

lauge und einigen Tropfen schwefelsauren Kupfers eine schön dunkelblaue Lösung, beim gelinden Erwärmen wird reichlich Kupferoxydul ausgeschieden; salpetersaures Silber wird beim Erwärmen gleichfalls reducirt. Die Lösung in Natronlauge nimmt beim Erwärmen zuerst eine gelbe, dann grüne, endlich braune Färbung an. Nach einer vorläufigen Bestimmung beträgt das specifische Drehungsvermögen des Körpers $(\alpha)_D = 70.6$; mit Hefe scheint er direkt einer Gährung fähig zu sein. Die Darstellung des reinen Glycosamins ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil sich die Lösung desselben beim Eindampfen unter Braunfärbung zersetzt. Dieselbe reagirt alkalisch und besitzt basische Eigenschaften.

Ich bin augenblicklich mit der weiteren Untersuchung des beschriebenen Körpers und des Chitins beschäftigt und behalte mir weitere Mittheilungen vor. —

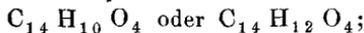
Strassburg i. E., den 30. Juli 1876.

320. C. Liebermann und Topf: Ueber Anthranol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten des Einen von uns, welche den allmählichen Abbau von Oxyanthrachinonen durch theilweise Sauerstoffentziehung bezweckten ¹⁾, sahen wir uns veranlasst, die Wirkung einer Reihe von Reductionsmitteln auf diese Gruppe von Verbindungen auf's Neue zu prüfen. Wir fanden dabei, dass Jodwasserstoffsäure (von 1,7 spec. Gew.) bei Gegenwart von weissem oder rothem Phosphor schon beim Sieden am aufsteigenden Kühler auf viele Glieder dieser Gruppe sehr energisch und eigenthümlich einwirkt.

Diese Thatsache erwies sich ürigens als nicht ganz neu, da bereits Rosenstiehl ²⁾ dieselbe Reaction in einem Einzelfalle benutzt hat. Indem er Purpuroxanthin dieser Behandlungsweise unterwarf, erhielt er bei gemässigerer Einwirkung ein wieder zu Purpuroxanthin oxydirbares Reductionsproduct von der Formel



bei energischerer aber Anthracen nebst dessen beiden Hydrüren.

Auch wir bemerkten bei unseren Versuchen, dass sich die Reaction je nach der Zeitdauer und der Menge des verwendeten Phosphors verschieden weit treiben lässt.

Um die Reaction zunächst an einem möglichst einfachen Fall zu studiren, wählten wir das Antrachinon als Ausgangspunkt. Bei ein-stündiger Einwirkung von 80 Grm. Jodwasserstoff und 6 Gr. weissen

¹⁾ Dies geschah damals durch Umwandlung von Alizarin, Purpurin u. A. in die Amide und Behandlung der Letzteren mit salpetriger Säure und Alkohol.

²⁾ Compt. rend. Ber. 79, 764.

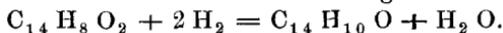
Phosphors auf 20 Grm. Anthrachinon erhielten wir reines Anthracenbihydrür, das so mit Leichtigkeit im Grossen gewonnen werden kann. Aus Alkohol wurde es in zu grossen Blättern vereinigten Tafeln vom Schmelzpunkt 108° (beob.) erhalten [gef. 93,35 pCt. C u. 6,89 pCt. H ber. 93,33 pCt. C und 6,67 pCt. H].

Die Frage, in welcher Reihenfolge hier die Sauerstoffatome des Anthrachinons entzogen und die Wasserstoffatome zugeführt worden sind, lässt sich beantworten, wenn es gelingt, Zwischenproducte zwischen dem Anthrachinon ($C_{14}H_8O_2$) und dem Bihydrür ($C_{14}H_{12}$) festzuhalten.

Dies ist uns in der That gelungen, indem wir für dieselben Anthrachinon- und Jodwasserstoffmengen nur ca. 4 Grm. Phosphor nahmen und die Reaction höchstens eine Viertelstunde andauern liessen. Die erhaltene Masse wird durch gutes Auswaschen vom Jodwasserstoff befreit und vom Rest des stets in nicht unbedeutender Menge zurückbleibenden Phosphors durch Alkohol getrennt. Aus diesem erhält man beim Erkalten gelbliche Nadeln, welche mehrmals aus demselben Mittel unkrystallisirt werden. Die Verbindung ist alsdann fast rein; um sie jedoch von den Spuren Anthrachinons und von Kohlenwasserstoffen, die durch weitergehende Reduction entstanden sind, zu trennen, wird sie in kochendem, verdünntem Alkali gelöst und schnell durch ein Faltenfilter in überschüssige Salzsäure filtrirt. Aus concentrirten Lösungen fällt die Verbindung dabei in schön citronengelben, aus verdünnteren in helleren Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

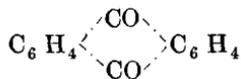
Vier übereinstimmende Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung ergaben die für die Formel $C_{14}H_{10}O$ erfordernten Werthe [gef. 86,62; 86,49; 85,99; 86,73 pCt. C und 5,30; 5,02; 5,29; 5,25 pCt. H; berechn. 86,60 pCt. C und 5,15 pCt. H].

Die Substanz entsteht nach der Gleichung:

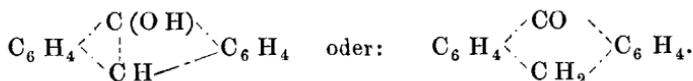


Wir haben ihr den Namen Anthranol gegeben.

Drückt man Anthrachinon durch das Schema



aus, so ergibt sich eine der folgenden als die wahrscheinlichste Formel des Anthranols:



Da wir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Monoacetylanthranol $C_{14}H_9(C_2H_3O)O$ erhielten (hellgelbe Nadeln. Schmz. $126-131^{\circ}$ gef. 81,31 und $81,65^{\circ}$ pCt. C 5,24 und 5,27 pCt.

H; berechn. 81,35 pCt. C und 5,08 pCt. H), so muss die erstere Formel die Constitution des Anthranols ausdrücken.

Anthranol giebt bei der Reduction mit Zinkstaub in der Glühhitze¹ glatt Anthracen. Bei der Oxydation mit Salpeter- oder Chromsäure in Eisessig entsteht reines Anthrachinon. Mit rauchender Salpetersäure erhält man bei guter Kühlung ein in Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt. Alkalische Flüssigkeiten lösen Anthranol in der Kälte kaum, beim Kochen stark mit gelber Farbe. Die Lösung ist wegen der leichten Oxydirbarkeit des Anthranols in alkalischen Flüssigkeiten nie ganz vollständig; beim längeren Kochen der alkalischen Lösung entfärbt sie sich aus demselben Grunde vollständig unter Abscheidung eines zum Theil aus Anthrachinon bestehenden Niederschlags. Der Schmelzpunkt des Anthranols wurde nicht constant, sondern unscharf zwischen 163—170° gefunden, dies war der Grund, dass so viele Analysen vom Anthranol ausgeführt wurden, die jedoch immer dieselben Zahlen ergaben. Wahrscheinlich zersetzt sich die Verbindung schon bei der Schmelzhitze etwas; bei höherem Erhitzen färbt sie sich zuerst grün und verkohlt dann ohne zu sublimiren.

Obwohl die Verbindung als monohydroxyliertes Anthracen erscheint, so hat sie doch mit den gleichzusammengesetzten, durch die Kalischmelze der Anthracensulfosäuren entstehenden Anthrolen, soweit Lincke's¹⁾ sehr kurze Beschreibung der Letzteren es erkennen lässt, keine Aehnlichkeit. — Dies ist übrigens sehr verständlich, da Lincke's Verbindungen die wahren Phenole des Anthracens sein müssen, das Anthranol aber durch Umwandlung der Ketongruppe entstanden ist.

Eine Anzahl Oxyanthrachinone, die wir in derselben Art wie das Anthrachinon mit Jodwasserstoff und Phosphor behandelten — die beiden Oxyanthrachinone, Chinizarin, Chryszazin und Chrysophanensäure — gaben alle in gelben Nadeln krystallisirte Reductionsprodukte die mit gelber Farbe und starker Fluorescenz in Alkali löslich sind. Letztere Lösungen oxydiren sich allmählig an der Luft. Man kann verschiedene Stadien der Reduction unterscheiden. Die Analysen, welche wir bisher erhalten haben, deuten darauf hin, dass wir es hier u. A. mit einer Klasse von Oxyanthranolen zu thun haben. Da jedoch diese Verbindungen eine eingehendere Untersuchung erfordern, als sie das Ende des Semesters augenblicklich gestattet, so unterlassen wir vorläufig die weitere Mittheilung hierüber, und behalten uns die Fortsetzung dieser Versuche vor, die gleich nach den Ferien in Angriff genommen werden sollen.

Berlin. Organisches Laborat. der Gewerbe-Akademie.

¹⁾ Journal pr. Chem. N. F. Bd. 11, 222.