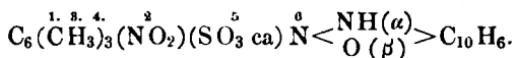


Nitro- ψ -cumolsulfonsaures Calciumazo- β -naphtol,



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 Essigsäurekrystallisiert es in hübschen rothen, sehr schön metallisch glänzenden Blättchen aus, die etwas dunkler als die freie Säure gefärbt sind. Das exsiccatortrockene 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.

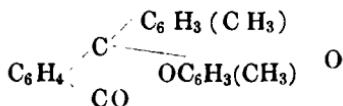
(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Behufs Vermehrung des spektroskopischen Versuchsmaterials an homologen Oxyanthrachinonen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebermann das Methylerythrooxyanthrachinon 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 Methylerythrooxyanthrachinons abgiebt. Als Hauptproduct bleibt hierbei ein weisses, in Alkali unlösliches Krystallpulver zurück, welches bei 246° schmilzt

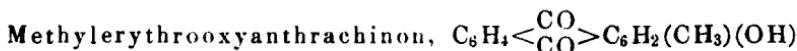
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 345.

und, zweimal aus Alkohol umkristallisiert, wie schon Baeyer und Drewsen angeben, *p*-Kresolphthalimanthanhydrid:



ist.

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



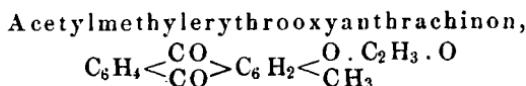
Durch Einhalten einer günstigeren Temperatur und geeigneterer Mischungsverhältnisse gelingt es, die Bildung des *p*-Kresolphthalimanthanhydrids zurückzudrängen und die des Anthrachinonderivats zu vermehren. Beim Erhitzen von 5 Theilen Phthalsäureanhydrid und 2 Theilen *p*-Kresol mit 15 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 160° während zehn Minuten wurden 5 pCt. Ausbeute an Anthrachinonderivat vom Gewicht des *p*-Kresols erhalten. Die Reactionsmasse wird in Wasser gegossen, wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann mit verdünntem Alkali ausgekocht. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt das Methylerythrooxyanthrachinon in gelben Flocken aus. Aus Alkohol kristallisiert das Methylerythrooxyanthrachinon in schönen gelbrothen, aus Eisessig in dunkelbraunen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°. 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. Concentrierte 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 Methylerythrooxyanthrachinons 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 Methylerythrooxyanthrachinons in concentrirter Schwefelsäure fällt mit dem des Erythrooxyanthrachinons fast vollständig zusammen.

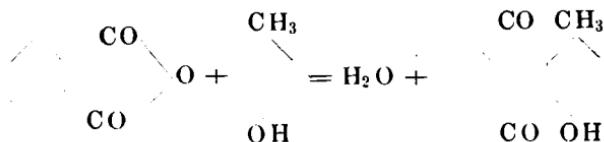


Mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium aufgekocht verwandelt sich die Verbindung in ihr Acylderivat. Nach zweimaligem

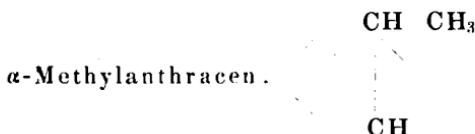
Umkristallisiren aus Eisessig erhält man dasselbe in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180°.

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₄ |
|---|----------|--|
| C | 72.50 | 72.86 pCt. |
| H | 4.48 | 4.28 » |

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

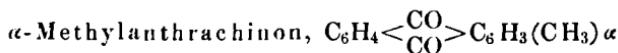


bildet, so leitet es sich von einem Methylanthrachinon ab, dessen Methylstellung genau bestimmt ist, und welches daher zur Fixirung der Constitution des Methylantracens und Methylanthrachinons von Wichtigkeit ist.



Der Kohlenwasserstoff wurde in bekannter Weise durch Destillation des Methylerythrooxyanthrachinons über Zinkstaub in sehr guter Ausbeute (8 g Methylerythrooxyanthrachinon lieferten 4 g Methylantracen = zwei Drittel der theoretischen Menge) erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisiren 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 gibt 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 auskristallisiert. Etwas schwer wird es von

Eisessig gelöst. Aus verdünntem Eisessig krystallisiert 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 Kissner: 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, C₁₀H₁₅BrO, und seine Abkömmlinge kennen zu lernen. Wir hatten nämlich versucht, aus dem Hydrochlorcarvoxim C₁₀H₁₅Cl: 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.