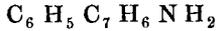


Eine Acetverbindung wurde durch Behandlung der Base mit Acetylchlorid dargestellt. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, Schmelzpunkt  $114.2^{\circ}$ , sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse einer sehr unvollkommen gereinigten Substanz gab Zahlen, welche annähernd auf die erwartete Formel  $C_{13}H_{11}NHC_2H_3O$  hindeuten.

Die Base ist wahrscheinlich ein Amidotolylphenyl



aber wegen der kleinen mir zur Verfügung stehenden Menge Substanz war es unmöglich, ihre Constitution festzustellen. Ich bin eben mit der synthetischen Darstellung eines Amidotolylphenyls, welches identisch oder isomer mit dieser Base sein muss, beschäftigt und hoffe der Gesellschaft bald eine weitere Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen.

### 291. C. Liebermann: Ueber Emodin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Begleiter der besser bekannten Pflanzenfarbstoffe zu untersuchen bietet deshalb Interesse, weil sie sich häufig zum Hauptfarbstoff wie Nebenprodukte einer Reaction verhalten. So sind mindestens vier Krappfarbstoffe Oxyanthrachinone und stehen in einfachen genetischen Beziehungen zu einander. Ich habe deshalb die Gelegenheit benutzt, welche eine in grösserem Maassstab in Hrn. Trommsdorff's Fabrik stattfindende Darstellung von Chrysophansäure bot, den von Warren de la Rue und Müller entdeckten Begleiter dieser Substanz im Rhabarber, das Emodin, näher zu untersuchen. Trotz des geringen Gehalts der Wurzel an Emodin (nach Hrn. Trommsdorff's gefälliger Mittheilung ca. 2 pCt. der gleichzeitig auftretenden Chrysophansäure), welcher mich nöthigte, die Untersuchung mit 12 Gr. Substanz auszuführen, verdient diese Verbindung wegen ihrer grossen und charakteristischen Krystallisationsfähigkeit, sowie ihrer scharf ausführbaren Trennung von der Chrysophansäure einige Beachtung.

Vor längerer Zeit haben Graebe und ich die Chrysophansäure ihrer Zinkstaubreaction zufolge für ein Anthracenderivat und zwar für ein isomereres Alizarin erklärt. Beim Erhitzen von Emodin mit Zinkstaub erhielt ich nun (beiläufig 25 pCt.) eines dem Anthracen durchaus ähnlichen Kohlenwasserstoffs. Die Aehnlichkeit erstreckte sich auf Sublimation, Löslichkeit, Krystallisation und Bildung einer rothen Pikrinsäureverbindung. Der Schmelzpunkt lag wie der nicht absolut reinen

Anthracens bei 205°. Die Oxydation mit Chromsäure ergab eine weisse, in conc.  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  lösliche Verbindung, die beim Erhitzen der Mischung nur langsam in eine beim Schmelzen mit Kali die Alizarinreaction gebende Sulfosäure überging. Während alle diese Eigenschaften den Kohlenwasserstoff als Anthracen erscheinen liessen, konnte auffälliger Weise der Schmelzpunkt des muthmaasslichen Anthrachinons nie richtig bei 275° erhalten werden, sondern lag unscharf zwischen 160°—180°. Der oftmals wiederholte Versuch ergab stets dasselbe Resultat; erst durch längeres Kochen des Oxydationsproduktes mit conc.  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  und Ausfällen des unangegriffenen Restes erhielt man etwas reines Anthrachinon. Es blieb hiernach zunächst zweifelhaft, ob eine geringe Beimischung diese Abweichung vom Anthracen bedinge.

Falls das Emodin sich vom Anthracen ableitete, war es den vorhandenen Analysen nach am wahrscheinlichsten als ein isomeres Purpurin aufzufassen. Doch geben de la Rue und Müller's Analysen (gef. 66.69 und 66.57 pCt. C. und 4.07 und 4.13 pCt. H.), ebenso wie Rochleder's (gef. 66.63 und 66.47 pCt. C. und 4.29 und 4.27 pCt. H) im Durchschnitt 1 pCt. C und 1 pCt. H zu viel für die Formel  $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_5$  (ber. 65.62 pCt. C und 3.04 pCt. H) während Skraup, welcher letzthin von Trommsdorff bezogenes Emodin analysirte 65.89 pCt. und 66.05 pCt. C und 3.93 pCt. und 4.04 pCt. H, also eine, wenn auch geringere, Abweichung nach derselben Richtung fand. De la Rue und Müller berechneten aus ihren Analysen die Formel  $\text{C}_{40} \text{H}_{30} \text{O}_{13}$ , ohne sie für die wahre Molekulargrösse des Emodins zu halten, während Skraup die Formel  $\text{C}_{32} \text{H}_{24} \text{O}_{11}$  aufstellt.

Eine Analyse des aus Eisessig krystallisirten Emodins ergab mir zuerst mit Skraup's übereinstimmende Zahlen. Als ich aber die Substanz länger und höher trocknete, erhielt ich in fast genauer Uebereinstimmung mit de la Rue und Müller und Rochleder die Zahlen 66.80 und 66.67 pCt. C und 3.93 und 3.80 pCt. H.

Uebereinstimmend weisen die Zahlen aller Analysen nach, dass das Emodin kein isomeres Purpurin sein kann.

Die Behandlung des Emodins mit Essigsäureanhydrid ergab je nach der Einwirkungstemperatur zwei verschiedene Verbindungen: eine aus Eisessig in goldgelben Blättchen krystallisirende vom Schmelzpunkt c. 180°; die andere, welche das Endprodukt der Acetylierung bildet, in bei c. 190° schmelzenden, hellgelben Nadeln krystallisirt. Beide gehen durch Erwärmung mit Alkali leicht in Emodin zurück. Ihre Zusammensetzung entspricht nicht der acetyilirten Purpurine.

Dagegen entsprechen die Analysenzahlen des Emodins so scharf der Formel  $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_5$  (ber. 66.67 pCt. C und 3.70 pCt. H), dass es zu verwundern ist, dass nicht schon de la Rue und Müller zu dieser einfacheren Formel gelangt sind; und dann erweisen sich obige Acetylverbindungen als mono- und triacetylirtes Emodin:

	$C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$	ber. 65.38 pCt. C und 3.84 pCt. H
		gef. 65.16 pCt. C und 4.08 pCt. H
und	$C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$	ber. 63.89 pCt. C und 4.04 pCt. H
		gef. 63.97 pCt. C und 4.32 pCt. H.

Danach unterscheidet sich das Emodin vom Purpurin durch die Zusammensetzungsdifferenz  $CH_2$ , es enthält also ein H des Purpurins durch  $CH_3$  ersetzt. Dies H-Atom kann nur dem Kohlenwasserstoffrest angehören, da sämtliche Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl ersetzbar sind. Demnach muss sich das Emodin nicht vom Anthracen, sondern vom Methylanthracen ableiten.

Eine Bildung von Anthracen aus Methylanthracen in der Glühhitze der Zinkstaubreaction wäre nun freilich leicht denkbar und findet auch vielleicht theilweise statt; es war nun aber zu versuchen, ob der Kohlenwasserstoff sich im Wesentlichen als Methylanthracen erkennen lasse.

Analyse und Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs oder seines Chinons können wegen der sehr geringen Differenz in der Zusammensetzung wie in den Eigenschaften dieser methylirten von den nicht methylirten Verbindungen, namentlich bei Mangel grösserer Substanzmengen zu keiner sicheren Entscheidung führen. Dagegen muss Methylanthracen, wie dies auch für das von Weiler und Fischer vor Kurzem künstlich dargestellte bekannt ist, unter günstigen Bedingungen (bei geeigneter Stellung des Methyls) bei der Oxydation eine Anthrachinoncarbonsäure also eine Substanz geben können, für welche das Anthracen unter gleichen Bedingungen kein Analogon liefert.

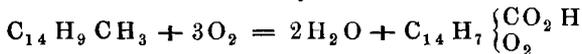
In der That löst sich das durch Oxydation des Emodin-Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessig erhaltene Produkt theilweise in Ammoniak, und diese Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure eine Säure in weissen, gallertartigen Flocken fallen. Der in Ammoniak unlösliche Rückstand giebt bei erneuter Oxydation neue Mengen Säure; doch gelang es nie, ihn ganz zu verwandeln; der geringe, bei heftiger Oxydation schliesslich bleibende Rückstand besteht aus Anthrachinon.

Die Säure erweist sich als Anthrachinoncarbonsäure. Sie schmilzt gegen  $280^\circ$  und sublimirt unzersetzt. In Alkalien ist sie löslich, ein kleiner Ueberschuss an Kali oder Natron bewirkt sofortiges Ausfallen des flockigen Alkalisalzes. Barytwasser giebt ein unlösliches Bariumsalz. Mit Zinkstaub giebt sie in alkalischer Lösung die rothgelbe Farbreaction. Leitet man ihren Dampf über eine glühende Asbestschicht, so liefert sie prachtvollte Nadeln von Anthrachinon (Schmp.  $277^\circ$ ). Ihre Zusammensetzung ist  $C_{15}H_8O_4$  (gef. 71.81 pCt. und 3.70 pCt. H, ber. 71.43 pCt. C. und 3.18 pCt. H).

Die Säure ist in allen Beziehungen mit der von Fischer beschriebenen Anthrachinoncarbonsäure, mit welcher ich sie direct zu vergleichen Gelegenheit hatte, identisch. Früher nicht beobachtete

Einzelheiten, wie das Ausfallen durch Alkaliüberschuss habe ich genau in derselben Weise an Fischer's Säure constatirt. Von der von mir und v. Rath beschriebenen, weicht sie durch die Unlöslichkeit des Barymsalzes ab.

Die Säure kann nur aus Methylantracenen nach der Gleichung:

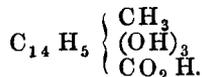


entstanden sein. Ob schon in der Zinkstaubreaction ein Theil des Methylantracens sein Methyl verliert, oder ob dies erst bei sehr energischer Oxydation stattfindet, worauf die Anwesenheit von Anthrachinon im Oxydationsprodukt hinweist, habe ich bisher nicht sicher ermitteln können.

Das oben angeführte Verhalten des Kohlenwasserstoffs erklärt sich nun leicht, doch will ich erwähnen, dass die dort erwähnte Alizarinreaction nicht allein von Anthrachinon, sondern auch von der Carbonsäure herrührt, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe.

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure habe ich auch Methylantrachinon dargestellt und es bei qualitativer Prüfung den Angaben Fischer's entsprechend gefunden.

Demnach ist das Emodin ein Trioxymethylantrachinon von der Formel



Die Frage lag nun nahe, ob die Chrysophansäure wirklich ein Anthracenderivat sei, oder nicht gleichfalls vom Methylantracenen abstamme. Wenn Graebe und ich damals Methylantracenen oder ein Gemisch desselben mit Anthracenen erhielten, so konnten wir es nach dem damaligen Stand der Kenntnisse, der geringen Menge Materials und der äussersten Aehnlichkeit beider Verbindungen nur für Anthracenen ansehen. Die von uns veröffentlichten Analysen von Anthracenen aus Chrysophansäure liegen dem Methylantracenen ebenso nahe als dem Anthracenen. Ich habe bereits einige Daten in Händen, welche die Ansicht, dass Chrysophansäure Bioxymethylantrachinon sei sehr wahrscheinlich machen, und werde darüber demnächst gemeinschaftlich mit Hrn. O. Fischer berichten.

Berlin, Org. Laborat. der Gewerbe-Akademie.