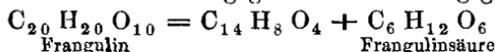


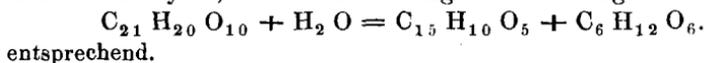
Was nun Faust's Frangulinsäure anbetrifft, so ist sie wahrscheinlich namentlich nach ihrer Acetylverbindung zu urtheilen, eine von der unseren wirklich verschiedene Substanz. Vielleicht ist sie nicht ein Bioxy- sondern ein Bioxymethyl-Anthrachinon und eine niedere Oxydationsstufe unseres Emodins. Es 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.)

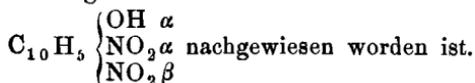
In einer früheren Arbeit habe ich nachgewiesen, dass die beiden Sauerstoffatome des Naphtochinons die α -Stellung einnehmen. Dadurch

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

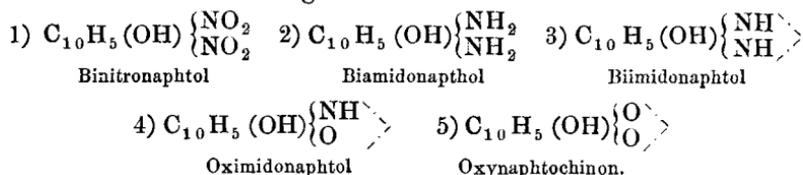
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 165. 231.

durch die Chinongruppe für das Hydroxyl nur die β -Stellung übrig. Dies stimmt auch mit der Darstellung des Oxynaphtochinons aus Binitronaphtol (durch Biamidonaphtol etc.), indem für dieses die Stellung der drei in einem Kern befindlichen Substituenten als

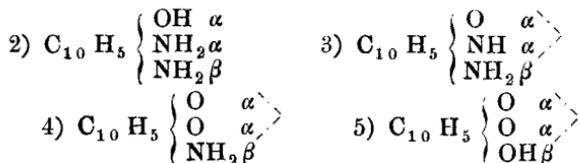


Da in dem letztgenannten Ausgangsprodukt, welches durch glatte Austausche das Oxynaphtochinon liefert, ein OH und ein NO_2 die beiden α -Stellungen einnehmen, so ergibt sich, dass durch Austausch dieser beiden Gruppen die Chinongruppe des Endprodukts zu Stande gekommen sein muss. Dieser Fall ist übrigens ganz analog der Bildung von Naphtochinon selbst aus Mononitronaphtol durch Amidonaphtol.

Graebe und Ludwig¹⁾, welche eine Untersuchung der Zwischenprodukte vom Binitronaphtol zum Oxynaphtochinon veröffentlicht haben, fasten die Reaktionen insofern etwas anders auf, als sie die Chinongruppe durch Austausche der Nitrogruppen entstanden annahmen, wie aus ihren Formeln hervorgeht:



Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte damals nicht in Zweifel gezogen werden, weil es an einschlägigem Material für Stellungs-Betrachtungen fehlte. Will man, was mir nach dem Erörterten nöthig scheint, diese heut mit zu Grunde legen, so ergeben sich folgende Formeln derselben Verbindungen:



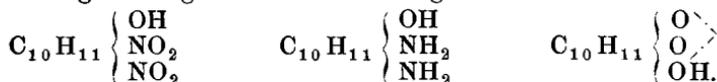
welche mit den von Graebe und Ludwig beobachteten Thatsachen fast gleich gut stimmen. Nur die Verbindung 4) hat, indem sie sich in concentrirtem Kali in der Kälte löst und mit Säuren keine Verbindungen einzugehen scheint (conc. Schwefelsäure wandelt sie übrigens schon in der Kälte, Salzsäure beim Erwärmen in Oxynaphtochinon um) anscheinend mehr den ihr nach der Graebe-Ludwig'schen als nach meiner Formel zukommenden Charakter. Die Abweichung von dem meiner Formel nach zu erwartenden Verhalten ist jedoch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 154, 318.

vorläufig nicht so gross, dass sie nicht zu deuten wäre, und die Akten über diese Verbindung sind noch nicht geschlossen.

Ich würde diese Auffassungsweise der angeführten Verbindungen ohne Beibringen neuer Thatsachen vor der Hand hier nicht zur Sprache gebracht haben, wäre ich nicht der Ansicht, dass eine gleiche Auffassungsweise wie die in der Naphtalinreihe durch eigene Arbeiten mir aufgezwungene sich für die Umwandlung des Oxythymochinons aus Binitrothymol geltend machen lässt, und hätte nicht Ladenburg in seiner Broschüre über „die Theorie der aromatischen Verbindungen“ auf eine abweichende Anschauung dieses Vorgangs den Beweis begründet, dass je zwei Wasserstoffatome des Benzols den übrigen vier gegenüber gleichwerthig seien. Dieser Beweis wird, sobald eine andere als die ihm zu Grunde liegende Anschauung auch nur mit gleichem Recht aufgestellt werden kann, ganz unsicher.

Nach meiner Ansicht ist, da Binitrothymol durch Biamidothymol und dann durch allerdings noch unbekanntes Zwischenstufen in Oxythymochinon übergeht, der Fall ganz dem Uebergang von Binitronaphtol in Oxynaphtochinon entsprechend und deshalb wenigstens bis zur Führung des Gegenbeweises durch folgende Formeln ausdrückbar:



Die Chinongruppe wäre nach mir auch hier durch successive Austausch einer OH- und einer NO₂-Gruppe des Ausgangsprodukts entstanden.

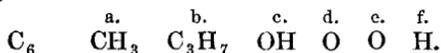
Ladenburg stützt seinen Beweis von der Gleichwerthigkeit zweier Wasserstoffatome des Benzols den vier anderen gegenüber darauf, dass aus Thymol auf zwei verschiedenen Wegen, nämlich durch Thymochinon Bromthymochinon einer- und durch Binitrothymol, Biamidothymol andererseits dasselbe Oxythymochinon entsteht. Heissen, so argumentirt er, die sechs Wasserstoffatome des Benzols a, b, c, d, e, f und befinden sich die CH₃-, C₃H₇-, OH-Gruppen des Thymols in resp. a, b und c, so kann der bei der Oxydation von Thymol zu Thymochinon für H eintretende Sauerstoff nur noch eins der in d, e oder f befindlichen Wasserstoffatome ersetzen. Nimmt man an, dieser Sauerstoff trete beliebig in d ein, so bleibt für den Uebergang von Thymochinon in Bromthymochinon nur noch H in e oder f zum Austausch gegen Brom übrig. Tritt Letzteres beliebig nach e, und wird es hier später durch Hydroxyl vertauscht, so ergeben sich für diese Verbindungen die folgenden Ausdrücke:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	
1) C ₆	CH ₃	C ₃ H ₇	OH	H	H	H	Thymol
2) C ₆	CH ₃	C ₃ H ₇	O	O	H	H	Thymochinon
3) C ₆	CH ₃	C ₃ H ₇	O	O	Br	H	Bromthymochinon
4) C ₆	CH ₃	C ₃ H ₇	O	O	OH	H	Oxythymochinon.

Bei der Bildung von Binitrothymol aus Thymol andererseits bleiben für den Eintritt der beiden Nitrogruppen nur die Stellungen d, e oder f. Werden beliebig d und e besetzt, so folgt für Binitrothymol:

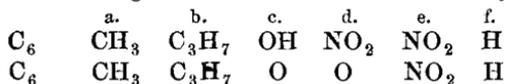


Indem Ladenburg nun annimmt, dass bei der weiteren Umwandlung dieser Verbindung die beiden Nitrogruppen zur Chinongruppe werden, gelangt er zu folgender Constitution für das hier entstehende Oxythymochinon:



Verglichen mit dem aus Bromthymochinon entstandenen in 4) würde also das letztere Oxythymochinon eine Vertauschung der Substituenten in c und e zeigen und wenn die aus beiden Reaktionen entstandenen Oxythymochinone identisch sind, so sind die Stellungen c und e allerdings unter sich und dem ganzen übrigen Complex gegenüber gleichwerthig.

Ich will hier nicht untersuchen, ob bei der geringen Kenntniss der einschlägigen Thymolderivate die Identität der beiden Oxythymochinone soweit gesichert ist, wie es die Grundlage eines solchen Beweises erfordert. Denn wenn meine oben auseinandergesetzte Anschauung, dass nicht die beiden Nitro-, sondern eine OH- und eine Nitrogruppe des Binitrothymols die Chinongruppe je liefern, richtig ist, so liegt hier überhaupt das Material zu der beabsichtigten Beweisführung nicht vor. Es geht nämlich dann das Binitrothymol



in das Thymochinon 4) über, welches mit dem aus Bromthymochinon deshalb identisch sein muss, weil die Besetzung aller Stellen genau gleich ist.

Es kam mir hier namentlich darauf an, einen meiner Ansicht nach gewagten Beweis als solchen zu kennzeichnen, seine schärfere Begründung zu veranlassen oder ihn aus der Literatur zu beseitigen. Ich gebe deshalb gern zu, dass die eingangs von mir über die Naphtalinderivate gezogenen Schlüsse noch insofern angreifbar sind, als sie mit der Naphtalinhypothese zusammenhängen.

Uebrigens wird sich vielleicht der directe experimentelle Beweis liefern lassen, ob die Hydroxyl- und eine Nitrogruppe des Binitrothymols es sind, welche sich zur Chinongruppe umbilden. Wenn es gelingt, ein mit dem Binitrothymol in Zusammenhang stehendes Mononitrothymol darzustellen, welches durch Amidothymol Thymochinon liefert, so ist meine Behauptung bewiesen.

Herr Dr. Benzinger ist in meinem Laboratorium mit der Aufsuchung dieser Reaktionen beschäftigt.

Berlin, Org.-Laborat. d. Gewerbe-Akademie.