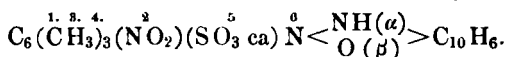


Nitro- ψ -cumolsulfonsaures Calciumazo- β -naphtol,



Beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium scheidet sich das Calciumsalz des Farbstoffs als rother, flockiger, auch in heissem Wasser schwerlöslicher Niederschlag ab. Aus seiner heissen Lösung in verdünnter Essigsäure krystallisirt es in hübschen rothen, sehr schön metallisch glänzenden Blättchen aus, die etwas dunkler als die freie Säure gefärbt sind. Das exsiccatorgetrocknete Salz erleidet beim Erhitzen auf 140° keine Farbenänderung und ist, wie die Gewichtsconstanz zeigte, wasserfrei.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_6]_2\text{Ca}$
Ca	4.31	4.61 pCt.

Organ. Laborator. der Technischen Hochschule zu Berlin.

444. W. Birukoff: Ueber Methylerythrooxyanthrachinon.

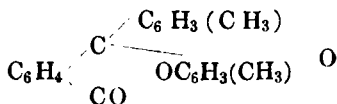
(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Behufs Vermehrung des spektroskopischen Versuchsmaterials an homologen Oxyanthrachinonen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebermann das Methylethyrooxyanthrachinon dargestellt und etwas näher untersucht, welches zuerst von Baeyer und Drewsen¹⁾ aus Phtalsäureanhydrid und *p*-Kresol aber mit so geringer Ausbeute erhalten worden ist, dass sie dasselbe nicht zur Analyse bringen konnten.

Erhitzt man 3 Theile Phtalsäureanhydrid und 2 Theile *p*-Kresol mit 7.5 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 130—140° eine Stunde lang, so färbt sich die Masse anfangs braun und wird dann immer dunkler. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein Niederschlag aus, der beim Auskochen mit verdünntem Alkali an dieses nur sehr wenig des mit rother Farbe in Lösung gehenden Methylerythroxyanthrachinons abgibt. Als Hauptproduct bleibt hierbei ein weisses, in Alkali unlösliches Krystallpulver zurück, welches bei 246° schmilzt.

¹) Ann. Chem. Pharm. 212, 345.

und, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, wie schon Baeyer und Drewsen angeben, *p*-Kresolphtalein-anhydrid:



ist.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$
C	79.93	80.48 pCt.
H	4.87	4.88 „

Methylethyrooxyanthrachinon, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$

Durch Einhalten einer günstigeren Temperatur und geeigneterer Mischungsverhältnisse gelingt es, die Bildung des *p*-Kresolphtalein-anhydrids zurückzudrängen und die des Anthrachinonderivats zu vermehren. Beim Erhitzen von 5 Theilen Phtalsäureanhydrid und 2 Theilen *p*-Kresol mit 15 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 160° während zehn Minuten wurden 5 pCt. Ausbeute an Anthrachinonderivat vom Gewicht des *p*-Kresols erhalten. Die Reaktionsmasse wird in Wasser gegossen, wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann mit verdünntem Alkali ausgekocht. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt das Methylethyrooxyanthrachinon in gelben Flocken aus. Aus Alkohol krystallisirt das Methylethyrooxyanthrachinon in schönen gelbrothen, aus Eisessig in dunkelbraunen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt $169-170^\circ$. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe auf; Ammoniak und Soda lösen es in der Kälte nicht, nur wenig beim Kochen, mit Baryt und Kalk erhält man unlösliche ziegelrothe Lacke. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe. Es sublimirt ziemlich leicht. In allen diesen Eigenschaften gleicht es dem Erythrooxyanthrachinon sehr.

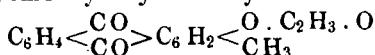
Beim Verschmelzen mit Kali geht es nur sehr schwer in ein färbendes Oxyanthrachinon (Methylalizarin?) über.

Die Analyse des Methylethyrooxyanthrachinons ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$
C	74.98	75.63 pCt.
H	4.18	4.20 „

Das Spectrum des Methylethyrooxyanthrachinons in concentrirter Schwefelsäure fällt mit dem des Erythrooxyanthrachinons fast vollständig zusammen.

Acetylmethylethyrooxyanthrachinon,

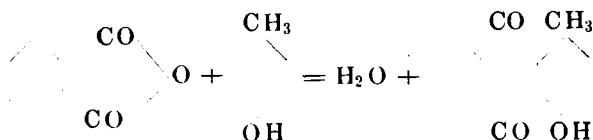


Mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium aufgekocht verwandelt sich die Verbindung in ihr Acetylderivat. Nach zweimaligem

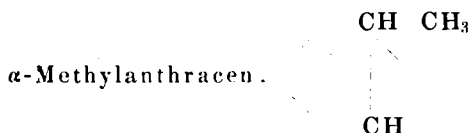
Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man dasselbe in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4$
C	72.50	72.86 pCt.
H	4.48	4.28 „

Das vorliegende Methylderivat ist nicht allein deshalb von Interesse weil das Erythrooxyanthrachinon zu den unbekannten Oxyanthrachinonen zählt, sondern auch seiner specielleren Constitution wegen. Da es sich nämlich nach dem Schema

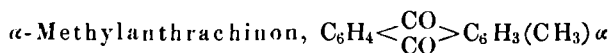


bildet, so leitet es sich von einem Methylanthrachinon ab, dessen Methylstellung genau bestimmt ist, und welches daher zur Fixirung der Constitution des Methylanthracens und Methylanthrachinons von Wichtigkeit ist.



Der Kohlenwasserstoff wurde in bekannter Weise durch Destillation des Methylerythrooxyanthrachinons über Zinkstaub in sehr guter Ausbeute (8 g Methylerythrooxyanthrachinon lieferten 4 g Methylanthracen = zwei Drittel der theoretischen Menge) erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol änderte es den Schmelzpunkt, welcher bei 199—200° lag, nicht mehr. Die Substanz bildet weisse Blätter, deren Lösung in Alkohol schwach blau fluorescirt. Mit Pikrinsäure bildet es rothe Nadeln. Bei der Oxydation mit Chromsäure giebt es Methylanthrachinon.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}$
C	93.79	93.75 pCt.
H	5.95	6.25 „



Bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure wurde fast nur das Chinon und nur wenn die Heftigkeit der Oxydation sehr gesteigert wurde etwas Anthrachinoncarbonsäure erhalten. Das α -Methylanthrachinon ist äusserst leicht löslich schon in kaltem Benzol und Alkohol, so dass es aus den beiden letzteren Mitteln erst nach starker Verdünnung mit Wasser auskrystallisirt. Etwas schwer wird es von

Eisessig gelöst. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt es in weissen Nadelchen, die am Licht bald schwach röthlich werden. Diese Lichtempfindlichkeit ist auch wohl der Grund, weshalb der Schmelzpunkt sehr schwer ganz scharf zu erhalten ist. Derselbe lag nach wiederholten Krystallisationen aus verdünntem Eisessig bei 166—167°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$
C	80.84	81.08 pCt.
H	4.73	4.50 »

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

445. Heinrich Goldschmidt und Elias Kisser: Untersuchungen über das Carvol.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ haben wir das Hydrochlorcarvol und seine Derivate beschrieben. Es schien uns von Interesse, auch das Hydrobromcarvol, $C_{10}H_{15}BrO$, und seine Abkömmlinge kennen zu lernen. Wir hatten nämlich versucht, aus dem Hydrochlorcarvoxim $C_{10}H_{15}Cl:NOH$, die Elemente des Chlorwasserstoffs abzuspalten, wobei möglicherweise ein Isomeres des Carvoxims entstehen konnte. Die Versuche führten aber nicht zu dem gewünschten Resultat, da eine solche Abspaltung selbst unter dem Einfluss von alkoholischem Kali nicht gelang. Das Anlagerungsproduct von Bromwasserstoff an Carvoxim konnte vielleicht minder beständig sein. Darum wurde die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Carvol und seine Abkömmlinge untersucht.

Hydrobromcarvol.

In Carvol wurde Bromwasserstoffgas so lange eingeleitet, als es noch absorbirt wurde. Die Flüssigkeit, die dunkel und dicklich geworden war, wurde in Wasser gegossen und damit mehrmals gewaschen. Dann wurde sie mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung so lange gewaschen, als sie noch Bromwasserstoff abgab und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunstung des Aethers im Vacuum hinterblieb ein dunkles, schweres Oel von eigenthümlichem,

¹⁾ Diese Berichte XX, 486.