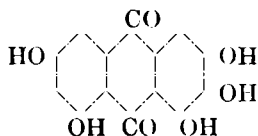


158. E. Noah: Ueber Pentaoxyanthrachinon und Anthrachryson.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Da die Pentaoxyanthrachinone bisher noch gänzlich unbekannt sind, so habe ich im Anschluss an die Arbeiten von Liebermann und v. Kostanecki<sup>1)</sup> und meine letzten Mittheilungen<sup>2)</sup> versucht ein solches durch Condensation von Gallussäure mit symm. Dioxybenzoëssäure zu erhalten. Hierbei kann sich der Stellung der Hydroxyle in den angewandten Säuren zufolge, nur ein einziges Pentaoxyanthrachinon, und zwar das von der Stellung:



bilden, allerdings neben Ruffigallussäure, welche aus der Condensation zweier Moleküle Gallussäure und neben Anthrachryson, welches aus der Condensation zweier Moleküle symm. Dioxybenzoëssäure entstehen könnte.

Der Versuch bestätigte diese Voraussetzungen vollkommen, und es zeigte sich, dass die Producte der Condensation unschwer von einander trennbar sind.

Behufs Darstellung des Pentaoxyanthrachinons wurden gleiche Moleküle Gallussäure und symm. Dioxybenzoëssäure mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure 10—15 Minuten im Oelbade auf 160—170° erhitzt und das noch warme Product in viel Wasser gegossen, wobei sich die Oxyanthrachinone in braunen Flocken abscheiden. Die Einhaltung sowohl der Temperatur, wie der Zeit ist geboten, da sonst viel schmierige Producte gebildet werden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Alkohol extrahirt, wobei etwas schwarze, harzige Substanz ungelöst zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 329.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 332. In diese Mittheilung hat sich in den Angaben über frühere Synthesen des Xanthopurpurins insofern ein Irrthum eingeschlichen, als übersehen wurde, dass Xanthopurpurin schon früher von Liebermann und Hagen (diese Berichte XV, 1804) künstlich aus Nitroanthrachinon dargestellt worden ist. Die von mir bewerkstelligte Synthese aus Benzoëssäure und symm. Dioxybenzoëssäure ist daher nicht die erste Synthese des Xanthopurpurins überhaupt, wohl aber die erste Synthese desselben aus Oxybenzoëssäuren, die auch zugleich definitiv seine Constitution entscheidet.

Die Ausbeute an rohen Oxyanthrachinonen ist fast die theoretische, abzüglich 5—10 pCt. zurückgewonnener Oxybenzoësäuren.

Zur Trennung der Oxyanthrachinone von einander führt man sie zunächst in bekannter Weise in die Acetylverbindungen über. Durch mehrmaliges Auskochen dieses Gemisches mit Alkohol geht die Acetylverbindung des Pentaoxyanthrachinons in Lösung, während die Acetylrufigallussäure und das Acetylanthrachryson, die in Alkohol schwer löslich sind, zurückbleiben.<sup>1)</sup> Um dann die Rufigallussäure vom Anthrachryson zu trennen, zersetzt man am besten ihre Acetylverbindungen wieder durch kalte concentrirte Schwefelsäure und trennt dann die entstehenden freien Oxyanthrachinone durch wasserhaltigen Alkohol, in dem die Rufigallussäure so gut wie unlöslich ist.

Zur Gewinnung des Pentaoxyanthrachinons zersetzt man dessen Acetylverbindung mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, wobei

<sup>1)</sup> Die Acetylverbindungen der Oxyanthrachinone, welche der Eine von uns schon früher (Ann. Chem. Pharm. Bd. 183, 190) zur Identificirung der Oxyanthrachinone empfohlen hat, geben auch ein vortreffliches Mittel zur Trennung einzelner Oxyanthrachinone von einander ab. So haben wir schon kürzlich (diese Berichte XIX, 329) berichtet, dass es uns auf diesem Wege gelang, Monoxyanthrachinon von Benzbioxyanthrachinon scharf von einander zu trennen.

In dem in derselben Abhandlung erwähnten, in siedendem Barytwasser unlöslichen Baryumsalz, fanden wir ausser dem Anthrarufin noch Erythroxyanthrachinon. Auch hier glückte eine scharfe Trennung dieser beiden Verbindungen, indem wir sie zunächst in bekannter Weise in die Acetylverbindungen überführten und letztere mit siedendem Alkohol auszogen. Der nicht in Lösung gegangene Rückstand ergab nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die charakteristischen, bei 245° schmelzenden Nadeln des Acetylanthrarufins, welches vollkommen rein war, während die aus der alkoholischen Lösung auskrystallisirenden hellgelben Nadeln den von dem Einen von uns und Hagen (diese Berichte XV, 1804) für Acetylerthroxyanthrachinon angegebenen Schmelzpunkt 176—177° besaßen und bei der Analyse die Zahlen für diese Verbindung lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)$
C	71.70	72.18 pCt.
H	3.87	3.76 »

Das Erythroxyanthrachinon schmolz richtig bei 192—193° und ergab:

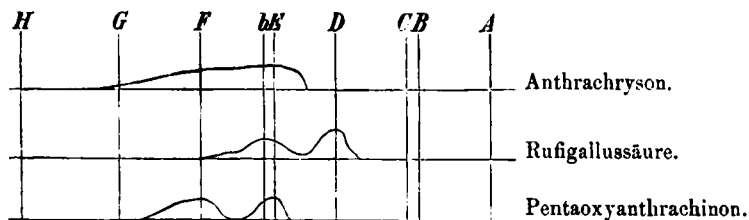
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_3$
C	74.89	75.00 pCt.
H	3.70	3.60 »

Da auch in dem oben von Hrn. Noah beobachteten Falle die Trennung des Pentaoxyanthrachinons von der Rufigallussäure und dem Anthrachryson gleich leicht gelingt, so möchten wir diesen Weg der Trennung in ähnlichen Fällen ganz besonders empfehlen.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki.

man einen rothen, flockigen, sehr voluminösen Niederschlag erhält. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung kleine rothe Säulen.

Das beste Unterscheidungsmittel der drei entstehenden Oxyanthrachinone und die beste Erkennungsweise für ihre Reinheit bieten die Spectra ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure dar.



Pentaoxyanthrachinon,  $C_{14}H_3O_2(OH)_5$ . Das Acetyl-pentaoxyanthrachinon wurde solange aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant war; dann wurde es mit Schwefelsäure zersetzt und das getrocknete Pentaoxyanthrachinon einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigte nun das obige Spectrum ganz rein. Die Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_3O_7$
C	58.16	58.33 pCt.
H	3.20	2.77 »

Das Pentaoxyanthrachinon schmilzt noch nicht bei  $360^{\circ}$  und sublimirt unter geringer Verkohlung in schönen gelbrothen Blättchen. Leicht löslich ist es in Aceton und in siedendem Alkohol, schwer in Aether und Eisessig, während es in Benzol, Xylol, Chloroform, Ligroin sowie in heissem Wasser fast unlöslich ist. Concentrirte Kali- wie Natronlauge lösen es mit schön grüner Farbe, während sich Rufigallussäure mit violetter und Anthrachryson mit rothgelber Farbe lösen; in verdünnten Laugen ist es jedoch mit gelber Farbe löslich. Von schmelzendem Kali wird Pentaoxyanthrachinon leicht zersetzt, so dass es nicht möglich war von demselben aus vermittelst der Kalischmelze zu einem Hexaoxyanthrachinon zu gelangen. In wässrigem Ammoniak löst es sich mit schmutzig gelbbrauner Farbe, die sich aber nach kurzer Zeit in eine smaragdgrüne verwandelt. Schwefelsäure löst das Pentaoxyanthrachinon mit braunrother Farbe. Das Baryt- wie Kalksalz sind braun und in Wasser schwer löslich.

Gebeizte Zeuge werden, wie nach der von Liebermann und Kostanecki aufgestellten Theorie zu erwarten war, gefärbt. Die Färbung ist ähnlich der durch Rufigallussäure bewirkten.

Pentaacetylpentaoxyanthrachinon,  $C_{14}H_3(C_2H_3O)_5O_7$ , durch Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden Nadeln, die bei  $229^{\circ}$  schmelzen, während die Acetylverbindung der Rufigallussäure bei  $266^{\circ}$  und die des Anthrachrysons bei  $253^{\circ}$  schmilzt. Das Pentaacetylpentaoxyanthrachinon ist in Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus letzterem Lösungsmittel beim Erkalten fast vollständig wieder ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_3(C_2H_3O)_5O_7$
C	57.72	57.83 pCt.
H	4.09	3.61 »

Da ich bei dieser Arbeit wie bei der vorhergehenden grössere Mengen Anthrachryson erhielt, so habe ich die Eigenschaften desselben etwas näher festgestellt, als dies seiner Zeit von seinen Entdeckern Barth und Senhofer<sup>1)</sup> geschehen ist.

Bei der Darstellung der benöthigten *sym*-Dioxybenzoësäure wurde nach den von Barth und Senhofer angegebenen Vorschriften verfahren. Ihre Angaben fand ich bestätigt, nur erwies sich der von ihnen erwähnte Farbenwechsel der Kalischmelze der Disulfobenzoësäure zur Erkennung der beendeten Reaction nicht brauchbar, da er zum Theil von dem angewandten Kali abhängt. Das sicherste Zeichen für die Beendigung der Reaction scheint mir der Beginn der Wasserstoffentwicklung zu sein.

Das rohe Anthrachryson wurde nach einmaliger Extraction mit Alkohol, zur vollständigen Reinigung aus einem Gemisch von Aceton und Xylol umkrystallisirt, doch darf man nicht zu viel Aceton, in dem Anthrachryson leicht löslich ist, anwenden, da man es sonst leicht dunkelbraun gefärbt erhält.

Ganz rein krystallisirt es aus Alkohol in schönen, seideglänzenden Nadeln. Dieselben sind in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol, Xylol, Aether, Chloroform, Ligroin und Wasser sehr schwer löslich. Es sublimirt unter theilweiser Verkohlung sehr schön in gelben Blätchen. Bei  $360^{\circ}$  schmilzt es noch nicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_6$
C	61.85	61.75 pCt.
H	2.90	2.94 »

Tetraacetyltetraoxyanthrachinon,  $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$ , wurde auf die gewöhnliche Weise durch längeres Kochen des Anthrachrysons am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron erhalten. Durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge ent-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 217 und 164, 109.

fernt man am besten den letzten Rest unangegriffenen Anthrachrysons. Man erhält so gelbe Nadeln, zu deren Reinigung ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig genügt. Die Verbindung ist dann fast weiss mit einem Stich ins Gelbe; dieselbe löst sich in Alkohol und Benzol schwer, in siedendem Eisessig leicht und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$
C	59.74	60.00 pCt.
H	3.94	3.60 »

Eine Nitroverbindung des Anthrachrysons darzustellen ist mir nicht gelungen. In der Wärme wird das Anthrachryson von rauchender Salpetersäure zwar angegriffen, aber gleichzeitig gespalten. Man erhält ein in Wasser leicht lösliches und durch concentrirte Salpetersäure aus der Lösung fällbares Pulver, das aber ein Gemisch mehrerer Nitroproducte zu sein scheint, welches zu trennen mir bis jetzt nicht gelungen ist. Da anzunehmen war, dass Anthrachryson hierbei in Nitroproducte der *sym*-Dioxybenzoësäure gespalten würde, wurde auch die Nitrirung dieser Säure vorgenommen, aber andere Producte erhalten.

Versuche, durch die Kalischmelze das Anthrachryson in ein Penta- oder Hexaoxyanthrachinon überzuführen, führten zu keinem Ziele, da schmierige Producte entstanden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

### 159. Ernst L. Cahn: Ueber Dimethylantrachryson.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Jacobsen und Wierss<sup>1)</sup> haben durch Erhitzen der Kresorsellinsäure, der Methyl-*s*-dioxybenzoësäure von der Formel  $C_6H_2(OH)_2CH_3$ .  $CO_2H(OH : OH : CH_3 : COOH = 1 : 3 : 4 : 5)$  mit concentrirter Schwefelsäure ein von ihnen nicht näher untersuchtes Condensationsproduct erhalten, das von Liebermann und v. Kostanecki<sup>2)</sup> als Anthrachinonderivat erkannt und Dimethylantrachryson genannt worden ist,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1960.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2142.