

auf eine alkoholische Lösung von Tolyphenylketon direct 2 Pinakoline erhalten, welche sich wahrscheinlich aus dem zunächst entstandenen Pinakon durch die wasserentziehende Kraft des Chlorzinks gebildet haben. Allerdings fehlt bei diesem Versuch der einheitliche Ausgangspunkt, das Pinakon, doch darf den obigen Erfahrungen zufolge wohl kaum eine andere Interpretation zulässig erscheinen.

Auch in der älteren Litteratur finden sich hier und da Andeutungen, aus denen man schliessen kann, dass die sogenannte Pinakolinreaction nicht so einfach verläuft, wie bisher angenommen wurde, wenn auch nirgends ein directer Hinweis verliegt, dass zwei Verbindungen entstanden sind. Möglicher Weise hat sich bei den Reactionen in der Fettreihe das entstandene Anhydrid dadurch der Beobachtung entzogen, dass es mit der Schwefelsäure verbunden resp. in ihr gelöst blieb und in der aromatischen Reihe ist die Pinakolinreaction überhaupt noch wenig studirt worden.

Ich habe jetzt eine Reihe von Versuchen begonnen, die diese Fragen hoffentlich aufklären werden, namentlich sollen die Pinakone mit verschiedenen Seitenketten einer Prüfung unterzogen werden, da sich bei diesen etwaige Gesetzmässigkeiten am leichtesten werden constatiren lassen. Auch die Einwirkung des Chlorzinks kommt bei diesen Versuchen in Betracht, da, wie ich vorhin erörtert habe, das Desoxybenzoïn ungezwungen als Pinakolin erscheint, und dann natürlich der Einwirkung von Chlorzink auf vorher entstandenes Hydrobenzoïn seine Entstehung verdankt.

477. C. Liebermann und M. Waldstein: Emodin aus *Rhamnus frangula* Rinde.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, die Frangulinsäure, welche Faust zuerst aus der Rinde von *Rhamnus frangula* isolirt und als Anthracenderivat erkannt hat, näher mit den übrigen Isomeren des Alizarins zu vergleichen, bedienten wir uns einer Substanz, welche Herr Dr. Merck in Darmstadt zu diesem Zwecke aus einer grösseren Menge Frangularinde für uns extrahirt hatte. Zur Darstellung war die Rinde mit verdünnter Natronlauge erschöpft, die Auszüge mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit überschüssiger Natronlauge nochmals gekocht und durch Salzsäure gefällt worden. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag war mit kochendem absoluten Alkohol aufgenommen und wiederholt aus diesem Lösungsmittel krystallisirt worden. Die Methode unterscheidet sich im Ganzen nur dadurch von der, welche Faust angiebt, dass dieser vor dem Umkrystallisiren noch eine Reinigung durch das Bleisalz eintreten lässt.

Die Merck'sche Substanz, welche ein othes, unter der Lupe in kleinen Nadelchen erscheinendes, Pulver darstellte, enthielt noch geringe Mengen eines Glycosid beigemischt, wie sich durch Kochen von 5—10 Gr. der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, nach Abstumpfen des Filtrats, mittelst der Trommer'schen Probe zeigen liess. Diese Mengen waren jedoch zu gering, um die Zuckerart in Substanz darzustellen und bestimmen zu können.

Die Hauptmenge der Substanz liess sich nach vorhergehendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus Eisessig rein erhalten. Aus letzterem Mittel erschien sie in schönen orangen, seideglänzenden Nadeln, welche Essigsäure und Wasser enthalten, und unter Verlust derselben beim Trocknen auf 140° matt werden. In ihren Eigenschaften glich sie fast durchweg Faust's Frangulinsäure, nur dass neben den Nadeln nie die gleichzeitig von Faust wahrgenommenen Tafeln beobachtet wurden.

Faust stellt für die lufttrockene Frangulinsäure die Formel $C_{14}H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ auf, und giebt an, dass 1 Mol. H_2O bis 120° entweiche. Das letzte halbe Molekül sei aber erst bei 180° austreibbar. Daher gab ihm nur eine oberhalb dieser Temperatur getrocknete Probe zu den für ein Bioxyanthrachinon berechneten (70,0 pCt. C und 3,3 pCt. H) stimmende Zahlen, während die niedriger getrockneten Proben im Mittel von 5 Analysen 67,3 pCt. C und 4,0 pCt. H zeigten.

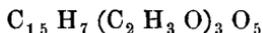
Unsere Analyse der aus der Frangularinde stammenden wie oben gereinigten Verbindung ergaben nun stets den letzteren sehr nahe Zahlen (Anal. I, II), ohne dass wir selbst durch Trocknen bis 190° , wobei die Substanz durch Sublimation einen geringen Gewichtsverlust erleidet und unansehnlich wird, ein anderes Resultat erreicht hätten (Anal. III, IV). Um jeden Wassergehalt auszuschliessen wurde unter Aufopferung einer ansehnlichen Menge Substanz die Verbindung sublimirt, das Sublimat aus absolutem Alkohol krystallisirt und bei 150° getrocknet. Wir erhielten auch hierbei dieselben Zahlen (Anal. V).

		Gefunden			Berechnet	
I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{15}H_{10}O_5$	
C. 67.0	67.4	66.7	67.2	67.1 pCt.	66.7 pCt.	
H. 4.3	3.9	3.9	4.1	3.7 „	3.7 „	

Unsere Resultate stimmen zu der Formel $C_{15}H_{10}O_5$ des Emodins, der Kohlenstoff ist jedoch um ein Geringes (0,4 pCt. im Durchschnitt) zu hoch gefunden worden.

Die Acetylverbindung unserer Substanz, wenigstens die ganz acetylrte, bildet sich sowohl mit Essigsäureanhydrid als mit Chloracetyl nur schwierig. Am besten erhitzt man mit Essigsäureanhydrid auf 180° . Zur Reinigung zieht man so lange mit verdünntem Alkali aus, als dieses noch bei einigem Stehen mit der Substanz gefärbt wird.

Man erhält dann die Substanz beim Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei c. 193° schmelzen und bei 115° getrocknet, die, der Formel



entsprechenden Zahlen gaben (Gef. 63,6 pCt. C und 4,2 pCt. H; ber. 63,9 pCt. C und 4,0 pCt. H).

Weder in ihren äusseren Eigenschaften noch in der Zusammensetzung stimmt diese Substanz mit der von Faust erhaltenen Acetylverbindung überein.¹⁾

Unterdessen hatte eine Untersuchung des durch Zinkstaub entstehenden Kohlenwasserstoffs ergeben, dass er sich nicht ganz wie Anthracen, aber genau wie das aus Emodin und Chrysophansäure erhaltene Gemisch von Anthracen und Methylantracen verhielt. Alle dort²⁾ angeführten Beobachtungen wurden auch hier gemacht, und durch Oxydation eine, wenn auch geringe Menge Anthrachinoncarbonsäure erhalten, welche das Vorhandensein von Methylantracen unzweifelhaft nachwies. Auch die Schmelzpunktsbeobachtung von Faust ($195-200^{\circ}$) stimmt gut zu Methylantracen. Da auch die vorher angeführten Analysen zur Zusammensetzung des Emodins und des Acetylemodins führen, so wurde ein genauer directer Vergleich der aus Frangularinde stammenden Verbindung mit Emodin nöthig.

Dieser hat die Identität beider Verbindungen ergeben. Die Löslichkeit und die Art der Krystallisation, die Lösungsfarbe in Alkalien sind gleich. Baryt- und Kalkwasser geben rothe Fällungen, die sich beim Kochen mit Wasser etwas mit rother Farbe auflösen. Von Alaunlösung werden beide nur wenig mit gelber Farbe aufgenommen, Ammoniak bewirkt in dieser Lösung eine rothe Fällung. Beim Eindampfen mit Salpetersäure geben beide gelbe, in Wasser mit rother Farbe lösliche Nitroverbindungen. Die aus Eisessig krystallisirten Nadeln von Emodin sowie die unserer neuen Verbindung blieben neben einander bei 100° glänzend und wurden gleichzeitig bei 140° matt. Die hochgetrockneten ganz reinen Verbindungen schmolzen gleichzeitig bei 257° . Die Acetylverbindungen schmelzen mit Berücksichtigung der früheren Angaben des Einen von uns ebenfalls fast gleich.

Wir halten daher durch unsere Versuche das Vorkommen von Emodin in der Frangularinde für erwiesen. Dadurch wird es möglich, diese bisher nur in der Rhabarberwurzel beobachtete äusserst kostbare Substanz in grösserer Menge zu erhalten. Denn obwohl auch die Faulbaumrinde nur sehr wenig, nach Herrn Mercks gefälligen Angaben 0,2 pCt., Emodin enthält, so lässt es sich hier doch auf bequeme Weise und aus billigem Material extrahiren.

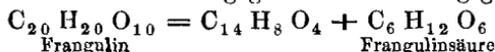
¹⁾ Uebrigens hat Faust versäumt, seine Acetylverbindungen durch Ausziehen mit Alkali zu reinigen, was durchaus nothwendig ist.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 972.

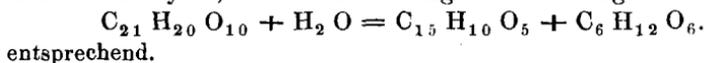
Was nun Faust's Frangulinsäure anbetrifft, so ist sie wahrscheinlich namentlich nach ihrer Acetylverbindung zu urtheilen, eine von der unseren wirklich verschiedene Substanz. Vielleicht ist sie nicht ein Bioxy- sondern ein Bioxymethyl-Anthrachinon und eine niedere Oxydationsstufe unseres Emodins. Es können möglicherweise wie beim Krapp Alizarin und Purpurin, so hier Frangulinsäure und Emodin gemeinsam vorkommen und sich gegenseitig vertreten. Wir werden deshalb in den Mutterlaugen unserer Substanz noch weiter nach Frangulinsäure suchen. Bisher fanden wir in den Eisessig-Mutterlaugen kleine Mengen eines harzigen, in alkoholischer Lösung fluorescirenden, einen charakteristischen Absorptionstreifen zeigenden Körpers, der auch unserer Rohsubstanz ihren eigenthümlichen Geruch verleiht.

Die für unsere Versuche benutzte Rinde war schon ziemlich alt, eine beim Lagern vorangegangene allmälige Oxydation einer weniger sauerstoffhaltigen Verbindung wäre nicht undenkbar. Wir werden deshalb noch andere Faulbaumrinden untersuchen.

Auch das ursprüngliche Glycosid der Rinde des Frangulins fordert eine neue Untersuchung. Die Formel, welche Faust¹⁾ dafür aufstellt, ist falsch, wie aus der von ihm gegebenen Zersetzungsgleichung:



hervorgeht, da die Spaltung offenbar nicht ohne Wasserzutritt erfolgt. Wahrscheinlich ist sie $\text{C}_{21} \text{H}_{20} \text{O}_{10}$ (Ber. 58,3 pCt. C, 4,6 pCt. H; Gef. Casselmann [Ann. 104, 77] 57,2 pCt. C, 4,9 pCt. H im Mittel mehrerer Analysen, und die Zersetzung der Gleichung:



Berlin, Org. Laborat. d. Gewerbeakademie.

478. C. Liebermann: Zur Constitution des Oxythymoichinons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer früheren Arbeit habe ich nachgewiesen, dass die beiden Sauerstoffatome des Naphtochinons die α -Stellung einnehmen. Dadurch

ist auch für das Oxynaphtochinon die Stellung $\text{C}_{10} \text{H}_5$ $\left. \begin{array}{l} \text{O } \alpha \\ \text{O } \alpha \\ \text{OH } \beta \end{array} \right\}$ bekannt.

Denn da diese Verbindung, wie aus ihrer Oxydation zu Phtalsäure geschlossen werden muss, alle Substituenten in einem Benzolkern enthält, so bleibt nach Besetzung der zwei nur vorhandenen α -Stellungen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 165. 231.