

487. E. Noah: Ueber zwei neue Tetraoxyanthrachinone.

(Eingegangen am 2. August.)

Liebermann und v. Kostanecki¹⁾ haben gezeigt, dass zur Bildung von Oxyanthrachinonen stets solche Oxybenzoësäuren erforderlich sind, bei denen ein Hydroxyl zur Carboxylgruppe in der Meta-Stellung sich befindet, zugleich aber hervorgehoben, dass sich diese Regel nur auf das eine der beiden zur Condensation erforderlichen Oxybenzoësäure-Moleküle bezieht, während das andere wie aus der Bildung des Anthragallols v. Seuberlich²⁾, den Condensationen von Liebermann und v. Kostanecki³⁾ und aus meiner Synthese des Xanthopurpurins⁴⁾ hervorgeht, auch anderweitig, z. B. durch Benzoësäure, ersetzt werden kann. Im Anschluss an meine frühere Abhandlung habe ich jetzt einige Versuche in der Richtung unternommen, festzustellen, durch welche anderen Oxybenzoësäuren das eine der Moleküle wohl ersetzbar sei. Da die zu den Metaoxybenzoësäuren gehörige Gallussäure die Condensation zum Anthrachinonderivat am besten zeigt, so wurde diese in den folgenden Versuchen stets als das eine der Oxybenzoësäure-Moleküle angewendet, während für das zweite nacheinander die drei Oxybenzoësäuren, sowie β -Resorcyssäure, ($\text{CO}_2\text{H}:\text{OH}:\text{OH} = 1:2:4$) zu verwenden gesucht wurden. Selbstverständlich bildet sich in allen Fällen nebenbei aus zwei Molekülen Gallussäure Ruffgallussäure und ferner bei der Condensation mit Metaoxybenzoësäuren aus zwei Molekülen derselben drei isomere Dioxyanthrachinone, von denen später getrennt werden muss. Von diesen Säuren, von denen übrigens Klobukowsky⁵⁾ die Salicylsäure bereits ohne Erfolg versucht hat, gab lediglich die Metaoxybenzoësäure ein positives Resultat, d. h. sie liess sich vermittelst concentrirter Schwefelsäure mit Gallussäure zu Tetraoxyanthrachinon paaren.

Hieraus scheint zu folgen, dass auch das zweite Molekül Oxybenzoësäure das Hydroxyl in der Meta-Stellung zur Carboxylgruppe haben muss.

Die entstandenen Tetraoxyanthrachinone, die im Folgenden näher beschrieben sind, bezeichne ich, da sie sich der Stellung ihrer Hydroxyle nach vom Anthragallol ableiten lassen, als Monoxyanthragalole.

1) Diese Berichte XVIII, 2142.

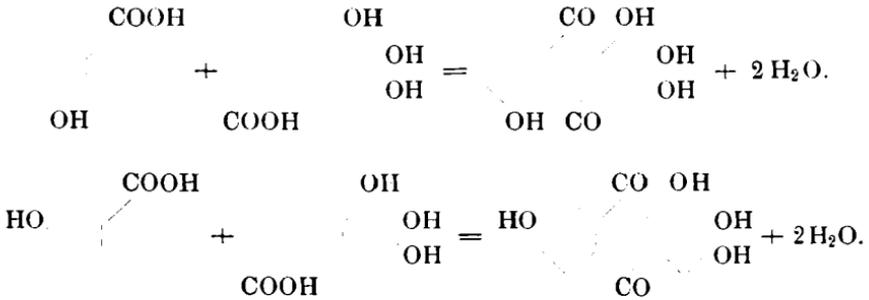
2) Diese Berichte X, 39.

3) Diese Berichte XIX, 329.

4) Diese Berichte XIX, 332.

5) Diese Berichte X, 880.

Der Theorie zufolge war die Bildung zweier isomerer Oxyanthragallole aus der Condensation von Metaoxybenzoësäure und Gallussäure möglich:



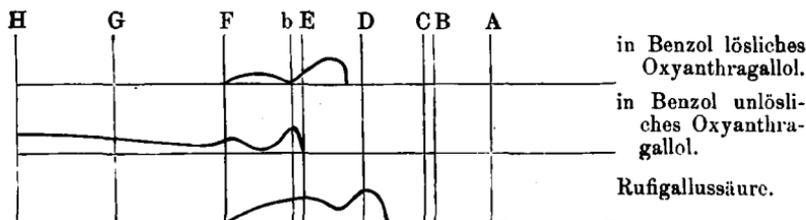
In der That ergab der Versuch die gleichzeitige Bildung beider Isomeren.

Die beste Ausbeute an Tetraoxyanthrachinon erhält man, wenn man gleiche Moleküle Metaoxybenzoësäure und Gallussäure mit dem zehnfachen Gewicht Schwefelsäure zwanzig Stunden langsam erhitzt und die Temperatur nicht über 150° steigen lässt; man erreicht dadurch, dass noch keine Dioxyanthrachinone gebildet werden, da sich die Metaoxybenzoësäure erst bei 170° zu condensiren beginnt. Auf diese Weise entsteht in überwiegender Menge Rufigallussäure und die beiden Tetraoxyanthrachinone.

Zur Trennung der drei Körper extrahirt man am besten zuerst das Gemisch mit Alkohol, wobei harzige Verunreinigungen und der grösste Theil der Rufigallussäure zurückbleiben. Die alkoholische Lösung wird nun zur Trockne verdampft und der hierbei erhaltene feste Rückstand — die beiden Tetraoxyanthrachinone — mit siedendem Benzol extrahirt. In Lösung geht nur das eine der beiden Tetraoxyanthrachinone, das beim langsamen Verdunsten des Benzols in langen, feinen, rothen Nadeln krystallisirt. Man muss bis zur vollständigen Erschöpfung der Masse mit Benzol extrahiren, wobei man zweckmässig alle 3—4 Stunden die Masse trocknet, pulverisirt und von neuem beginnt.

Der hierbei bleibende Rückstand enthält das zweite Tetraoxyanthrachinon. Um dasselbe, welches in Alkohol sehr leicht löslich ist, zu reinigen, hat man nur nöthig, den erwähnten Rückstand ein Mal mit wenig wasserhaltigem Alkohol auszukochen, wobei alle Rufigallussäure ungelöst zurückbleibt.

Die Reinheit der beiden Tetraoxyanthrachinone erkennt man am besten an den Spectren ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure.



In Benzol lösliches Oxyanthragallol, $C_{14}H_4(OH)_4O_2$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus demselben in gelben, kleinen, goldglänzenden, aus Benzol in langen, feinen, rothen, glasglänzenden Nadeln. Es sublimirt ziemlich schwer unter theilweiser Verkohlung in schönen, orange gelben Nadeln. In Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll violetter, in Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe. In Barytwasser ist es unlöslich. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Xylol, Chloroform und Aether, fast gar nicht in heissem Wasser. Es schmilzt noch nicht bei 350° .

Es färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Rüfigallussäure oder Anthragallol, nur erhält man ein schöneres Braun und Grau.

Die Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4O_6$
C	61.66	61.75 pCt.
H	3.13	2.94 »

Tetracetyloxyanthragallol, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, durch Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, krystallisirt in gelben, mikroskopischen Nadeln, die zwischen 207° und 209° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich sehr leicht in Eisessig und unter theilweiser Zersetzung in Alkohol.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$
C	59.83	60.00 pCt.
H	3.80	3.60 »

In Benzol unlösliches Oxyanthragallol, $C_{14}H_2(OH)_4O_2$, ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen, rothen Nadeln. Es sublimirt nur sehr schwer, unter Verkohlung des grössten Theiles, in kleinen, strahlenförmig gruppirten, gelben Nadeln. In Schwefelsäure löst es sich mit bräunlich gelber, in Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe, in Barytwasser nicht. In Alkohol, Eisessig, Aceton ist es leicht, in Aether und Wasser schwer löslich. Unlöslich in Benzol, Xylol, Chloroform. Es schmilzt noch nicht bei 380° .

Gebeizte Zeuge färbt es ähnlich wie das erstere.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_6$
C	61.52	61.75 pCt.
H	3.22	2.94 »

Tetraacetyloxyanthragallol, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, bildet aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, citronengelbe, schiefe Tafeln und Prismen. Dieselben sind sehr leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform löslich, sie schmelzen bei 189° .

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$
C	59.56	60.00 pCt.
H	3.67	3.60 »

Bei den Tetraoxyanthrachinonen liegt jetzt der interessante Fall vor, dass drei Isomere desselben gut bekannt sind, die sich in Folge der Stellung ihrer Hydroxyle in der Färberei gänzlich verschieden verhalten. Das Rufopin mit der doppelten Alizarin-Stellung seiner Hydroxyle färbt wie Alizarin. Die Oxyanthragalole färben, weil zwei ihrer Hydroxyle Alizarin-Stellung besitzen, gleichfalls die Beizen an, aber in Folge der Anwesenheit eines dritten Hydroxyls in demselben Kern mit vom Alizarin ganz verschiedenen Farben, und alle unter sich, wie mit dem Anthragallol, dem Pentaoxyanthrachinon und der Rufgallussäure, welche letzteren gleichfalls Oxyanthragalole sind, gleich. Das Anthrachryson endlich, in dem die Hydroxyle keine Alizarin-Stellung einnehmen, färbt nicht.

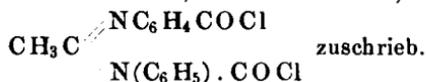
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

488. Morris Loeb: Ueber Amidinderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über einen Körper berichtet, welcher durch Einwirkung überschüssigen Phosgens auf das Aethenyldiphenyldiamin entsteht, und welchem ich, auf Analysen gestützt, die Formel



Ich habe seitdem diese Annahme durch Darstellung eines entsprechenden Esters bestätigen können; zur Bildung anderer Derivate

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2427.