

gut spiegelnd, während die Flächen der Pyramide stets matt und gekrümmt erscheinen.

Beobachtet	Berechnet
011 : 01 $\bar{1}$ = 68° 34'	—
001 : 111 = 57° 30'	—
111 : $\bar{1}\bar{1}1$ = circa 47°	46° 24'
011 : 111 = 50° 30'	51° 5'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Der Methyläther schmilzt bei 92° und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	61.09	60.88	61.04	61.22 pCt.
H	6.31	6.23	6.36	6.12 »

Kreosolcarbonsäure - Aethyläther, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OH)(COOC_2H_5)$, auf dieselbe Weise wie den Methyläther erhalten, bildet kleine Nadeln oder Prismen, die bei 77° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	62.23	63.03	62.86 pCt.
H	6.78	6.80	6.67 »

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

485. C. Liebermann und St. v. Kostanecki: Ueber die Spektre der methylirten Oxyanthrachinone.

(Eingegangen am 13. August.)

Zur Unterscheidung der Oxyanthrachinone werden bekanntlich die Spektre bald ihrer alkalischen Lösungen, bald der Lösungen in concentrirter Schwefelsäure häufig benutzt. Eine umfassendere Zusammenstellung derselben existirt aber bisher nicht, obwohl eine solche im Hinblick auf die meist vollständig bekannte Constitution dieser Verbindungen wohl von Interesse sein dürfte. In der Absicht, dahingehende Betrachtungen anzuregen und ihnen eine grössere Ausdehnung zu geben, haben wir uns zunächst die Vermehrung des Materials angelegen sein lassen, und es sind demzufolge während des letzten Jahres auf unsere Veranlassung von Praktikanten des diesseitigen

Laboratoriums zahlreiche neue Oxyanthrachinone und namentlich die analogen, von methylieren Anthracenen sich ableitenden Derivate synthetisch dargestellt worden. Dabei haben sich einige allgemeiner interessante Resultate ergeben, welche wir hier mittheilen möchten.

Bei den Monoxyanthrachinonen bietet das Spektroskop¹⁾ keine sonderlichen Anhaltspunkte dar, da jene keine scharfe Streifenspektra, sondern nur verwaschene Auslöschungen zeigen. Um so werthvollere Kennzeichen ergeben die Spektra der Dioxyanthrachinone.

Die letzteren zeigen mehrfach auch in alkalischer Lösung zum Vergleich brauchbare Spektra. Viel geeigneter sind aber in der ganzen Gruppe der Anthrachinonderivate die Spektra der Lösungen in concentrirter — selbstverständlich reiner, nitrosfreier — Schwefelsäure. Die Kennzeichen sind hier meist so scharf, dass wir uns häufig fast allein von ihnen leiten lassen konnten, wo es sich um Ermittlung von Trennungs- oder Reinigungsmethoden, oder um Feststellung der Reinheit der Verbindungen handelte. Dabei sind dieselben Kennzeichen meist so charakteristisch, dass oft ein Blick durch das Spektroskop genügt, um die Zugehörigkeit einer neuen Verbindung zu einer bestimmten Isomerengruppe zu erfahren.

Die 8 gutbekannten Dioxyanthrachinone lassen sich sämmtlich durch die Spektren ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure unterscheiden. Schwierig ist so nur die Unterscheidung von Alizarin und Isoanthraflavinsäure, welche letzteren aber in der Verschiedenheit ihrer Lösungsfarben in Alkali, in ihrer verschiedenen Färbefähigkeit u. s. w. überreichliche Unterscheidungsmerkmale haben.

Zu 6 von den 8 Bioxyanthrachinonen sind nun durch frühere Arbeiten von O. Fischer²⁾, Fraude³⁾, Nietzki⁴⁾, Liebermann⁵⁾, Liebermann und Fischer⁶⁾ und durch neuere Arbeiten von Niementowski und v. Kostanecki⁷⁾ Mono- und Dimethylhomologe bekannt, desgleichen ein solches für das eine der Tetraoxyanthrachinone durch Cahn⁸⁾, und in letzter Zeit sind im hiesigen Laboratorium von Cahn (siehe die folgenden Abhandlungen), Birukow und Wende

¹⁾ Die folgenden Angaben beziehen sich lediglich auf Beobachtungen mit dem Browning'schen Spektroskop à directe vision. Indessen sind bereits auch genauere Bestimmungen nach Wellenlängen von Hrn. Weber im physikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Angriff genommen.

²⁾ Diese Berichte VIII, 676.

³⁾ Liebig's Annalen 202, 166.

⁴⁾ Diese Berichte X, 2012.

⁵⁾ Diese Berichte VIII, 970.

⁶⁾ Diese Berichte VIII, 1102.

⁷⁾ Diese Berichte XVIII, 2138.

⁸⁾ Diese Berichte XIX, 757.

Mono-, Di- und Trimethylhomologe des Anthragallols dargestellt worden.

Die Methylhomologen unserer Gruppe zeigen nun ganz allgemein fast genau die Eigenschaften der zugehörigen Grundsubstanzen, so dass Methylalizarin sich bis in weitgehende Einzelheiten wie Alizarin, Dimethylanthraronin wie Anthraronin, Methylchinizarin wie Chinizarin u. s. w. verhält. So färben, um ein Beispiel zu geben, die sämtlichen methylirten Anthragalole wie Anthragalol¹⁾ und ganz verschieden vom Alizarin, so dass hiernach gruppenweise Anthragalole von Alizarinen, Chinizarinen u. s. w. unterscheidbar sind.

Diese Aehnlichkeit der Homologen mit der zugehörigen Grundsubstantz findet nun auch bezüglich der Spektren statt, so dass hier oft mittelst des Spektroskops an minimalen Mengen Substantz die speciellere Constitution erkannt werden kann.

Mit Bezug auf die tabellarische Zusammenstellung (s. S. 2330) der Spektren der Methylhomologen und ihrer Grundsubstanzen muss daran erinnert werden, dass die Zusammengehörigkeit derselben stets nur aus rein chemischen Gründen, meist aus der gleichartigen Synthese, abgeleitet ist. Auf die Zugehörigkeit der Chrysophansäure zum Chrysozin wegen ihrer chemischen Aehnlichkeit hat der Eine von uns²⁾ früher hingewiesen, die auffallende spektroskopische Beziehung verleiht jetzt diesem Schluss eine werthvolle Stütze.

Ein Blick auf die folgenden Tabellen (s. S. 2331) lehrt, dass zwischen den Methylhomologen und ihren Grundsubstanzen nicht absolute spektroskopische Gleichheit, sondern vielmehr nur eine sehr weitgehende Aehnlichkeit besteht, die sich durch ein gleichartiges, aber etwas nach rechts oder links verschobenes Spektrum äussert. Der Betrag der Verschiebung für eine Methylgruppe ist äusserst gering, er wächst jedoch anscheinend mit der Zahl der Methylgruppen.

Aehnliche spektroskopische Beziehungen sind übrigens bereits von Krüss³⁾ in der Indigo- und Fluoresceingruppe beobachtet und in ausführlicherer Weise untersucht worden.

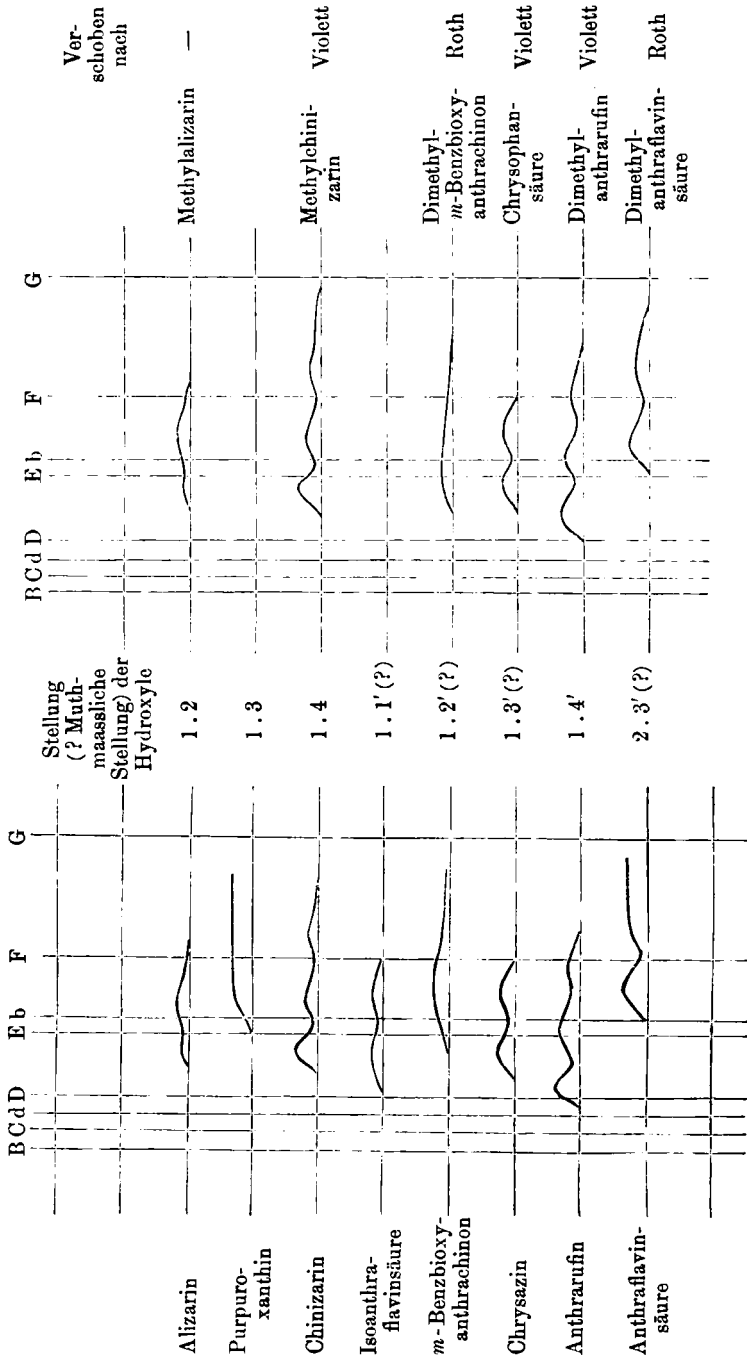
Die Relationen der Trioxyanthrachinone unter einander und zu ihren Methylhomologen zeigt Tab. 2 und 3. Für die homologen Anthra-

¹⁾ Diese Thatsachen sind eine neue Bestätigung unserer Färbetheorie der Oxyanthrachinone (Diese Berichte XVIII, 2142), wonach das Färbvermögen derselben von der Stellung ihrer Hydroxyle abhängt. Zur weiteren Bestätigung dieser Theorie wollen wir hier noch anführen, dass auch die Oxyanthragalole — Noah's Monoxyanthragalol, dessen Pentaoxyanthrachinon (Dioxyanthragalol) und die Rufgallussäure (Trioxyanthragalol) — nicht allein färben, sondern fast ganz mit den Nüancen des Anthragallols färben.

²⁾ Liebig's Annalen Bd. 133

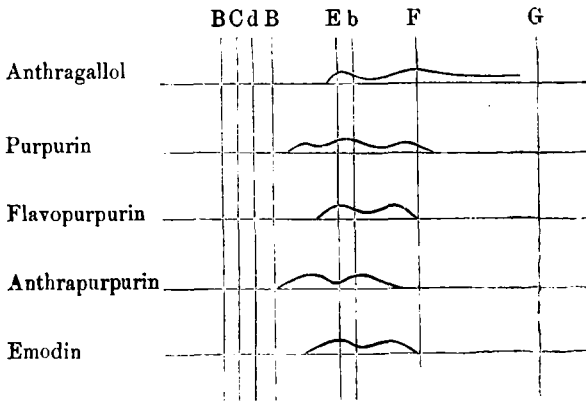
³⁾ Diese Berichte XVI, 2054 und XVIII, 1426.

Tab. 1. Spectra der Dioxyanthrachinone und ihrer Methylhomologen in concentrirter Schwefelsäure.

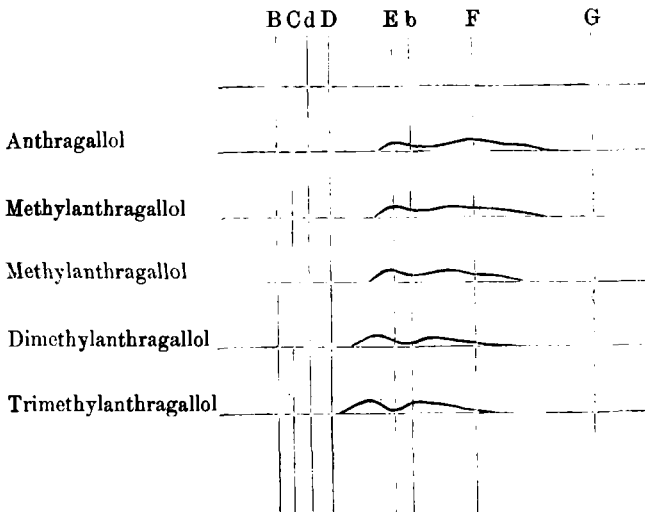


gallole ist die Analogie vollkommen. Die beiden Monomethylantragallole von Cahn zeigen eine kaum merkliche Verschiebung. Dimethylantragallol hat auf unsere Veranlassung Hr. Birukow dargestellt, indem er aus käuflichem *m*-Xylidin mittelst der Sandmeyer'schen Reaction *m*-Xylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, herstellte und diese mit concentrirter Schwefelsäure und Gallussäure condensirte. In ähnlicher Weise liessen wir durch Hrn. Wende aus ψ -Cumidin dargestellte Durylsäure mit Gallussäure und concentrirter Schwefelsäure condensiren.

Tab. 2. Spectra der Trioxyanthrachinone in concentr. Schwefelsäure.



Tab. 3. Spectra der Anthragallole in concentr. Schwefelsäure.



Dimethyl- und Trimethylantragallol zeigen im Allgemeinen die äusseren Eigenschaften, Färbevermögen u. s. w. der Anthragallole. Das Dimethylantragallol wurde bisher nicht analysirt, dagegen ergab das Trimethylantragallol bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_2(CH_3)_3(OH)_3 \cdot O_2$
C	68.79	68.46 pCt.
H	5.33	4.70 »

Ausführlichere Angaben über Darstellungsweise und Eigenschaften dieser Verbindungen werden später von den Herren Birukow und Wende mitgetheilt werden. Dimethyl- und namentlich Trimethylantragallol zeigen eine bedeutend stärkere Verschiebung der Streifen nach Roth als die Monomethylantragallole.

Zu einer besonderen Betrachtung giebt das Emodin (Methyltrioxyanthrachinon) Anlass. Vergleicht man sein Spektrum mit dem der Trioxyanthrachinone, so gleicht es dem des Flavopurpurins am meisten. Nichts desto weniger kann es ein Homologes dieser Verbindung nicht sein, da es sich chemisch vollständig verschieden von derselben verhält. Chemisch gleicht das Emodin der Chrysophansäure sehr, mit der es auch zugleich im Rhabarber vorkommt. Auch das Spektrum des Emodins stimmt mit dem der Chrysophansäure nahezu überein. Das Spektrum des Emodins ist daher wahrscheinlich durch Vergleich nicht mit einem Tri-, sondern mit einem Dioxyanthrachinon, der Chrysophansäure zu deuten, dessen hydroxylierter Abkömmling es sein und in dem das Hydroxyl eine mit Bezug auf das Spektrum indifferente Stelle einnehmen dürfte.

Uebrigens verdient betont zu werden, dass die Spektralunterschiede zwischen den einzelnen isomeren Trioxyanthrachinonen nicht mehr so scharf wie bei den Dioxyanthrachinonen sind, ohne dass indessen die Spektren dadurch ihre Bedeutung für die Erkennung verlören. Der geringere Unterschied rührt wohl von der gehäufteren Hydroxylzahl her, wodurch eine bestimmte, auf das Spektrum influirende Stellung der Hydroxyle öfter erreicht werden kann.

Eine Ausnahme der im Vorstehenden erwähnten Regelmässigkeiten ist indessen schon jetzt beobachtet worden, indem das Dimethylantrachryson von Cahn ein mit dem Anthrachryson nicht übereinstimmendes Spektrum zeigt.

Organ. Laborator. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

1) Diese Berichte XIX, 753 u. 757.