $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_5)(O.C_2H_5O)$ , besteht aus gelblichen Blättchen vom Schmp. 172—173°.

0.1922 g Sbst.: 0.4893 g  $CO_2$ , 0.0793 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{14}O_5$ . Ber. C 69.68, H 4.52.

Gef. » 69.43, » 4.57.

Anthrarufindiäthyläther,  $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_5)_2$ , krystallisiert aus Alkohol in langen, gelben, seidenglänzenden Nadelchen, welche leicht verfilzen und bei 178° schmelzen.

0.1676 g Sbst.: 0.4478 g  $CO_2$ , 0.0858 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{16}O_4$ . Ber. C 72.97, H 5.45.

Gef. » 72.87, » 5.69.

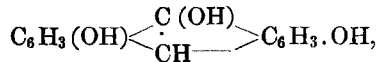
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 491. H. Schrobsdorff: Ueber die Reduction des Chryszins mit Jodwasserstoff.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Im Anschluss an die vorstehende Arbeit von B. Pleus wurde das Verhalten des Chryszins in der gleichen Richtung untersucht.

Dioxyanthranol, Chrysanthranol,



erhielt ich, indem ich 1 Th. Chryszin mit 3 Th. rothem Phosphor und 30 Th. Jodwasserstoff (spec. Gew. 1.96) am aufsteigenden Kühler eine Stunde kochte. Es krystallisiert aus Ligroin in feinen citronengelben Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 176—177°. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin. Kaltes verdünntes Kali löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft geht die gelbe Farbe aber bald in roth über unter Verschwinden der Fluorescenz.

0.1707 g Sbst.: 0.4630 g  $CO_2$ , 0.0730 g  $H_2O$ . — 0.1696 g Sbst.: 0.4616 g  $CO_2$ , 0.0729 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_3$ . Ber. C 74.34, H 4.43.

Gef. » 73.97, 74.23, » 4.75, 4.78.

Die Constitution wurde durch Oxydation der Acetylverbindung bewiesen.

Triacetyldioxyanthranol,  $C_{14}H_7(O.C_2H_5O)_3$ , durch Acetylieren der soeben beschriebenen Verbindung erhalten, krystallisiert in hübschen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 209—210°.

0.1776 g Sbst.: 0.4400 g  $CO_2$ , 0.0775 g  $H_2O$ . — 0.2045 g Sbst.: 0.5128 g  $CO_2$ , 0.0889 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{16}O_6$ . Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 67.57, 68.39, » 4.85, 4.83.