

Es ist zweckmässig, die Tabelle in ihren mittleren Parthien zu verwenden, also von Säuren mittlerer Concentration auszugeben. Man benutzt demnach die concentrirte reine Handelssäure, der man vor der Bestimmung des spec. Gew. etwa 2 Volume Wasser zusetzt.

Der Vortheil der Einstellung von Normalsalzsäure nach dem spec. Gew. ist ein doppelter: einmal erfordert die einmalige Einstellung nur sehr wenig Arbeit und Zeit, andererseits aber lassen sich auf Grund einer einmaligen Volumgewichtsbestimmung fast unbegrenzt grosse Meugen von Normalsäure herstellen; denn in grossen Laboratorien und Betrieben, wo dauernder Bedarf an grösseren Mengen Normalsäure ist, wird man von einem ganzen Ballon (50 oder 100 L) Säure geeigneter Concentration (etwa 15-proc. Salzsäure) ausgehen, eine einmalige Bestimmung des spec. Gew. dieser Säure genügt dann, den ganzen Ballon nach und nach, dem Bedarf entsprechend, durch wenige Minuten Zeit in Anspruch nehmende Verdünnung in Normalsäure zu verwandeln. 50 L Säure vom spec. Gew. ca. 1.1 geben 300 L Normalsäure.

Clausthal im Harz.

## 21. C. Graebe: Ueber Alizarin-dimethyläther.

(Eingegangen am 20. December 1904.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Aders hatte ich früher mitgetheilt, dass das Alizarin sich nicht direct in einen Dimethyläther überführen lässt. Auch bei den Purpurinen, welche zwei Hydroxyle in 1.2-Stellung enthalten, ist es bisher nicht gelungen, eine vollständige Methylierung der Hydroxyle zu erreichen.

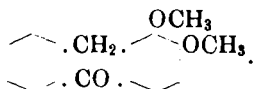
Es ist mir nun geglückt, durch Ueberführen des Alizarins in Desoxyalizarin, Methyliren des Letzteren mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und Oxydiren des erhaltenen Products, zu dem Alizarindimethyläther zu gelangen. Zur Oxydation wurden chromsaures Natrium und Eisessig angewandt.

Der Alizarin-dimethyläther krystallisirt in goldgelben Nadeln. Er ist sehr wenig in kaltem Alkohol, ziemlich gut in heissem Alkohol und reichlich in Benzol und Chloroform löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 215° (Quecksilberfaden ganz im Bad). In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe.

$C_{16}H_{12}O_4$ . Bei. Cl 71.60, H 4.45.  
Gef. » 71.60, 71.62, » 4.45, 4.50.

Nach einer im Laufe dieses Jahres von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning eingereichten Patentanmeldung lässt sich der Alizarindimethyläther aus dem 2-Oxyanthrachinon erhalten. Letzteres wird in 1-Nitromethoxyanthrachinon übergeführt und dieses durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol in Alizarindimethyläther verwandelt. Der Freundlichkeit der genannten Fabrik verdanke ich eine Probe ihres Alizarindimethyläthers. Der Vergleich ergab, dass er mit dem von mir dargestellten vollkommen übereinstimmt.

Aus dem beim Methyliren des Desoxyalizarins erhaltenen Product lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol ein bei 150° schmelzender, in goldgelben Nadeln krystallisirender und in Alkohol reichlich löslicher Dimethyläther isoliren. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit röthlichgelber Farbe. Da derselbe durch Oxydation sich glatt in Alizarindimethyläther verwandelt, so muss er die beiden Methoxyle in derselben Stellung enthalten wie im Alizarindimethyläther. Die Leichtigkeit, mit der er sich bildet, erklärt sich wohl am besten, wenn man annimmt, dass bei der Reduction des Alizarins das Carbonyl, welches den Hydroxylen benachbart ist, angegriffen wird. Da nun ferner der Desoxyalizarin-dimethyläther schön gelb gefärbt ist, so erscheint es mir sehr wahrscheinlich, dass er sich von der Ketonformel herleitet:



In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Thode habe ich eine genauere Untersuchung desselben begonnen, um die Berechtigung obiger Formel durch weitere Versuche zu prüfen, und um festzustellen, in welchen Fällen Desoxyalizarin als Keton, und in welchen es als Trioxyanthracen reagirt.

Wir haben auch die obige Methode der indirecten Methylierung auf die Trioxyanthrachinone angewandt. Aus dem Flavopurpurin haben wir direct nur einen Dimethyläther erhalten, durch Reduciren, Methyliren und Oxydiren dagegen den Flavopurpurin-trimethyläther dargestellt, welcher mit dem von Bistrzycki und Yssel de Schepper synthetisch aus Hemipinsäure gewonnenen übereinstimmt.

Wir haben die Absicht, in ähnlicher Weise wie das Alizarin alle höher hydroxylierten Anthrachinone vollständig zu methyliren, und werden dann die Resultate im Zusammenhang veröffentlichen.

Genf, Universitäts-Laboratorium.