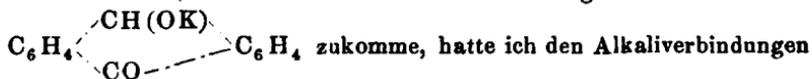


Es schien mir wahrscheinlich, dass die erwähnten Fettsäuren auch bei Einwirkung von Alkalien in höherer Temperatur entstehen müssten. Nach Gräbe (Ann. Chem. Pharm. 138) liefert Chinasäure bei der Kalischmelze eine geringe Menge Protocatechusäure; nach andern Produkten wurde von ihm nicht gesucht. Als ich nun den Versuch wiederholte, fand ich eine beträchtliche Menge Essigsäure, etwas Ameisen- und Protocatechusäure, aber keine Propionsäure vor.

94. C. Liebermann: Ueber die Alkyloxanthranole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Im vorigen Jahre habe ich in einer Abhandlung über „Reduktionsversuche am Anthrachinon“¹⁾ als Aethyloxanthranol und Amyloxanthranol zwei Verbindungen beschrieben, welche aus der Einwirkung der entsprechenden Alkyljodüre auf die Alkaliverbindung des mit Natronlauge und Zinkstaub reducirten Anthrachinons entstehen. In der Annahme, dass letzterer Alkaliverbindung die Constitution



die allgemeine Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH(OR)} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ zugeschrieben, in

welcher das Alkyl an den Sauerstoff gebunden erscheint. Die von mir gleichzeitig nachgewiesene Eigenthümlichkeit dieser Verbindungen, bei der Behandlung mit Jodwasserstoff glatt in Alkylanthracenhydrüre der Constitution



überzugehen, forderte zu einer Erklärung auf, warum die vorher an Sauerstoff gebundenen Alkyle nicht gleichzeitig mit diesem entzogen werden, sondern sich nachher in Verbindung mit dem Kohlenstoff des Anthracens befinden. Den Grund dieses Verhaltens hatte ich darin zu finden geglaubt, dass die mittleren Kohlenstoffe des Anthracens, an welchen diese Umwandlungen vor sich gehen, zu einander in der Orthostellung stehen, und in Folge derselben zu innerer Condensation neigen²⁾. Wegen des hervorragenden Interesses, welches ein solches Verhalten beansprucht, habe ich die damals durch die Ferien unterbrochene Arbeit in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Chemikern (s. d. folgd. Abhdlg.) fortgesetzt und namentlich der Verallgemeinerung wegen auf einige weitere Homologe

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1596.

²⁾ Bezüglich der Details siehe die citirte Abhandlung.

ausgedehnt. Es ist dadurch ein beträchtliches Material gesammelt worden, welches jetzt die Verhältnisse besser zu übersehen gestattet und zu einigen Modifikationen der früheren Anschauungen führt.

Die hauptsächlichste Aenderung, welche meine Ansicht über die Constitution der Alkyloxanthranole im weiteren Verlaufe der Untersuchung erfahren haben, besteht darin, dass das Alkyl schon in den Alkyloxanthranolen selbst nicht an Sauerstoff sondern an den Kohlenstoff der mittleren Kohlenstoffgruppe des Anthracens gebunden angenommen werden muss. Diese Anschauung basirt auf einer neuen und glatten Bildungsweise der Alkyloxanthranole von den Alkylanthracenbihydriren aus. Früher hatten mir diese Verbindungen bei der unter den gewöhnlichen Bedingungen ausgeführten Oxydation mit Chromsäure ausschliesslich Anthrachinon geliefert. Als ich aber jetzt eine Mässigung der Reaction dadurch herbeiführte, dass ich die in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffe ganz in der Kälte mit überschüssiger Chromsäure zusammenstellte, war nach einigen Stunden die Bildung der Alkyloxanthranole ganz glatt erfolgt. Der Versuch verlief in ganz gleicher Weise an der Aethyl-, Amyl- und Butylverbindung und die Reaction ist daher allgemein. Wollte man hiernach

wie früher die Alkylanthrahydrüre als C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{CHR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ C_6H_4 , die

Alkyloxanthranole aber als C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{CH(OR)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ C_6H_4 formuliren, so

fände nicht allein die erstangenommene und früher erklärte Uebertragung des Alkyls vom Sauerstoff an den Kohlenstoff, sondern bei der letzterwähnten Reaction auch umgekehrt wieder der viel unwahrscheinlichere Uebergang des Radikals vom Kohlenstoff an den Sauerstoff statt.

Nimmt man nun in den Alkyloxanthranolen das Radical an dem Kohlenstoff an, so wird die allgemeine Formel dieser Verbindungen

C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{CR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \\ \text{CO} \end{array}$ C_6H_4 und sie gehören dann in eine Reihe mit dem

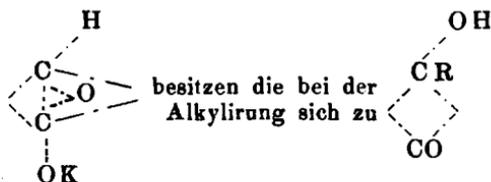
Phenyloxanthranol, welches Baeyer¹⁾ kürzlich von den Phtaleinen aus dargestellt und in ausführlicher Durcharbeitung als einen Abkömmling des Anthrachinons zu erweisen sich bemüht hat. Mit dem Phenyloxanthranol zeigen nun meine Alkyloxanthranole sowohl die grösste Aehnlichkeit und Gemeinsamkeit der Eigenschaften, als sich diese auch auf die beiderseitigen Derivate z. B. die Anthrahydrüre

¹⁾ Liebig's Annalen Bd. 202, S. 86.

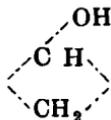
erstrecken. Wesentlich bestärkt wurde ich in meiner veränderten Auffassung auch dadurch, dass Herr Baeyer bei einer freundlichst vorgenommenen Durchsicht meiner Präparate sich auch wegen der Analogie der äusseren Eigenschaften der Verbindungen für die Zusammengehörigkeit mit dem Phenyloxanthranol aussprach.

Nachdem nun Baeyer von der Phtalsäure aus auf einem längeren Wege zu einem Gliede dieser Verbindungsklasse synthetisch gelangt ist, erscheint es als eine erfreuliche Ergänzung, dass mir die Vervollständigung dieser Klasse durch zahlreiche Homologe, und zwar in leichtester Weise und in beliebigem Maassstabe vom Anthrachinon aus gelungen ist. Zudem gestattet die letztere Methode die nach der ersteren nicht sehr wahrscheinliche Einführung der Fettalkyle.

Trotz dieses Fortschritts in der Erkenntniss der Alkyloxanthranole bleiben noch manche Fragen bezüglich der Bildung und Constitution dieser Verbindungen offen. So ist es schwer zu erklären, warum bei der Einwirkung von Alkyljodür auf Anthrahydrochinonnatrium das Radikal an den Kohlenstoff und nicht an den Sauerstoff tritt, wo wir doch das Kalium aller Wahrscheinlichkeit nach erwarten sollten, und obwohl wir sehen, dass dabei das Alkyl an die Stelle des Kaliums tritt, denn nach dessen Eintritt hört die Alkalilöslichkeit der Verbindung auf. Im Hinblick hierauf möchte ich hier deutlich hervorheben, dass wir die Constitution der Alkaliverbindung des Anthrahydrochinons jedenfalls noch nicht genügend kennen. Möglicherweise könnte die Mittelgruppe desselben die labile Constitution.



verschöbe. Dann wäre die Säurenatur der ersteren Verbindung gegen über der alkylirten erklärbar. Aber auch so bleibt bei der jetzigen Auffassung der Alkyloxanthranole (und demnach auch bei Baeyer's Phenyloxanthranol) der gewichtige Zweifel, warum bei dieser Constitution die Oxanthranole nicht eine, wenn auch schwächere Fähigkeit, sich in Alkali zu lösen, zeigen, da doch die selbst um einen Sauerstoff ärmeren Anthranole



in Alkali löslich sind.

Aus allen diesen Erwägungen hätte ich die Mittheilung meiner neueren Resultate noch gern auf einige Zeit verschoben, wenn ich

nicht aus der Mittheilung des Herrn v. Perger¹⁾ ersehen hätte, dass auch von anderer Seite an der Reduktion des Anthrachinons und seiner Derivate gearbeitet wird und ich mir das Recht zu dieser sehr umfangreichen und daher noch längere Zeit beanspruchenden Arbeit wahren möchte.

95. C. Liebermann und L. Landshoff: Ueber die Abkömmlinge des Aethyl- Amyl- und Methyloxanthranols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Um mit reichlicherem Material arbeiten zu können, haben wir uns zunächst bemüht, die Darstellungsmethode der Alkyloxanthranole zu vereinfachen. Im Allgemeinen fanden wir, dass sich die billigeren Bromalkyle an Stelle der Jodalkyle anwenden lassen. Bei der Darstellung des Methy-, Aethyl- und Butyloxanthranols empfiehlt sich im Uebrigen die Beibehaltung des früher angegebenen Verfahrens des Arbeitens in Selterflaschen, welche zwar etwas umständlich ist, aber sehr gute Ausbeute liefert. Beim Amyloxanthronol kommt man am schnellsten dadurch zum Ziel, dass man in einem geräumigen Kolben 120 g mit Alkohol schwach durchfeuchtetes Antrachinon mit 180 g Stangenkali, 250 g Zinkstaub, 5 L Wasser und 100 g Amylbromid etwa 12 Stunden lang am aufsteigenden Kühler kocht. Die Flüssigkeit bleibt hierbei meist noch stark roth gefärbt. Ohne dies weiter zu beachten, kocht man das überschüssige Bromamyl weg, entfärbt die Flüssigkeit durch Schütteln mit Luft, filtrirt und erschöpft den Niederschlag mit möglichst wenig lauem Alkohol. Es geht so alles gebildete Amyloxanthranol, etwa 60 pCt. vom Gewicht des angewandten Anthrachinons, in Lösung. Der Rest des Anthrachinons bleibt unangegriffen mit dem Zinkstaub zurück und kann entweder sogleich zu einer neuen Operation dienen, oder leicht wieder auf Anthrachinon verarbeitet werden. Die concentrirte alkoholische Lösung des Amyloxanthranols wird durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt, das zuerst meist ölig sich abscheidende Amyloxanthranol erstarrt bald. Nach dem Absaugen und Trocknen löst man es in wenig Benzol, versetzt mit Petroleumäther und lässt krystallisiren. Man kann so in einigen Tagen leicht mehrere 100 g Amyloxanthronol²⁾ darstellen. Dieselbe Reinigung empfiehlt sich auch für das Aethylloxanthranol.

¹⁾ Journal pr. Ch. N. F. 23, 137.

²⁾ In den Angaben über die Krystallform dieser Verbindung (diese Berichte XIII, 1599) befindet sich ein Druckfehler. Es muss daselbst, Zeile 10 v. o. heissen; a : b : c = 1.5985 : 1 : ? statt a : b : c = 1.5986 : 1 : 2.