

Eine Verbindung ähnlicher Constitution ist das von Topf und dem Einen von uns durch Reduction des Antrachinons dargestellte Anthranol, welches dem Chrysarobin auch in sofern analog ist, als es gleichfalls reducirende Eigenschaften besitzt. Behandelt man ähnlich Rhabarberchrysohansäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so erhält man krystallisirbare Reductionsprodukte, welche mit dem Chrysarobin viel Aehnlichkeit besitzen, z. B. in Kali sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen und in dieser Lösung unter Absorption des Luftsauerstoffs in Chrysohansäure zurückgehen. Die schwierige Zugänglichkeit der Chrysohansäure sowie die bei der Reduction stattfindende gleichzeitige Bildung mehrerer, schwer trennbaren Verbindungen hat bisher die Versuche in dieser Richtung nicht zum Abschluss kommen lassen, doch sollen dieselben jetzt, wo sich Chrysohansäure aus Chrysarobin leicht in grösserer Menge beschaffen lässt, wieder aufgenommen werden.

Oben wurde schon auf die geringe Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dass die Chrysohansäure die therapeutischen Eigenschaften des Goapulvers bei parasitischen Hautleiden bedingen sollte. Viel verständlicher würde dies für das Chrysarobin sein in Folge seiner chemischen Natur und der daraus entspringenden Fähigkeit, in geeigneter Form auf die Haut gebracht den Luftsauerstoff abzuhalten und ihn den seiner bedürftigen Parasiten zu entziehen. Zur Aufklärung der in Rede stehenden Wirkungen müssten getrennte Versuche mit Chrysohansäure und Chrysarobin angestellt werden, ein etwaiges positives Resultat mit letzterer Substanz würde zu Versuchen mit andern den Luftsauerstoff absorbirenden Mitteln auffordern. Doch müssen wir die Entscheidung dieser Fragen den Therapeuten überlassen.

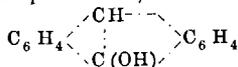
Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

#### 420. C. Liebermann: Ueber die Synthese von Anthrarufin und Chrysoazin vom Anthracen aus.

(Eingegangen am 17. August.)

Die Kenntniss der wahren Phenole des Anthracens ist sehr dürftig und beschränkt sich bisher eigentlich<sup>1)</sup> auf die beiden von Lincke durch Verschmelzen zweier isomeren Anthracenmonosulfosäuren mit Kali erhaltenen Anthrole, welche indess auch nur ungenügend be-

<sup>1)</sup> Das Anthranol von Topf und mir, dessen Constitution wir als



nachgewiesen haben, gehört, da sein Hydroxyl sich nicht in den aromatischen Kernen des Anthracens befindet, einer besonderen Klasse von Verbindungen, den Anthranolen, an. Zu dieser ist nach meinen neueren Erfahrungen auch das von Giesel und

geschrieben sind. Eine Revision und Erweiterung dieser Arbeit schien mir sehr wünschenswerth, von Ersterer habe ich nur deshalb vorläufig Abstand genommen, weil beim Arbeiten unter ähnlichen wie den von Lincke angegebenen Bedingungen sich sofort Disulfosäuren ergaben, welche das Interesse in Anspruch nahmen.

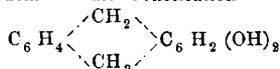
Je nach den angewandten Temperatur- und Mengenverhältnissen von Anthracen und Schwefelsäure erhält man namentlich eine oder gleichzeitig zwei Disulfosäuren, die dann durch die stufenweise erfolgende Abscheidung ihrer Bleisalze getrennt werden können.

Beide Sulfosäuren geben eine Reihe hübsch krystallisirter Salze und rechtfertigen keineswegs das Misstrauen, welches man bislang in diese Verbindungen gesetzt hat und welches ihre weitere Erforschung aufgehalten zu haben scheint.

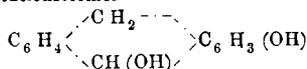
Durch Verschmelzen der Sulfosäuren mit Kali erhält man die Dioxyanthracene.

Es schien mir nun von grosser Wichtigkeit, eine Methode aufzufinden, durch welche allgemein die noch so wenig bekannten Oxyanthracene in die in grosser Zahl und bezüglich ihrer Constitution gut erforschten Oxyanthrachinone übergeführt werden könnten, da sich hieraus mannigfache Constitutionsaufklärungen erwarten lassen. Eine derartige Ueberführung gelingt jedoch bei den Oxyanthracenen selbst, welche ihre Phenolnatur durch grosse, von Verharzung begleitete, Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel dokumentiren, nicht. Dagegen glückt der Versuch sehr leicht und quantitativ unter Anwendung ihrer Acetylverbindungen. Diese gehen bei der Oxydation

mir durch Reduction des Chinizarins mit HJ und P gewonnene Anthracenhydrürhydrochinon  $C_{14}H_{12}O_2$ , dem wir die Constitution



zuschrieben, zu rechnen. Ich habe nämlich festgestellt, dass die bei der Oxydation desselben entstehende Verbindung  $C_{14}H_8O_3$  (diese Ber. X, 611) Erythrooxyanthrachinon ist. Danach kann das Anthracenhydrürhydrochinon nicht mehr die obige, sondern muss die Constitutionsformel



besitzen, da nur eine Verbindung von dieser, nicht aber von der ersteren Constitution durch Oxydation Monooxyanthrachinon liefern kann. Bei der Reduction des Chinizarins werden daher nicht, wie früher angenommen, die beiden Ketonsauerstoffe, sondern nur einer und ein Hydroxylsauerstoff entzogen. Mit dieser Auffassung der Verbindung, welche sonach als Oxyhydroanthranol bezeichnet werden könnte, stimmen auch ihre Eigenschaften meist besser als mit der früheren überein. So erklärt es sich, warum in den früher beschriebenen Derivaten, der Kalium-, Acetyl- und Aethylamidverbindung, immer nur ein Hydroxyl ersetzt wurde. Dagegen ist das Bleisalz zweibasisch. Neuerdings habe ich noch das in hübschen, gelben Nadelchen krystallisirende Bariumsalz analysirt, und es auf die Formel  $(C_{14}H_{11}O_2)_2 Ba$  stimmend gefunden (gef. 24.28 pCt., ber. 24.51 pCt. Ba), die ebenfalls nur ein Hydroxyl anzeigt.

mit Chromsäure in Eisessig sofort glatt in die acetylierten Oxyanthracinone über.

Die eine der erwähnten Anthracendisulfosäuren führt nun durch eine Reihe glatter Umwandlungen, die in der folgenden Abhandlung näher erörtert sind, zu dem von Schunck und Römer<sup>1)</sup> ganz kürzlich als Anthrarufin beschriebenen Dioxyanthrachinon, welches dieselben, als eins der Condensationsprodukte der Oxybenzoësäure aber in so geringer Menge (2 pCt. der angewendeten Oxybenzoësäure) erhielten, dass sie dessen weitere Verfolgung aufgeben mussten. Die am Schluss ihrer Abhandlung ausgesprochene Hoffnung, dass man dem Anthrarufin einmal auf anderem Wege in reichlicherer Menge begegnen möchte, ist hierdurch bereits in Erfüllung gegangen, und die neue Darstellungsweise bestätigt wieder, dass die Condensationsverbindungen der Oxybenzoësäuren wahre Anthracenderivate sind.

Die isomere Anthracendisulfosäure führt durch eine vollkommen parallele Reihe von Umwandlungen zu einem ebenfalls bisher nur wenig bekannten Dioxyanthrachinon, dem von Giesel und mir aus der Chrysaminsäure isolirten Chrysazin. Ich habe die ganze Reihe der dahin führenden Verbindungen, die sich durch ihre grosse Schönheit auszeichnen, präparativ dargestellt, verschiebe aber die ausführliche Darstellung bis das analytische Material, dessen Bearbeitung ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. H. Jäger bereits in Angriff genommen habe, vollständig gesammelt vorliegt. Mit dem Chrysazin habe ich bei direktem Vergleich die sämtlichen Eigenschaften (Farbe der kalischen Lösung, Verhalten gegen Soda, Baryt- und Kalksalze, Schmelzpunkt, Farbe und spektroskopisches Bild der Lösung in Schwefelsäure, Schmelzpunkt und Sublimation der Acetylverbindung, Verhalten in der Kalischmelze u. A.) übereinstimmend gefunden. Die Acetylverbindung allein zeigte insofern einen kleinen Unterschied, als die Substanz aus Anthracendisulfosäure nur in gelben Nadeln, die aus Chrysazin (aus Chrysaminsäure) zwar in Nadeln, aber auch in benzoëartigen, gelben Blättchen, wie früher von Giesel und mir angegeben, erhalten werden konnte. Ich wage aber, auf diesen kleinen Unterschied allein, der um so weniger auffällt, als Chrysazin selbst sowohl in Nadeln wie in Blättchen erhalten werden kann, nicht die Behauptung einer Isomerie zu begründen.

In die zum Chrysazin führende Sulfosäure verwandelt sich nur etwa  $\frac{1}{10}$  in die zum Anthrarufin gehörende  $\frac{1}{4}$  —  $\frac{1}{2}$  des angewandten Anthracens; welchen Oxyanthracinonen die in den Mutterlaugen bleibenden Sulfosäuren entsprechen, habe ich bisher noch nicht untersucht. Man könnte schliessen, dass die zum Alizarin gehörende Disulfosäure darin enthalten sei, weil Caro Graebe und ich früher

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1176.

auf einem ähnlichen, aber doch etwas verschiedenem Wege (durch Oxydation der Anthracensulfosäure und Verschmelzen ihres Oxydationsprodukts mit Kali) Alizarin erhielten. Indess scheint mir dieser Schluss nicht ganz gerechtfertigt; vielmehr ist es mir wahrscheinlich, dass wir damals wesentlich Anthracenmonosulfosäuren unter Händen hatten, welche zuerst in Anthrachinonmonosulfosäuren und beim Schmelzen mit Kali in Alizarin übergingen.

Da das aus Anthracensulfosäure dargestellte Alizarin damals nicht analysirt worden war, lag aber immerhin die Möglichkeit vor, dass es mit den, in der Kalischmelze des Anthrarufins und des Chryszazins sich bildenden, dem Alizarin sehr ähnlichen, Oxydationsprodukten (Oxyanthrarufin, Oxychryszazin) verwechselt worden sei. An einer noch von jenen ersten Versuchen herrührenden Probe habe ich jedoch durch entscheidende Reactionen festgestellt, dass der damals gewonnene Farbstoff wirklich Alizarin war.

Von den Sulfosäuren aus verläuft die Reihe der zu den Oxyanthrachinonen führenden Umwandlungsprocesse fast quantitativ. Es wird daher auf diesem Wege voraussichtlich noch eine reiche Ausbeute aufschlussbringender Verbindungen erhalten werden können, deren Bearbeitung ich mir noch vorbehalten möchte.

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

#### 421. C. Liebermann u. K. Bosck: Ueber Anthracendisulfosäure und deren Umwandlung in Anthrarufin.

(Eingegangen am 17. August.)

Lincke<sup>1)</sup> schreibt vor zur Gewinnung der Anthracenmonosulfosäuren 1 Th. Anthracen mit 3 Th. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade so lange zu erwärmen, bis eine Probe mit schwach brauner Farbe und fast vollständig von Wasser gelöst wird. Obwohl hierbei die Zeit und die Wärme des Wasserbades noch eine bedeutende Rolle spielen, so ist es uns doch niemals gelungen, unter diesen Umständen reine Monosulfosäure zu isoliren. Im Gegentheil erhielten wir meist nicht allein vorwiegend, sondern leicht ausschliesslich Anthracendisulfosäuren in den gebildeten schwer löslichen Bleisalzen. Die Schwefelsäuremenge ist daher wohl von Lincke zu gross angegeben, da mit geringeren Mengen Schwefelsäure früher auch Graebe und Liebermann<sup>2)</sup> die Bildung von Monosulfosäure beobachteten.

Für die Darstellung der nachstehend beschriebenen Disulfosäure wurde meist so verfahren, dass 100 g Anthracen mit dem

<sup>1)</sup> Journ. pr. Ch. [2] 11, 222.

<sup>2)</sup> Diese Berichte I, 187.