

stätigte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig. Es wurde eine aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Nadeln krystallisirende, in Ammoniak unlösliche, anthrachinonähnliche Substanz erhalten, welche bei 155° schmolz und die Zahlen für Trimethylantrachinon lieferte. Dasselbe ist höchst wahrscheinlich mit dem oben angeführten Chinon identisch.

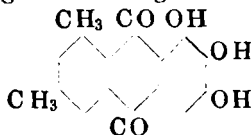
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_5(CH_3)_3.O_2$
C	82.02	81.60 pCt.
H	5.63	5.60 „

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 185. W. Birukoff: Ueber Dimethylantragallol.

(Eingegangen am 18. März.)

Bei der Condensation von *m*-Xylylsäure mit Gallussäure ist ein einziges Dimethylantragallol von folgender Constitution zu erwarten:



Um dasselbe darzustellen kam es darauf an, leichter als es bisher der Fall war, grössere Mengen der als Ausgangsproduct benutzten *m*-Xylylsäure zu gewinnen.

Hierfür ging ich vom *m*-Xylidin  $C_6H_2(CH_3)_2NH_2(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$  aus. Um dasselbe aus dem etwa gleiche Mengen *m*- und *p*-Xylidin enthaltenden käuflichen Xylidin rein zu gewinnen, sind bereits verschiedene Wege (Trennung durch die Acetverbindungen, Trennung mittelst der Xylidinsulfosäuren und Rückzersetzung der letzteren im Rohr mit rauchender Salzsäure <sup>1)</sup>) angegeben worden. Sie eignen sich aber für die Trennung im grösseren Maassstabe viel

scheinlich, insofern die Hydrürung der Anthracenhomologen wahrscheinlich wie die der Benzolhomologen, um so leichter verläuft, je mehr Alkyle sich im Anthracen befinden. Bei den homologen Anthracenen ist übrigens der Schmelzpunkt der Chinone, welcher beträchtlich niedriger als der der zugehörigen Kohlenwasserstoffe liegt, sehr auffallend.

Liebermann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2665.

weniger als eine jüngst von Limbach<sup>1)</sup> angegebene, welche auf der Krystallisationsfähigkeit des essigsauren Salzes des *m*-Xylidins — im Gegensatz zu den Isomeren — beruht und welche im Folgenden benutzt wurde.

4 Theile käufliches Xylidin werden dabei mit 1 Theil Eisessig versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und das dann auskrystallisirte essigsaure *m*-Xylidin von der Flüssigkeit, welche das *p*-Xylidin enthält, durch Absaugen und Abpressen getrennt.

Aus der Mutterlauge kann das *p*-Xylidin durch Zusatz äquivalenter Mengen Salzsäure nach einigen Tagen krystallisirt erhalten werden.

Das erst ausgeschiedene essigsaure *m*-Xylidin war so rein, dass seine Acetylverbindung nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 129—130° besass. Auch lieferte das so erhaltene *m*-Xylidin ein alsbald richtig siedendes *m*-Xylonitril so wie nach dem Verseifen bei dem richtigen Schmelzpunkt (126°) schmelzende *m*-Xylylsäure.

Zur Gewinnung des Nitrils aus dem *m*-Xylidin wurde die Methode von Sandmeyer benutzt. Hierfür wurden je 12 g Xylidin in 20 g Salzsäure von 1.17 specifischem Gewicht und 80 g H<sub>2</sub>O aufgelöst und die Lösung von 7 g Natriumnitrit in 20 g Wasser allmählich zugefügt. Diese Diazomischung lässt man in dünnem Strahl in die auf 90° erwärmte Kupfercyanidlösung einfließen. Hierauf destillirt man das Nitril mit Wasserdampf über, wäscht das übergelassene Oel mit Natronlauge und extrahirt mit Aether. Letzterer hinterlässt das *m*-Xylonitril als ein bei 221—224° siedendes, gelbliches Oel. Die Ausbeute betrug circa 50—60 pCt. der theoretischen. Die Verseifung des *m*-Xylonitrils lässt sich mit alkoholischem Kali der Hauptsache nach nur bis zum Säureamid durchführen. Rauchende Salzsäure erzeugt zwar bei dreistündigem Erhitzen auf 170—180° im Rohr hauptsächlich Xylylsäure; das Verfahren erwies sich aber doch als zu unbequem.

Am zweckmässigsten erwies es sich, das Nitril zuerst durch gelindes Erwärmen mit circa 85 pCtiger Schwefelsäure fast quantitativ in das Säureamid und dieses durch zweistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° in die Säure überzuführen. Man gewinnt so leicht circa 60 pCt. des Nitrils an Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol richtig bei 126° schmilzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Xylylsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_3(CH_3)_2COOH$
C	71.87	72.00 pCt.
H	6.65	6.67 „

Zur Gewinnung des Dimethylantragallols wurden je 5 Theile *m*-Xylylsäure mit 3 Theilen Gallussäure und 40 Theilen Schwefel-

<sup>1)</sup> Patentanmeldung.

säure circa 20 Stunden von 70—120° erhitzt. Der beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser erhaltene Niederschlag wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Er ist dann ein Gemisch von Dimethylantragallol und gleichzeitig entstandener Rufigallussäure. Durch Extraction mit absolutem Alkohol bleibt die Rufigallussäure grösstentheils zurück. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne verdampft und von Neuem mit Benzol extrahirt, wobei nur Dimethylantragallol in Lösung geht. Letzteres wird durch Abdampfen der Benzollösung gewonnen, dann krystallisirt man es zwei Mal aus Aceton um und erhält das

Dimethylantragallol,  $C_{14}H_3(CH_3)_2(OH)_3O_2$ ,  
in schönen, glänzenden gelbrothen Nadelchen.

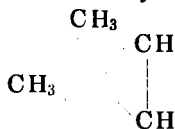
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$
C	68.15	67.60 pCt
H	4.45	4.22 »

Die Ausbeute an Dimethylantragallol ist äusserst gering, 2 pCt. der angewandten Xylylsäure. Die Versuche mit dem Farbstoff mussten daher auf das Nothwendigste beschränkt werden. Bezüglich der Löslichkeit in Alkali verhält sich Dimethylantragallol ganz wie Anthragallol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe. Das Absorbtionsspektrum dieser Lösung ist dem des Anthragallols sehr ähnlich, nur etwas verschoben<sup>1)</sup>.

Bei der Destillation über Zinkstaub wurde neben etwas flüssigem ein fester anthracenähnlicher Kohlenwasserstoff erhalten. Aus Ligroin krystallisirt er in Blättern, deren Schmelzpunkt bei 220—226° gefunden wurde. Bei der Oxydation mit Chromsäure gab er keine Säure, dagegen ein Chinon, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und daraus nach Zusatz von Wasser in weissen Nadeln krystallisirt. Mit Zinkstaub und Alkali gaben diese die rothe Anthrachinonreaction. Sie schmolzen unscharf bei 112° und ergaben bei der Analyse

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_2(CH_3)_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$
C	82.05	81.36 pCt.
H	5.28	5.08 »

Das hier zu erwartende Dimethylantracen



soll nach Gresly<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt 202—203° und sein Chinon den Schmelzpunkt 180° besitzen, welche Schmelzpunkte von den oben ge-

<sup>1)</sup> Siehe Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte XIX 2331.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 238.

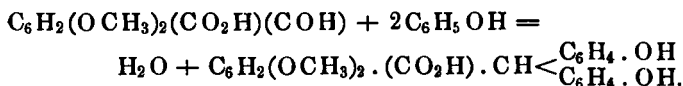
fundenen beträchtlich abweichen. Wegen der kleinen Mengen Substanz, welche von dem Kohlenwasserstoff aus Dimethylantragallol zur Verfügung standen, und die eine absolute Reindarstellung hinderten, dürften allerdings die oben angegebenen Schmelzpunkte noch um einige Grade ungenau sein; dennoch schliessen die grossen Schmelzpunktsdifferenzen die Identität meiner Verbindungen mit denen Gresly's aus. Mein Dimethylantracen scheint vielmehr mit dem gleichfalls bereits bekannten<sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 224 — 226° und das Chinon mit dem isomeren Dimethylanthrachinon vom Schmelzpunkt 118°, welches Gresly aus *p*-Xylophthaloylsäure erhielt, identisch. Welcher der beiden Bildungsweisen der Dimethylanthracene man für die Stellungsfrage der Methylgruppen den Vorzug geben soll, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

### 186. C. Liebermann und P. Seidler: Opiaurin.

(Eingegangen am 18. März.)

Bringt man Opiansäure und Phenol mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so nimmt die Mischung sofort eine schön kirschrothe Färbung an und es bildet sich schon in der Kälte ein durch Wasser fällbarer, intensiv gelbrother Farbstoff. Es war anzunehmen, dass die Opiansäure hierbei vermittelt ihrer aldehydischen Gruppe auf das Phenol unter Bildung eines Aurins einwirke. In der That verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:



Letztere Verbindung, das Leukaurin, oxydirt sich während des Processes grossentheils zum Farbstoff, den wir Opiaurin nennen wollen.

Die Darstellung geschieht am besten, indem man ein inniges Gemenge von 1 Theil Opiansäure und 2 Theilen Phenol allmählich und unter guter Abkühlung in 5 Theile Schwefelsäure von 60° B. einrührt. Das Gemisch überlässt man ca. 12 Stunden sich selbst, trägt es dann in eine grössere Menge kalten Wassers ein, filtrirt das sich ausschei-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 238.