

auf die rothe Wasserstofflinie  $H_{\alpha}$  und die Reduktionsconstante A der Cauchy'schen Dispersionsformel:

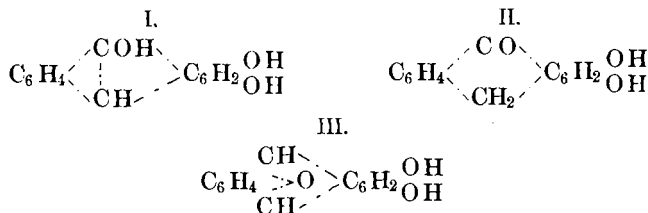
	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
	$H_{\alpha}$	A	$H_{\alpha}$	A
Einfach gebundener Kohlenstoff . . . C	5.0	4.86	2.48	2.43
Wasserstoff . . . . . H	1.3	1.29	1.04	1.02
Einfach gebundener Sauerstoff . . . O'	2.8	2.71	1.58	1.56
Doppelt gebundener Sauerstoff . . . O''	3.4	3.29	2.34	2.29
Chlor . . . . . Cl	9.8	9.53	6.02	5.89
Erhöhung für je eine doppelte Kohlenstoffbindung . . . . .	2.4	2.00	1.78	1.59

## 202. H. Roemer und M. Schwarzer: Ueber Desoxyisoanthraflavinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von H. Roemer.]

(Eingegangen am 28. April.)

Unter dem Namen »Desoxyalizarin« hat der Eine<sup>1)</sup> von uns ein Reduktionsprodukt des Alizarins beschrieben, welches nach der Formel  $C_{14}H_{10}O_3$  zusammengesetzt ist. Es wurde nachgewiesen, dass die Reduktion nicht in den Hydroxylgruppen, sondern in der Ketongruppe vor sich geht, und dass dem Desoxyalizarin von den drei möglichen Constitutionsformeln:



die mit I. bezeichnete zukommt.

Es schien uns nun von Interesse ein Isomeres des Alizarins derselben Behandlung zu unterwerfen, um zu sehen ob ein Reduktionsprodukt von derselben Zusammensetzung und Constitution entsteht, oder ob durch die verschiedene Stellung der beiden Hydroxylgruppen

<sup>1)</sup> H. Roemer, diese Berichte XIV, 1259.

(durch welche allein sich ja die Isomeren des Alizarins von diesem unterscheiden) die Bildung eines anders zusammengesetzten oder constituirten Reduktionsproduktes bedingt wird. Wir wählten dazu ein Bioxyanthrachinon, welches von E. Schunck und dem Einen von uns aufgefunden und Isoantraflavinsäure<sup>1)</sup> genannt worden ist. Sie bildet sich beim Erhitzen der  $\beta$ -Anthrachinonbisulfosäure mit Natron- oder Kalilauge und geht bei stärkerer Einwirkung dieser Agentien in das technisch im grossen Maassstabe dargestellte Isopurpurin über.

Durch Vermittlung des Hrn. Dr. Goldschmidt und die Liberalität der HHrn. Gebrüder Neuhaus (Alizarinfabrik, Elberfeld) gelangten wir in den Besitz bedeutender Mengen von  $\beta$ -anthrachinonbisulfosaurem Natron und sind dafür den genannten Herren zu vielem Dank verpflichtet. Die Darstellung der Isoantraflavinsäure geschah auf die gewöhnliche Weise durch Verschmelzen mit Kalilauge unter Druck, wobei die Concentration und die Temperatur so gehalten werden muss, dass sich möglichst wenig Isopurpurin bildet und die Lösung der Schmelze eine rothe Farbe, mit einem Stich ins Violette besitzt. Salzsäure fällt daraus einen gelbbraunen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser mit überschüssigem Kalkwasser gekocht wird. Das Isopurpurin bildet einen violetten unlöslichen Kalklack, etwa vorhandene Anthraflavinsäure, die von einer Beimengung von  $\alpha$ -Anthrachinonbisulfosäure zur  $\beta$ -Anthrachinonbisulfosäure herrühren könnte, wird ebenfalls in Form des unlöslichen Kalksalzes abgeschieden und nur das Kalksalz der Isoantraflavinsäure bleibt mit blutrother Farbe in Lösung. Salzsäure fällt nun aus dieser einen rein gelben Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Isoantraflavinsäure sofort in den langen krystallwasserhaltigen Nadeln liefert mit allen den Eigenschaften wie sie von E. Schunck und dem Einem von uns angegeben worden sind.

Eine solche reine Substanz wurde nun unter denselben Bedingungen mit Zinkstaub und Ammoniak behandelt wie dies mit dem Alizarin geschehen ist. Die Reaktion beginnt auch hier schon in der Kälte, es wird aber zur Beschleunigung bis zum Kochen erhitzt; die ursprünglich blutrothe Farbe der ammoniakalischen Lösung geht in eine zunächst gelbrothe dann hellgelbe über und gleichzeitig zeigt sich eine grünblaue Fluorescenz. Hat man ca. 10 Minuten gekocht, so ist die über dem Zinkstaub stehende Flüssigkeit fast farblos geworden, sie nimmt aber beim Schütteln mit Luft die gelbe, ja schliesslich rothe Farbe wieder an und unterscheidet sich schon so, abgesehen von der starken Fluorescenz, von der Lösung, welche das Alizarin bei gleicher Be-

<sup>1)</sup> E. Schunck und H. Roemer, diese Berichte VIII, 1629; IX, 379; IX, 678.

handlung giebt, indem dieselbe gegen den Sauerstoff der Luft beständig ist. Um die Oxydation der Verbindung möglichst zu vermeiden, wird, so lange noch Wasserstoffentwicklung stattfindet, schnell in Salzsäure filtrirt; wenn dies unter den für die Darstellung des Desoxyalazarins angegebenen Bedingungen geschieht, so erhält man einen fast weissen flockigen Niederschlag, der beim Auswaschen nur sehr wenig nachdunkelt, das Trocknen aber, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden, verträgt. Aus 1 g Isoantraflavinsäure wurden so 0.9 g des Reduktionsproduktes erhalten, oder, wie die unten zu gehende Formel zeigt, nahezu die theoretische Ausbeute. Zur Krystallisation löst man am Besten die frisch gefällte Verbindung in heissem, stark verdünntem Alkohol, oder man versetzt eine heisse Lösung in viel überschüssigem Alkohol mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; in beiden Fällen erhält man goldgelbe, stark glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 330° liegt. Die Eigenschaften der so gewonnenen Substanz verändern sich nicht durch Umkrystallisiren, auch bleibt die Zusammensetzung dieselbe.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
	I.	II.	
C	73.97	74.11	74.33 pCt.
H	4.61	5.07	4.42 »

Es hat sich also ein Isomeres des Desoxyalazarins gebildet, welches wir Desoxyisoantraflavinsäure nennen wollen, wobei wir uns nicht verhehlen, dass nur der Elimination von einem Sauerstoff, nicht aber der Aufnahme von zwei Wasserstoffen Rechnung getragen ist; wir unterlassen aber auch hier wie beim Desoxyalazarin, der Kürze halber, die Silben »dihydro« hinzuzufügen.

Obwohl dieselbe procentische Zusammensetzung, so hat doch die Desoxyisoantraflavinsäure, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine von dem Desoxyalazarin ganz verschiedene Constitution. Auch schon in den Eigenschaften treten einige charakteristische Unterschiede hervor, wie aus folgender Zusammenstellung derselben ersichtlich.

#### Eigenschaften.

In Wasser unlöslich (Desoxyalazarin krystallisirt daraus in gelben Nadeln).

In verdünntem Alkohol leicht löslich mit hellgelber Farbe, ohne Fluorescenz.

In Aether ziemlich schwer löslich, ohne Fluorescenz. Beim Verdunsten hellgelbe, glänzende Nadeln.

In Aceton leicht löslich.

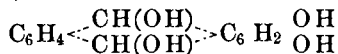
In Eisessig schwer löslich, krystallisirt daraus in goldgelben, glänzenden Nadeln, zuweilen auch in Blättchen.

In Essigsäure leicht löslich; lange, glänzende Nadeln.

In Benzol unlöslich. (Desoxyalizarin schwer löslich.) Alle diese Lösungen sind an der Luft beständig, während sich in den entsprechenden des Desoxyalizarins nach einiger Zeit Alizarin findet.

In concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, starke, grün-blaue Fluorescenz, ohne Absorptionsstreifen, jedoch eine starke Verdunklung im gelben Theil des Spektrums. (Desoxyalizarin giebt eine gelbe Lösung, ohne Fluorescenz, nach einiger Zeit ein starker Streifen ungefähr bei der Linie D.)

In verdünnter Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak mit schwach gelbrother Farbe löslich. Die Lösungen zeigen noch eine stark grün-blaue Fluorescenz, wenn sie fast bis zur Farblosigkeit verdünnt sind. In verschlossenen Gefässen bleiben sie unverändert, bei Zutritt der Luft verschwindet die Fluorescenz und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Salzsäure fällt jetzt aus ihr einen grüngelben Niederschlag, welcher bei der Sublimation gelbe, glänzende Krystalle liefert, deren Eigenschaften mit denen der Isoantraflavinsäure übereinstimmen. Genau dasselbe Verhalten zeigt die ursprüngliche ammoniakalische Lösung des Reduktionsproduktes; Salzsäure fällt dasselbe also unverändert aus. Bei der Reduktion des Alizarins dagegen enthält die ursprüngliche ammoniakalische Lösung noch kein Desoxyalizarin, da sie, wie schon oben bemerkt, an der Luft beständig ist, sondern einen Körper, welcher wahrscheinlich die Formel



besitzt und der bei Einwirkung von Salzsäure durch Wasserabspaltung

in Desoxyalizarin =  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  übergeht.

Verhalten gegen Natriumcarbonat und gegen Barytwasser ebenso. Alle diese Lösungen zeigen keine Absorptionsstreifen, sondern nur eine Verdunklung in Gelb.

Alkoholisches Bleiacetat giebt eine rothgelbe Färbung. Beizen werden nicht angefärbt.

Bei der Sublimation findet zum Theile Verkohlung statt, zum Theile Uebergang in Isoantraflavinsäure.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Ueber die Constitution der Desoxyisoantraflavinsäure musste die Analyse einer vollständig acetylrten Verbindung Aufschluss geben. Besitzt nämlich die Mittelgruppe dieselbe Constitution wie die des

Desoxyalizarins, nämlich  $\begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{CH} \end{array}$ , so war eine Triacetylverbindung zu erwarten, kommt aber dieser Mittelgruppe eine der beiden anderen möglichen Formel zu, nämlich  $\begin{array}{c} \text{C O} \\ | \\ \text{C H}_2 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{C H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C H} \end{array}$ , so konnte sich nur eine Diacetylverbindung bilden.

Die Acetylierung geschah nach der Methode von Liebermann und O. Hörmann; ein einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügte, um die Verbindung in prachtvollen weissen, glänzenden Nadeln zu erhalten, die den constanten Schmelzpunkt  $173^{\circ}$  besitzen.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz gab Zahlen, welche beweisen, dass eine Diacetylverbindung vorlag:

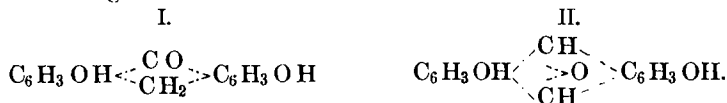
	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_3$
C	69.42	69.83	69.67	68.18 pCt.
H	4.94	5.08	4.51	4.54 »

Von den Eigenschaften sei noch erwähnt, dass die Lösung in Alkohol farblos ist und eine blaue Fluorescenz zeigt. In kalten, verdünnten Alkalien ist die Verbindung unlöslich; beim Erwärmen tritt Spaltung ein und es zeigt sich die oben erwähnte grün-blaue Fluorescenz einer alkalischen Lösung der Desoxyisoantraflavinsäure.

Kochende Salzsäure zerlegt die Verbindung ebenfalls. Die weissen Krystalle werden durch Sonnenlicht gelb gefärbt.

Was nun die Stellung der beiden Hydroxylgruppen in der Isoantraflavinsäure anlangt, so ist darüber etwas Sichereres noch nicht bekannt, man kann aber annehmen, dass sie auf die beiden Benzolkerne dieses Bioxyanthrachinons vertheilt sind. Diese Annahme findet ihre Stütze darin, dass die Isoantraflavinsäure ihrer Bildung, ihren Eigenschaften und ihrem ganzen Habitus nach die grösste Aehnlichkeit mit der Anthraflavinsäure zeigt und von dieser ist von Schunck und dem Einen von uns durch die synthetische Darstellung aus Metaoxybenzoësäure<sup>1)</sup> nachgewiesen worden, dass ihre beiden Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sind.

So sind für die Desoxyisoantraflavinsäure zwei Constitutionsformeln möglich:



Wir haben nicht nachgewiesen, welche ihr zukommt, möchten aber der ersten, als der wahrscheinlicheren, den Vorzug geben; jeden-

<sup>1)</sup> E. Schunck u. H. Roemer, diese Berichte X, 1225; XI, 969.

falls aber ist erwiesen, dass die Stellung der Hydroxylgruppen einen bedeutenden Einfluss auf die Reduktion der Bioxyanthrachinone ausübt.

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass die Desoxy-isoanthraflavinsäure der erste Repräsentant einer neuen Körperklasse ist, die zwischen den Bioxyanthrachinonen und den Bioxyanthracenen ihre Stelle findet.

Berlin, Org. Laboratorium der technischen Hochschule.

### 203. H. Roemer und M. Schwarzer: Ueber Tetranitroisoanthraflavinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von H. Roemer.]

(Eingegangen am 28. April.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist gezeigt worden, dass sich die Isoanthraflavinsäure gegen Reduktionsmittel anders verhält als das Alizarin. Dasselbe ist der Fall der Einwirkung der Salpetersäure gegenüber; wenn man nämlich Isoanthraflavinsäure unter Bedingungen, die beim Alizarin zur Bildung des  $\beta$ -Mononitroalizarins, der Alizarinorange, führen, mit Salpetersäure behandelt, so findet absolut keine Einwirkung statt, aber kalte rauchende Salpetersäure greift die Isoanthraflavinsäure an. Um ein möglichst einheitliches, gleich krystallisiertes Produkt zu erhalten, verfährt man am besten folgendermaassen: man trägt fein zerriebene, krystallwasserfreie, d. h. bei  $100^{\circ}$  getrocknete Isoanthraflavinsäure in kleinen Portionen in überschüssige Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 ein. Es findet anfangs eine lebhaftere Reaktion statt, die schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt wird, bis gerade vollständige Lösung eingetreten ist. Nach kurzer Zeit scheiden sich derbe, glänzende Krystalle aus; dieselben werden von der Flüssigkeit getrennt und mit stark verdünnter Salpetersäure gewaschen. Die Mutterlauge giebt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, eine zweite Krystallisation derselben Verbindung. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und wurde aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert, und zwar verfährt man am besten so, dass man in Wasser löst unter Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak, und der heissen Lösung etwas Salpetersäure zufügt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in gelben, glänzenden Blättchen aus, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren weder Eigenschaften noch Zusammensetzung ändern.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet f. $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$
	I.	II.	
C	40.66	—	40.00 pCt.
H	1.28	—	0.97 »
N	—	12.94	13.33 »