

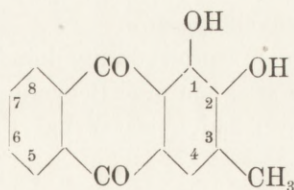
# O homologach alizaryny, hystazaryny i chinizaryny.

Przez

Stefana Niementowskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 7. maja 1900. r.

Wśród barwików organicznych zaledwie parę ciał dorównywa pod względem praktycznej doniosłości i wpływu, który wywarły na rozwój chemii, alizarynie, występującej jako glukozyd, w postaci kwasu ruberytrynowego, w korzeniu marzanny barwierskiej (*Rubia tinctorum L.*), — a jednak pomimo olbrzymiego postępu badań chemicznych w ostatnich trzydziestu latach, jest w literaturze mało prac o blizkich, w pierścieniu alfylowanych pochodnych alizaryny. Z pomiędzy sześciu, teoretycznie możliwych metylalizaryn wykazują podęcznik Beilstein'a lub lexykon związków węglowych Rychtera tylko jedną, otrzymaną w r. 1875 przez Otto Fischer'a<sup>1)</sup>, której strukturę

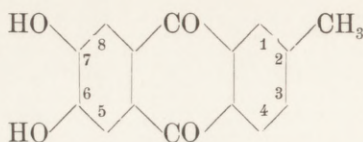


określili w r. 1880 A. Baeyer i G. Fraude<sup>2)</sup>). Dlatego chętnie skorzystałem z materiału pozostałego w mojej pracowni ze studyów nad

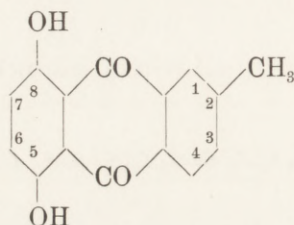
<sup>1)</sup> Otto Fischer: Ber. d. d. chem. Ges. 8. 676.

<sup>2)</sup> Adolf Baeyer i Georg Fraude: Ann. d. Chem. 202. 166.

kwasem  $\alpha$ -metyl-o-ftalowym, przerabiając syntetycznie jego bezwodnik na nową metylalizarynę. Pomyślny wynik wstępnych doświadczeń zachęcił mię nawet do rozszerzenia badań na inne dioxymetylantrachinony, a przedewszystkiem na metylhystazarynę



tworzącą się obok metylalizaryny w kondensacyi bezwodnika  $\alpha$ -metyl-o-ftalowego z pyrokatechiną i na metylchinizarynę,



wytwór tego samego bezwodnika i hydrochinonu; w tym ostatnim kierunku głównie ze względu na możliwość blizkiego pokrewieństwa tej istoty z występującym w naturze kwasem chryzofanowym.

Zaraz na wstępie muszę zaznaczyć, że skoro rozporządzałem tylko małą ilością pierwotnego materyału, bo zaledwie 25 g. bezwodnika  $\alpha$ -metyl-o-ftalowego, zbadałem bardzo pobieżnie metylalizarynę, najbardziej zajmującą z wykrytych dioxymetylantrachinonów, gdyż jej wydatek jest najmniejszy; zaś wytworzenie większych mas bezwodnika  $\alpha$ -metyl-o-ftalowego jest żmudne, ze względu na długi szereg działań, w których się doń dochodzi<sup>1)</sup>, jest to praca wymagająca dłuższego czasu i znacznych kosztów.

W doświadczalnem przeprowadzeniu kondensacyi metylantrachinondioliowych poszedłem szlakiem prac Baeyera i Caro<sup>2)</sup> nad alizaryną, Liebermanna i Schöllera<sup>3)</sup> nad hystazaryną, F. Grimma<sup>4)</sup> nad chini-

<sup>1)</sup> Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. **22**. 315. Monatshefte f. Chemie **12**. 620.

<sup>2)</sup> Adolf Baeyer u. Heinrich Caro: Ber. d. Deutsch. chem. Gesel. **7**. 972.

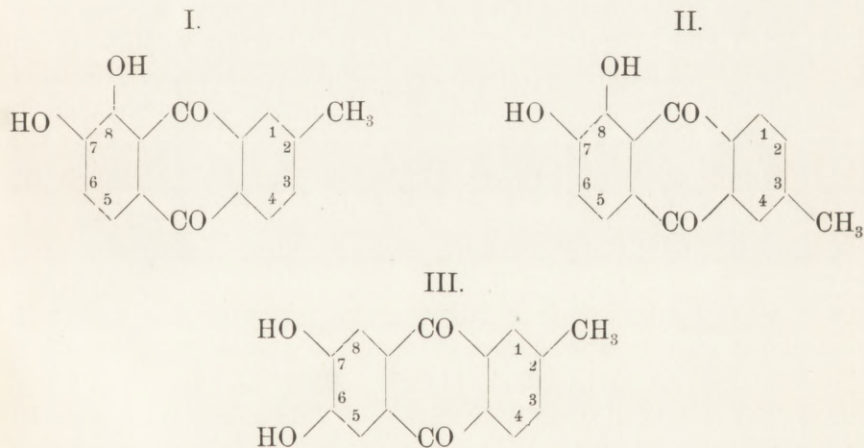
<sup>3)</sup> C. Liebermann: Ber. d. Deutsch. chem. Gesel. **21**. 2501. August Schoeller, tamże **21**, 2503. **22**, 683.

<sup>4)</sup> F. Grimm: tamże **6**, 506.

zaryną i Nietzkiego<sup>1)</sup> nad metyl-chinizaryną; otrzymywałem zatem nowe metylantrachinondiole przez kondensowanie bezwodnika a-metyl-o-ftalowego z pyrokatechiną, względnie z hydrochinonem wobec zgęszczonego kwasu siarkowego. Jakkolwiek w tych przypadkach tworzą się także czarne, bezpostaciowe produkty uboczne, pozornie zwęglone masy, to jednak nie zastosowałem tu sposobu kondensacyi, podanego przez Łagodzińskiego<sup>2)</sup>, — którego wyniki, sądząc z podań autora, może byłyby korzystniejsze — a to raz dla tej przyczyny, że znaczna część materiału poniżej opisanego była opracowana jeszcze przed ukazaniem się w druku prac Łagodzińskiego, bo w roku 1894., powtóre nie chciałem później małą ilością bezwodnika a-metyl-o-ftalowego robić doświadczeń w nowy a dość zawily i uciążliwy sposób kondensowania, z obawy stracenia kosztownego surowca.

*Pyrokatechina i bezwodnik a-metyl-o-ftalowy.*

Kondensacya pyrokatechiny z bezwodnikiem a-metyl-o-ftalowym dać może trzy różne metylantrachinondiole, a to:



dwie metylalizaryny i izomer trzeci, który jest homologiem hystazaryny. Z rozpuszczalnej w organicznych rozczynnikach części wytworu kondensacyi wydzieliłem jedną, w benzolu łatwo rozpuszczalną, odpowiadającą alizarynie we wszystkich własnościach i drugą, nadzwyczaj trudno w benzolu, a nieco łatwiej rozpuszczalną w wyskoku,

<sup>1)</sup> R. Nietzki: Ber. d. Deutsch. chem. Gesel. **10**, 2011.

<sup>2)</sup> K. Łagodziński: tamże **28**, 116 i 1428.

która jest znów zupełnym analogiem hystazaryny. Czy część w benzolu łatwo rozpuszczalna jest ciałem jednolitem, metylalizaryną wzorów I lub II? czy też jest ona mieszaniną tych obydwu izomerów? pozostaje na razie kwestyą nierozstrzygniętą; miałem dotąd w rękę zaledwie 1 g. tej istoty, była to ilość niewystarczająca do rozwiązania powyższego zagadnienia.

Do kondensacyi bierze się równe części ciężarowe pyrokatechiny i bezwodnika a-metyl-o-ftalowego (z jednakim skutkiem można użyć kwasu a-metyl-o-ftalowego) i ogrzewa z 8—10 częściami zgęszczonego kwasu siarkowego przez dwie godziny, zrazu w 165°, potem powoli wznosząc ciepłość aż do 185°. Ostygły wytwór działania wlewa się w wodę, przez co wydzielają się ciemno-zielonawe, gęste, kłaczkowate masy, które na filtrze wodą się przemywa i suszy. Są one surowym wytworem kondensacyi, zawierającym izomerne dioxymetylantrachinony obok jakiegoś bezpostaciowego, pozornie zwęglonego produktu. W ich filtracie zawarte są jeszcze w regule znaczne masy pyrokatechiny i bezwodnika metylftalowego, ciecze te należy więc wyparować nad wolnym płomieniem w misce, aż do tych granic koncentracji, w których się obficie wydzielać zaczyna bezwodnik siarkawy, potem przenosi się je do kolbki i znów kilka godzin ogrzewa w granicy 170—185°. Przez to otrzymuje się dalszą partycję surowego wytworu kondensacyi. Postępowanie to powtórzyć należy zależnie od okoliczności po raz trzeci i czwarty, a to w celu doskonałego wyzyskania materiałów, podniesienia wydajności.

Surowe, należyście osuszone wytwory kondensacyi, wytrawia się w ekstraktorze benzolem, a potem wyskokiem, lub też najpierw wyskokiem. Jeżeli się wytrawia najpierw wyskokiem, to w rozczyń przeprowadzamy zarówno metylalizarynę jak i metylhystazarynę, a nierozpuszczone pozostają masy, czarne; w tym przypadku należy wyciąg wyskokowy do sucha wyparować i dopiero z pozostałości wyciągać benzolem metylalizarynę. Prędzej dochodzi się do celu, wytrawiając surowy wytwór kondensacyi benzolem tak długo, dopokąd przechodzi w rozczyń materya czerwonawa; skoro już łatwiej rozpuszczalne części przeszły w benzolowy rozczyń, a zabarwienie pozostałości wyparowanych próbek rozczyń benzolowego staje się czysto żółte, zmienia się rozczylnik w ekstraktorze, benzol zastępuje się wyskokiem. W wyskoku rozpuszcza się drugi i to główny wytwór kondensacyi, metylhystazaryna. Wreszcie pozostaje w ekstraktorze czarna, w wyskoku i innych rozczylnikach nierozpuszczalna masa.

Przy opisanym sposobie kondensowania i rozdzielania wytworów, stosunki wydajności są nie najgorsze; w jednym doświadczeniu otrzy-

małem z 17 g. mieszaniny równych części pyrokatechiny i bezwodnika a-metyl-o-ftalowego 0.5 g. metylalizaryny i 3.2 g. metylhystazaryny, w drugim z 13 g. mieszaniny 0.72 g. czystej metylalizaryny i 2 g. metylhystazaryny; a więc 20 do 30% wagi użytych surowców odzyskuje się w postaci czystych dioxymetylantrachinonów.

*2-Metyl-(heteronuclear) alizaryna.*

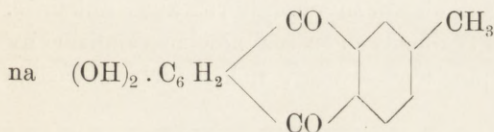
Zaznaczyłem już w poprzednim ustępie, że sprawa struktury niżej rozebranego związku nie jest stanowczo rozstrzygnięta. Sądząc z ostrego punktu topienia się jest ta istota prawdopodobnie czystym jednotnikiem chemicznym.

Metylalizaryna oczyszcza się przez krystalizowanie z małych ilości wrzącego benzolu, pozostaje wówczas nieco metylhystazaryny, pochodzącej z niedostatecznego rozdzielania w ciągu ekstrakcyi benzolem. Także przez przestalenie można ją otrzymać w stanie chemicznie czystym, postępowanie to jest jednak połączone ze znacznieszą stratą materiału.

0.149 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.3831 g. bezwodnika węglowego i 0.0524 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



$\text{C}_{15}$	180	70.86%	70.01%
$\text{H}_{10}$	10	3.93 „	3.91 „
$\text{O}_4$	64	25.19 „	— „
	<hr/> 254	<hr/> 99.98%	

Metylalizaryna rozpuszcza się łatwo, szczególnie na gorąco, w lodowym occie, w wyskoku, acetonie, octanie etylowym i chloroformie, trudniej w benzolu i w zwykłym eterze, bardzo trudno, tylko w śladach rozpuszcza się w ligroinie; podobnie bardzo trudno rozpuszcza się w wrzącej wodzie; krystalizuje się w igłach pomarańczowo-czerwonych, zwykle ugrupowanych promienisto w wiązki; szczególnie pięknie krystalizuje się z eteru octowego lub z kwasu octowego. Daje się łatwo przestalić. Topnieje w 216°.

Wodny amoniakalny rozezyn metylalizaryny jest wiśniowy; identyczny jest odcień barwy takiego samego rozezynu alizaryny; w widmie absorbcyjnym obydwu rozezynów w małym aparacie *Brownin'ga à vision directe* nie mogłem dostrzedz żadnych różnic.

Slabo wysyceny, wyskokowy rozezyn metylalizaryny jest bladżółty; kropla wodnika potasowego zmienia barwę w popielatowo-bławatną, z ledwie dostrzegalnym odcieniem fioletowym. Rozezyn ten w widmie światła słonecznego okazuje bardzo charakterystyczną absorbcję, odpowiadającą ściśle absorbcyi takiego samego rozezynu alizaryny. Prążki chłoniczenia metylalizaryny wydały mi się nieco przesunięte ku fioletowej części widma w stosunku do odpowiednich prążków alizaryny, jednak wobec nieznacznej rozciągłości widma w moim aparacie sprawy tej stanowczo stwierdzić nie mogłem.

Rozezyny metylalizaryny w zgęszczonym kwasie siarkowym są krwisto-czerwone, skoro zawierają trochę więcej barwika; w stanie mniej wysycenym są wiśniowe. Prążek chłoniczenia tego rozezynu leży między liniami *bF*, w porównaniu z podobnym prążkiem alizaryny mniej ostro od tła się odcina, a maximum absorbcyi dla metylo pochodnego jest przesunięte nieco ku czerwonej części widma.

W rozwodnionym kwasie solnym metylalizaryna jest praktycznie nierozpuszczalna; zagotowana z rozwodnionym kwasem azotowym rozpuszcza się w nim z widoczną żywą reakcją, znamionującą się wydzielaniem się gazów, a więc niewątpliwie ulega utleniającemu działaniu kwasu azotowego. W ługach alkalicznych daje rozezyny fioletowe.

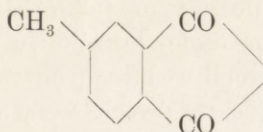
Z amoniakalnego lub z alkalicznych rozezynów metylalizaryny strącają chlorki: barowy i wapniowy — osady fioletowych, w wodzie nierozpuszczalnych laków.

Pod względem farbierskim jest metylalizaryna, o ile rzecz tę zbadać mogłem na minimalnych ilościach rozporządzalnego materiału, zupełnie podobną do używanej w praktyce alizaryny.

#### *Diacetylmetylalizaryna.*

Przez półgodzinne gotowanie metylalizaryny z bezwodnikiem octowym i bezwodnym octanem sodowym, wlanie wytworu w wodę i przekrystalizowanie skrzeplonych, a wodą dokładnie przemytych mas z wyskoku, otrzymałem dwuacetat, składu  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 : (\text{CO})_2 : \text{C}_6 \text{H}_2 : (\text{O} \cdot \text{CO} \text{CH}_3)_2$ .

0.1649 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.0618 g. wody i 0.4058 g. bezwodnika węglowego.

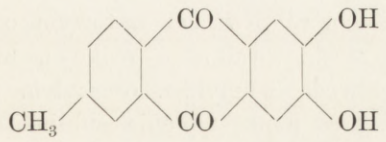
	Oblicza się:		Znaleziono:
na		$C_6 H_2 (O \cdot CO \cdot CH_3)_2$	
C <sub>19</sub>	228	67·45 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	67·11 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>14</sub>	14	4·14 „	4·16 „
O <sub>6</sub>	96	28·40 „	— „
	338	99·99 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	

Związek ten tworzy osiekowate, w gwiazdki pozrastale, jasno-żółte igielki. W gorącym wysoku łatwo się rozpuszcza, w czem się charakterystycznie różni od diacetylmetylhystazaryny. W rurce włoskowatej ogrzany zaczyna mięknać w 170°, lecz topnieje zupełnie dopiero w 176°; znacznie ostrzejszy punkt topienia się w 176° zauważyć można przy powtórnem ogrzaniu tej samej próbki.

*2-Metylhystazaryna (6, 7).*

Do rozbioru oczyściłem surową metylihystazarynę przez rozpuszczenie w wysoku i zadawanie tego rozczyynu gorącą wodą aż do chwili wyraźnego zmaczenia się cieczy.

0·2114 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·5493 g. bezwodnika węglowego i 0·077 g. wody.

	Oblicza się:		Znaleziono:
na			
C <sub>15</sub>	180	70·86 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	70·86 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>10</sub>	10	3·93 „	4·03 „
O <sub>4</sub>	64	25·19 „	— „
	254	100·00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	

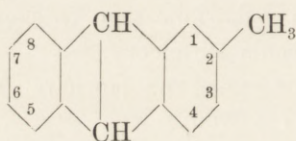
Metylhystazaryna krystalizuje się z wysoku w mikroskopowych igielkach, z lodowego octu w zbitych żółtych nerkach i kuleczkach; nie ma wyraźnego punktu topienia, lecz w granicy od 320 do 340° stopniowo zupełnie czernieje i z rozkładem topnieje. W wodzie nie

12\*

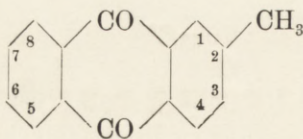
rozpuszcza się, w organicznych rozczynnikach jest wogóle bardzo trudno rozpuszczalna, względnie najlepiej (lecz i to tylko bardzo trudno) rozpuszcza się w wysokiu i lodowym occie. Jej żółtawy rozczyn w wysokiu zmienia się za dodaniem kropli wodnika potasowego w zielono-niebieski; widmo chłonięcia składa się z dwóch wyraźnych prążków na *D* i *C* i z przyćmienia fioletowej części widma. Położenie tych prążków jest prawie to samo jak prążków hystazarynowych, mimo że barwa rozczynu hystazarynowego jest blado-bławatna, podczas gdy rozczyn metylhystazarynowy ma wyraźny odcień zielono-niebieski.

Metylhystazaryna rozpuszcza się w amoniaku z zabarwieniem fioletowem, w wodniku sodowym z zielono-niebieskiem, a w zgęszczonym kwasie siarkowym z wiśniowo-czerwonym.

Ażeby się przekonać o pochodzeniu metylhystazaryny od 2-metylantracenu przedestylowałem w strumieniu wodu 0·7 g. metylhystazaryny zmieszanej z pyłem cynkowym z rury z trudno topliwego szkła wypełnionej warstwą 15 cm. długą pyłu cynkowego. Otrzymałem 0·35 g. węglowodoru, topniejącego w stanie surowym około 195°, a po przekryształowaniu z wysokiu, w którym związek bardzo trudno się rozpuszcza, lecz wydziela się zeń w bardzo pięknych połyskujących blaszkach, w 202° C. Związek ten miał własności podane w literaturze o 2-metylantracenie.



Ług wyskokowy, pozostały z krystalizowania węglowodoru utleniłem podług przepisu O. Fischer'a<sup>1)</sup> kwasem azotowym o c. g. 1·4. W ciepłocie kąpeli wodnej zaszła gwałtowna reakcja, której wytworem była żółta smoła; tę wodą wymyłem, osuszyłem na bibule i kilkakroć przestałem, przez co punkt topienia sublimatu podniósł i ustalił się w 166°. Ten punkt topliwości zgadza się w przybliżeniu z podanym przez O. Fischera dla 2-metylantrachinonu



<sup>1)</sup> O. Fischer: Ber. VIII. 675.



który znalazł 162—163°, lecz jest niższy od podanego przez Perkin'a i Cope'a <sup>1)</sup>, którzy zauważyli go w 177°; co prawda badacze ci podają, że ich produkt surowy nawet po kilkakrotnem krystalizowaniu się topniał od 160—170°, a ślady zanieczyszczeń dały się dopiero usunąć „by adding a trace of chromic acid to a solution of the substance in boiling acetic acid“.

Doświadczeniami temi stwierdzoną jest także pośrednio przynależność poprzednio opisanej metylalizaryny do szeregu pochodnych 2-metylantracenu.

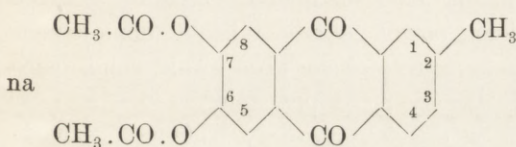
*Diacetylmetylhystazaryna.*

Istotę tę otrzymałem tak samo, jak podobny pochodny metylalizaryny; oczyściłem ją przez przekrystalizowanie z wysokoku, z którego w miarę ostygnięcia roztworu wydziela się w rozgałęzionych słomkowo-żółtych igłach. Topnieje w 208° C.; rozpuszcza się w wysokoku, acetonie, lodowym occie, eterze octowym i t. p.

0.1633 g. istoty osuszonej na powietrzu, dały 0.4063 g. bezwodnika węglowego i 0.0627 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



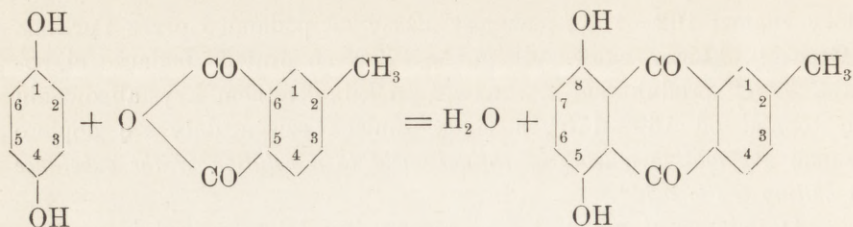
C <sub>19</sub>	228	67.45%	67.85%
H <sub>14</sub>	14	4.14 „	4.26 „
O <sub>6</sub>	96	28.40 „	— „
	<hr/> 338	<hr/> 99.99%	

*Hydrochinon i bezwodnik α-metyl-o-ftalowy.*

*2-Metylchinizaryna (5, 8).*

Jedynym wytworem kondensacyi antrachinonowej hydrochinonu i bezwodnika lub kwasu α-metyl-o-ftalowego jest podług równania

<sup>1)</sup> A. G. Perkin and F. Cope: Soc. 65, 843.

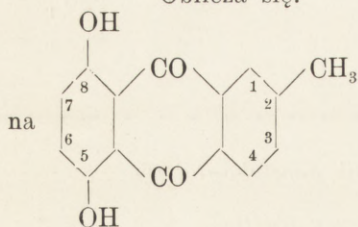


metylechinizaryna. W najkorzystniejszym wydatku otrzymuje się ją przez pięcio- do dziesięciogodzinne ogrzewanie równodrobinowych ilości powyższych surowców z sześciokrotną wagą zgęszczonego kwasu siarkowego, w ciepocie zwolna się wznoszącej od 140—160° C. Poza temperaturę kąpieli 165° przejść nie można, z powodu bardzo silnego wówczas zwęglania się reagujących mas. Wytwór działania po ostygnięciu wlewa się w wodę, wydzielony przez to ciemny kłaczkowaty osad<sup>1)</sup> przemywa się wodą, suszy i wytrawia gorącym benzolem. Ponieważ metylechinizaryna rozpuszcza się bardzo łatwo w benzolu, a w wysokoku bardzo trudno, przeto najlepiej jest krystalizować ją przez dodanie odpowiedniej ilości gorącego wysokoku do gorącego roztworu benzolowego. Wydziela się wtedy w miarę ostygnięcia roztworu metylechinizaryna skryształizowana w złotawo połyskujące, pomarańczowe, blaszki. Rozpuszczona w wielkich ilościach wrzącego wysokoku, krystalizuje się w rubinowo-czerwonych, grubych igłach. Ogrzana w rurce topnieje około 165°; raz stopiona, potem zakrzepła istota topnieje znacznie wyżej przy ponownem ogrzaniu, około 175°. Tak samo, ostro w 175° topnieje preparat oczyszczony przez przestalenie.

0·139 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0·3605 g. bezwodnika węglowego i 0·05 g. wody.

Oblicza się:

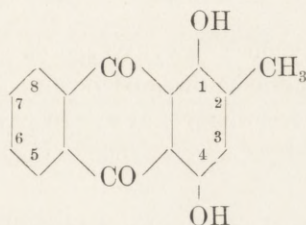
Znaleziono:



C <sub>15</sub>	180	70·86 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	70·72 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>10</sub>	10	3·93 "	4·00 "
O <sub>4</sub>	64	25·19 "	— "
	<hr/>	<hr/>	
	254	99·98 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	

<sup>1)</sup> Kwaśne, wodne przesącze można wyparować do małej objętości i przerobić na drugi względnie dalsze produkty przez kondensowanie w ciepocie około 160°.

2-Metylochinizaryna rozpuszcza się w eterze i wysokoku, znacznie łatwiej w lodowym occie, acetonie i benzolu. W ługu sodowym jest mało rozpuszczalna z barwą czerwonawo-fioletową. W zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą różową, a roztwór okazuje w aparacie widmowym dwa prążki chłonięcia, pozornie podobne do prążków chinizaryny i metylechinizaryny Nietzkiego, izomernej z moją, zawierającej grupy hydroxylowe i metylową w tym samym pierścieniu



Przy bezpośrednim porównaniu widm okazało się, że prążki mojej metylechinizaryny są w stosunku do prążków istoty Nietzkiego znacznie przesunięte ku czerwonej części widma (Ryc.), jakoż i barwa roztworu mojego preparatu ma odcień wiśniowy, zaś związku Nietzkiego wyraźnie żółto-czerwony.

Rozpatrując przy tej sposobności także widmo chinizaryny  $C_{14}H_8O_4$ , zauważyłem, że ciemniejszy prążek w pobliżu linii *D* rozpada przy stopniowym rozcieńczaniu roztworu w zgęszczonym kwasie siarkowym na dwa odrębne, ostro rozgraniczone, wąskie prążki. W sprawie tej zastanawia, że poprzedni badacze widm chinizaryny nie podobnego nie spostrzegli; nie ma o tem żadnej wzmianki ani w nowszej publikacji dotyczącej widm oksyantrachinonów Liebermanna i Kostaneckiego<sup>1)</sup>, ani w pracach dawniejszych Nietzkiego<sup>2)</sup>, a szczególnie Grimma<sup>3)</sup>, który podaje wyniki spektralnych spostrzeżeń Kundta. Jeżeli fakt przeze mnie zauważony na chinizarynie raz z benzolu krystalizowanej sprawdzi się w dokładniejszym aparacie widmowym co do roztworów istoty starannie oczyszczonej, to zyskamy przykład wielce znamienny wpływu obecności grupy metylowej w drobinie związku na rodzaj widma chłonięcia; albowiem ciemniejszy prążek w okolicy

<sup>1)</sup> C. Liebermann und St. von Kostanecki: Ber. 19, 2327.

<sup>2)</sup> R. Nietzki: Tamże 10, 2013, w ustępie o podobieństwie wzajemnem chinizaryny i metylechinizaryny mówi: „Im Übrigen zeigen beide Körper viel Uebereinstimmung. Ihre Lösungen in Alkalilauge, sowie in conc. Schwefelsäure zeigen genau dieselbe Färbung, auch in den Absorbtionsspektren desselben vermochte ich keinen Unterschied wahrzunehmen“.

<sup>3)</sup> F. Grimm: Ber. 6, 506.

linii *D* w widmie mojej metylechinizaryny jest jednolity (w rozcieńczeniu roztworu stopniowo i równomiernie blednie, a wreszcie znika, bez uprzedniego rozpadnięcia na dwa węższe prążki), a maximum zaciemnienia jego pola przypada w przybliżeniu w pośrodku prążków chinizarynowych.

*Diacetylmetylchinizaryna.*

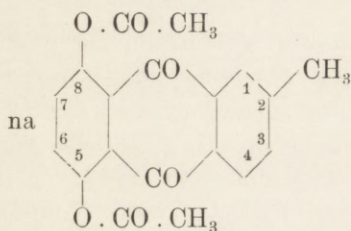
Istotę tę wytworzyłem w zwykły sposób przez zagotowanie metylechinizaryny, bezwodnika octowego i octanu sodowego aż do chwili zniknięcia pierwotnej czerwonej barwy roztworu, a pojawienia się barwy jasno-żółtej. Produkt surowy oczyściłem przez przekrystalizowanie z wysoku.

I. 0.156 g. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.384 g. bezwodnika węglowego i 0.0585 g. wody.

II. 0.1439 g. tej samej istoty dały 0.3536 g. bezwodnika węglowego i 0.0542 g. wody.

Oblicza się:

Znaleziono:



I.

II.

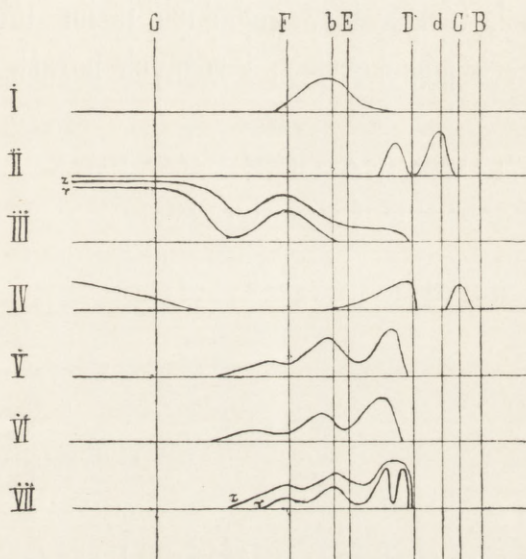
C <sub>19</sub>	228	67.45%	67.13%	67.02%
H <sub>14</sub>	14	4.14 "	4.16 "	4.18 "
O <sub>6</sub>	96	28.40 "	— "	— "
	<u>338</u>	<u>99.99%</u>		

Diacetylmetylchinizaryna krystalizuje się w żółtych, wydłużonych, skośnie ściętych płytkach. Topnieje w 204°. W gorącym wysoku rozpuszcza się znacznie łatwiej od macierzystego dwoxymetylantrachinonu; rozpuszcza się łatwo w benzolu, a krystalizuje się zeń w zbitych kryształkach.

Dla lepszego scharakteryzowania 2-metylchinizaryny, jak i jej obydwu poprzednich opisanych izomerów, starałem się wytworzyć z nich pochodne benzoylowe, a to przez gotowanie dioxymetylantrachinonów z chlorkiem benzoylowym lub sposobem Baumanna i Schottena; jednak

produkty tak otrzymane, dawały w spaleniach małe zawartości węgla, a ponieważ brak było innych kryteriów, z którychby można wnosić o ich jednolitości, — przeto nie podaję opisu tych istot.

*Z laboratorium chemii ogólnej Szkoły politechnicznej we Lwowie.*



### Objaśnienia ryciny.

- I. 2-Metylalizaryna w kwasie siarkowym.
- II. 2-Metylalizaryna w ługu sodowym.
- III. 2-Metylhystazaryna w kwasie siarkowym: *z* rozczyń zgęszczony, *r* rozczyń rozcieńczony.
- IV. 2-Metylhystazaryna w wysoku i ługu potasowym.
- V. 2-Metylchinizaryna w kwasie siarkowym.
- VI. Metylchinizaryna Nietzki'ego w kwasie siarkowym.
- VII. Chinizaryna w kwasie siarkowym: *z* rozczyń zgęszczony, *r* rozczyń rozcieńczony.