

## 72. C. Liebermann: Ueber die Leukostufen der Anthrachinonfarbstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie andere Farbstoffe und farbige Substanzen, so zeigen bekanntlich auch die Anthrachinonfarbstoffe die Fähigkeit, durch Reduction in farblose oder ganz schwach gelbliche Leukosubstanzen überzugehen, welche ein grosses Bestreben besitzen, durch Aufnahme von Sauerstoff die Farbstoffe wieder zu regeneriren. Die Reducionsfähigkeit dieser Farbstoffe beruht offenbar auf der in ihnen enthaltenen Doppelketongruppe  $\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \rangle$  und es sind bei successiver Reduction derselben für jeden Farbstoff eine ganze Reihe ihm zugehöriger Reducionsstufen denkbar, wie das für das einfachste Glied der Gruppe, das Anthrachinon, bereits vor längerer Zeit thatsächlich von mir<sup>1)</sup> und Andern nachgewiesen worden ist. Von einzelnen Farbstoffen sind auch bereits einige ihrer Leukostufen genauer untersucht worden, so von mir und Giesel (loc. cit.) beim Chinizarin, von mir und Simon (loc. cit.) beim Oxyanthrachinon, von Römer<sup>2)</sup> und Römer und Schwarzer<sup>3)</sup> in meinem Laboratorium beim Alizarin und der Isoanthraflavinsäure, von Klobukowski<sup>4)</sup> bei der Rufigallussäure; und im Chrysarobin des Goapulvers haben Seidler und ich ein natürlich vorkommendes Leukoprodukt der Chrysophansäure nachgewiesen. Umfassender sind diese Verbindungen aber noch nicht untersucht worden, obwohl es gewiss erwünscht wäre, ein genaueres Bild der dabei stattfindenden Vorgänge zu gewinnen. Ich habe diese Arbeit neuerdings zuerst in der Absicht aufgenommen, das bisher nur aus seinem natürlichen Vorkommen bekannte Chrysarobin durch Reduction der Chrysophansäure künstlich darzustellen, und habe sie dann auf die Reduction zahlreicher anderer Farbstoffe der Gruppe z. Th. aus Gründen ausgedehnt, die aus der vorgehenden Abhandlung ersichtlich sind. Ich bin dabei auch zu einigen chemischen Resultaten gelangt, welche sich auch bereits zu allgemeinen Regeln zusammenfassen lassen. So ergibt sich, dass verschiedene Reducionsmittel zwar einen etwas verschiedenen Verlauf der Reaction herbeiführen, dass auf die eine Substanz das eine, auf die andere ein anderes Reducionsmittel besser anwendbar ist, dass dasselbe Reducionsmittel nach einander mehrere

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 63.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1260.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1040.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1258.

Reductionsproducte erzeugt, dass das erste, wahrscheinlich die modi-

ficirte Mittelgruppe  $\left\langle \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle$  enthaltende Reductionsproduct seiner

ungemein leichten Oxydirbarkeit wegen meist nicht in reinem Zustande fassbar ist, dass aber fast allgemein eine Leukostufe in reinem Zustande erhältlich ist, welche nichts anderes als die Anthranol-

stufe, d. h. die die modificirte Mittelgruppe  $\left\langle \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle$  enthaltende

Ausgangssubstanz ist. Bisweilen kommt auch die isomere Hydroanthronstufe  $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$  vor. Durch einen Kunstgriff, welcher darin

besteht, mit der Reduction gleichzeitig die Acetylirung der gebildeten Hydroxylgruppen zu bewerkstelligen, gelingt es auch, bisweilen die

für sich schwer fassbare unbeständigere Stufe  $\left\langle \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle$  in ihrer

beständigen acetylirten Form  $\left\langle \begin{array}{c} \text{C(OA)} \\ | \\ \text{C(OA)} \end{array} \right\rangle$  festzuhalten.

Reduction der Chrysophansäure; Chrysophanhydranthron,

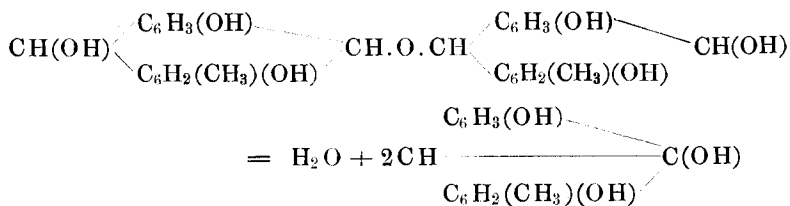


Rhabarberchrysophansäure wurde mit ihrem 15fachen Gewicht Eisessig und ihrem 3fachen Gewicht Zinn im Kolben auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und in kleinen Antheilen rauchende Salzsäure zugegeben, bis unter starker Wasserstoffentwicklung die ursprünglich tiefgelbe Lösung sich bis auf einen ganz schwach hellgelben Farbenton entfärbt hatte und alle Chrysophansäure in Lösung übergegangen war. Das Produkt wurde dann kochend filtrirt und durch Eingiessen in die 5fache Gewichtsmenge Wasser in farblosen Flocken gefällt, filtrirt, ausgewaschen<sup>1)</sup>, auf Porzellan getrocknet und 2 mal aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält es so in hellgelben, mikroskopischen Blättchen, welche dem Chrysarobin sehr ähnlich sehen. In Uebereinstimmung mit diesem und im Gegensatz zur Chrysophansäure gehen dieselben mit Alkalilauge schwierig in Lösung, der sie eine gelbe Farbe und grüne Fluorescenz mittheilen. Beim Schütteln mit Luft absorbirt diese Lösung Sauerstoff und nimmt die rothe Farbe alkalischer Chrysophansäurelösung an. Auch das Verhalten gegen Ammoniak wie gegen concentrirte Schwefelsäure stimmt mit dem des Chrysarobins überein. Obwohl der Schmelzpunkt der Substanz bei

<sup>1)</sup> Die weiterhin beschriebenen Reductionen ähnlicher Substanzen mit Zinn, Eisessig und Salzsäure sind alle in gleicher Weise ausgeführt.



welche nach Formel II zu erwarten wäre, dagegen sehr nahe mit denen des Acetylchrysarobins überein. Da auch alle übrigen Eigenschaften, wie auch der Schmelzpunkt beider Verbindungen zusammenfielen, so war ich schon geneigt anzunehmen, dass beim Acetylieren des Chrysophanhydroanthrons Acetylchrysarobin entstanden sei. Dies wäre um so eher denkbar, als 1 Molekül Chrysarobin nur 1 Molekül Wasser zu verlieren braucht, um in 2 Moleküle Chrysophanhydroanthron überzugehen:



Acetylchrysarobin wurde daher zum Vergleich von neuem aus reinem Chrysarobin sorgfältigst hergestellt. Es zeigte alle früher beobachteten Eigenschaften und auch dieselbe Zusammensetzung wie früher<sup>1)</sup>:

	Gefunden
C	67.64 pCt.
H	5.12 »

Trotzdem erwiesen sich die beiden fraglichen Acetylverbindungen nicht als identisch. Als sie nämlich behufs Abspaltung ihres Acetyls zur Gewinnung der entacetylierten Grundsubstanz mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte zerlegt wurden, ergab das Acetylchrysarobin wieder Chrysarobin vom Schmelzpunkt 177—180° und der richtigen Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>7</sub>
C	72.17	72.29 pCt.
H	5.23	5.22 »

während Acetylchrysophanhydroanthron wieder Chrysophanhydroanthron vom Schmelzpunkt 200—203° und der Zusammensetzung:

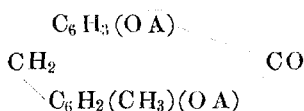
	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
C	74.57	75.00 pCt.
H	5.32	5.00 »

lieferte. Eine gleichzeitige quantitative Bestimmung der Acetylzahl

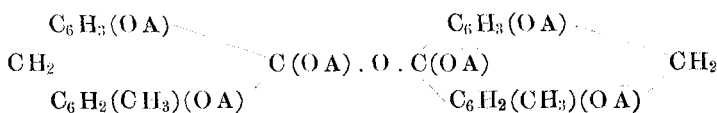
<sup>1)</sup> Die sämtlichen Analysen des Acetylchrysarobins stimmen übrigens besser als zu der früher angenommenen Formel einer Tetracetylverbindung, C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>, zu der einer Hexacetylverbindung, C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>6</sub>, welche auch der Constitution des Chrysarobins besser entspricht. Letztere Formel erfordert: 67.20 pCt. Kohlenstoff und 5.07 pCt. Wasserstoff.

mittelst dieser sonst so häufig bewährten Methode erwies sich leider in beiden Fällen wegen theilweisen Durchlaufens der äusserst feinvertheilten Niederschläge durch die Filter als unausführbar.

Das Acetylchrysophanhydroanthron kommt nach Vorstehendem aus Chrysophanhydroanthron nicht durch einfache Acetylierung zu Stande, vielmehr addirt sich zu 2 Molekülen des Diacetylhydroanthrons noch ein Molekül Essigsäureanhydrid. Diese Eigenthümlichkeit dürfte mit der Constitution des Chrysophanhydroanthrons:



zusammenhängen und zu folgender Formel der Acetylverbindung führen:



welche zu der des hexaacetylierten Chrysarobins (vergl. dessen Formel oben) eine feinere Isomerie zeigt, die die ungemaine Ähnlichkeit beider Verbindungen verständlich macht.

Beim Behandeln des Acetylchrysophanhydroanthrons mit kalter concentrirter Schwefelsäure spaltet sich ausser den Acetylgruppen auch das Essigsäureanhydrid wieder ab, wodurch sich Chrysophanhydroanthron zurückbildet.

Mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt sich die Chrysophansäure zunächst zu einem Reducionsproduct, welches so leicht oxydabel ist, dass man es nach dem Umkrystallisiren wieder grossentheils in Chrysophansäure zurückverwandelt findet. Man muss daher hier die Einwirkung des Zinkstaub-Ammoniaks viel länger als in anderen Fällen<sup>1)</sup> verlaufen lassen um ein für die Untersuchung geeignetes Product zu erlangen. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die noch freies Ammoniak enthaltende Flüssigkeit sich bei der durch Schwenken des Kolbens bewirkten Luftberührung nicht mehr tief gelb färbt. Zur Reduction war meist eine Dauer der Reaction von circa 1 $\frac{1}{2}$  Stunde erforderlich. In der ammoniakalischen Lösung befindet sich nun fast Nichts mehr, vielmehr bleibt fast das gesammte Reducionsproduct beim abfiltrirten Zinkstaub. Diesen behandelt man mit verdünnter Salzsäure und zieht dann das Reducionsproduct mit Alkohol aus. Das Product

<sup>1)</sup> Im Allgemeinen fanden wir bei diesen Reductionen die von Römer (diese Berichte XIV, 1260) benutzten Mengen und Verdünnungsverhältnisse bei etwa halbständiger Zeitdauer bewährt, doch sind Abweichungen in einigen Grenzen wohl zulässig und bisweilen nothwendig.

erschien nicht so rein wie bei der Methode *n* mit Eisessig, Zinn und Salzsäure, glich aber im Uebrigen wieder durchaus dem Chrysarobin oder Chrysophanhydranthron. Welches von beiden vorlag konnte nur die Analyse sicher entscheiden. Um das Product ganz vollständig zu reinigen wurde es nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in die Acetylverbindung verwandelt, diese umkrystallisirt, wieder mit Schwefelsäure zerlegt, und das von Neuem umkrystallisirte Product analysirt. Die Analyse zeigt, dass auch bei dieser Reductionsart Chrysophanhydroanthron entsteht.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
C	74.79	75.00 pCt.
H	5.09	5.00 »

Auch bei gleichzeitiger Reduction und Acetylirung der Chrysophansäure mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (siehe weiter unten bei Flavopurpurin) wurde lediglich dasselbe Resultat erhalten. Das Einwirkungsproduct lässt sich zwar durch Aether in eine darin fast unlösliche und eine lösliche Acetylverbindung trennen. Die erstere glich ganz dem obigen Acetylproduct des Chrysophansäurehydroanthrons und ergab auch bei der Analyse dessen Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	66.93	67.20 pCt.
H	5.27	5.06 »

Das in Aether lösliche und daraus durch Lignoïn gefällte Product war aber nach dem Trocknen der Substanz gleichfalls in Aether fast unlöslich geworden <sup>1)</sup> und zeigte nun auch gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung wie das vorige. Nur der Schmelzpunkt war noch stark herabgedrückt.

	Gefunden	Berechnet
C	67.17	67.20 pCt.
H	5.02	5.06 »

Auch war das Spaltungsproduct wieder Chrysophanhydroanthron.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
C	74.97	75.00 pCt.
H	5.00	5.00 »

<sup>1)</sup> Dies hängt nicht mit einer chemischen Veränderung der Substanz zusammen, sondern ist ein rein mechanischer Vorgang. Man begegnet dieser scheinbar wechselnden Löslichkeit in der Anthracenreihe fortwährend. Sobald die Substanzen, namentlich bei höherer Temperatur, getrocknet werden, erhärten sie derartig, dass sie den Lösungsmitteln, in denen sie sich ganz leicht lösten, oft den grössten mechanischen Widerstand entgegensetzen. Für die praktische Behandlung dieser Substanzen gilt dann häufig die Vorschrift, die noch filterfeuchten oder nur auf Porcellan abgesaugten Niederschläge umzu-krystallisiren.

Reduction des Flavopurpurins<sup>1)</sup>. Das wie bei der Chryso-phansäure angegeben, aber durch etwas kürzeres Kochen mit Eis-essig, Zinn und Salzsäure gewonnene Reductionsproduct scheidet sich beim Eingiessen in Wasser leicht harzig aus. Man muss es daher durch Wasserzusatz — etwa das 3—5fache Volum Wasser — zur kalten Lösung sich erst theilweise bei ruhigem Stehen ausscheiden lassen, und erst nach einiger Zeit den Rest durch vermehrten Wasser-zusatz fällen. Auswaschen mit verdünnter Salzsäure ist nöthig um es vom Zinn zu befreien. Das Umlösen geschieht am besten mit kochendem Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol. Durch Petroläther fällt die Substanz in hellgelben Nadelchen, die sich in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, schwerer in Benzol lösen. In Alkali löst sich die Substanz mit gelbrauner Farbe und grünlicher Fluorescenz, bei Zutritt der Luft geht diese Farbe bald in die der alkalischen Flavopurpurinlösung über. Beizen färbt das Reductions-product ähnlich wie Gelbbeeren; die Farbe ist aber selbstverständlich seifunecht, da selbst dieses milde Alkali die Reoxydation der Ver-bindung bewirkt.

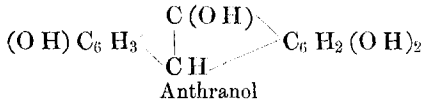
Da der leichten Oxydirbarkeit dieser Substanz wegen ihre An-lysenreinheit nicht zweifellos schien, so wurde sie für die Analyse in die Acetylverbindung übergeführt. Letztere Verbindung ergab:

		Berechnet	
	Gefunden	für $C_{14}H_6(O_2C_2H_3O)_4$	für $C_{14}H_6\left\langle \begin{array}{l} OH \\ (OC_2H_3O)_3 \end{array} \right\rangle$
C	64.70	64.39	65.21 pCt.
H	4.67	4.39	4.34 »

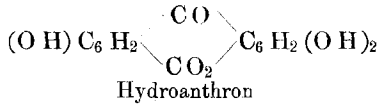
Die Acetylzahlen sind aus der Analyse derartigen Verbindungen, weil die Prozentzahlen einander oft zu nahe liegen, nicht immer ganz scharf ersichtlich; wohl ist dies aber bezüglich der Oxydationsstufe der Fall. Die vorliegende Verbindung ist daher das Tri- oder Tetra-

<sup>1)</sup> Das für die folgenden Versuche benutzte Flavo- und Anthrapurpurin erhielt ich in bereits recht reinem Zustande von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der ich für diese gütige Zuwendung zu bestem Dank verpflichtet bin. Von noch in ziemlicher Menge vorhandener Anthra- resp. Isoanthraflavinsäure wurde das Flavopurpurin durch Auskochen der Baryumsalze mit Wasser oder nach Versuchen, welche Hr. Bowman in meinem Laboratorium anstellte, so ge-trennt, dass die alkoholische Lösung der Farbstoffe mit essigsauerm Blei gefällt wurde. Die bei der Bildung der Purpurinbleisalze freiwerdende Essig-säure verhindert alsdann die Salzbildung der Anthra- und Isoanthraflavinsäure, welche demnach im Alkohol gelöst bleiben, während die Purpurine als Blei-salze ausfallen.

acetylproduct einer Verbindung  $C_{14}H_{10}O_4$ . Das Ausgangsproduct muss daher das



oder



des Flavopurpurins sein.

Um einen genaueren Einblick in den Gang dieser Reductionen zu gewinnen, wurde nun versucht, die Reductionsproducte gleich bei ihrer Entstehung zu acetyliren und dadurch beständiger zu machen. Dies gelingt leicht durch Acetyliren der Farbstoffe mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Gegenwart von Zinkstaub. Beispielsweise wendet man auf 1 Theil Flavopurpurin 2 Theile Natriumacetat, 3 Theile Zinkstaub und 10—15 Theile Essigsäureanhydrid an, und kocht das Ganze einige Minuten, wobei die Lösung fast farblos wird. Nach dem Erkalten wird das Product mit viel Wasser versetzt und einige Stunden sich selbst überlassen, filtrirt, und aus dem Niederschlag die Producte mit kochendem Eisessig ausgezogen<sup>1)</sup>.

Das Favopurpurin liefert hierbei, und so auch viele der übrigen Farbstoffe, zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander trennbare Verbindungen. Die eine ist in Eisessig schwerlöslich, und krystallisirt in fast farblosen, hellgelblichen Blättchen, die bei 239 bis 240° schmelzen. In Alkali sind sie, weil alle Hydroxyle acetylirt sind unlöslich, die farblose alkoholische Lösung zeigt eine schöne blaue Fluorescenz.

<sup>1)</sup> Auf diesem Wege erhält man die meist schön krystallisirenden acetylirten Leukofarbstoffe leicht und fast augenblicklich auch da, wo die Leukostufen selbst ihrer Unbeständigkeit wegen sehr schwer darstellbar sind. Derartige Verbindungen habe ich z. B. vom Alkannin, Santalin und Indigo aus dargestellt. Das Acetylingweiß z. B. ist eine in schönen fast weissen Nadeln aus Eisessig krystallisirende bei 226° schmelzende, sehr gut haltbare Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$ ,

	Gefunden	Berechnet
C	68.87	68.96 pCt.
H	4.69	4.59 »

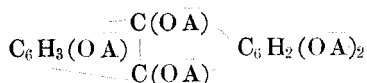
welche mit Alkali eine Indigoküpe liefert, aus der sich reiner Indigo abscheidet.



Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_5(O C_2H_3O)_5$
C	61.78	61.78	61.54 pCt.
H	4.47	4.37	4.27 »

Sie ist offenbar das Acetylproduct des Oxanthranols des Flavopurpurins:



Die Eisessigmutterlauge enthält nun noch eine leichtlösliche Verbindung, die durch Wasser gefällt, auf Porcellan getrocknet, in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt wird. Sie bildet fast farblose Flocken, die bei  $103-105^\circ$  schmelzen und in Alkali unlöslich sind.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(O C_2H_3O)_4$
C	64.18	64.50	64.39 pCt.
H	4.53	4.59	4.39 »

Hier liegt also wieder dieselbe Reduktionsstufe wie bei der Reduction des Flavopurpurins mit Zinn, Eisessig und Salzsäure vor.

Reduction des Anthrapurpurins. Bei gleichzeitiger Reduction und Acetylierung nach obiger Methode wurde eine dem Reduktionsproduct des Flavopurpurins sehr ähnliche Substanz erhalten, welche auch dieselben Analysenzahlen

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(O C_2H_3O)_4$
C	63.99		64.39 pCt.
H	4.59		4.39 »

ergab, und welche wegen der isomeren Ausgangssubstanz jedenfalls ein Isomeres der vorigen Verbindung ist.

Um die Wirkung verschiedener Reduktionsmittel zu vergleichen, hat Hr. Bowman auf meinen Wunsch die Reduction des Anthrapurpurins mit Ammoniak und Zinkstaub ausgeführt. Er erhielt dabei schliesslich helledergelbliche, mikroskopische Nadelchen, welche sich als das Anthranol oder Hydroanthron des Anthrapurpurins erwiesen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(OH)_4$
C	69.58	69.62	69.42 pCt.
H	4.56	4.28	4.13 »

Gegen Alkali verhalten sie sich den früher beschriebenen Verbindungen analog.

Acetyliert ergab diese Verbindung ein aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirendes, bei 167° schmelzendes Tetraacetylproduct:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_5$
C	64.35	64.12	64.39 pCt.
H	4.47	4.42	4.39 »

wonach also auch diese Verbindung der Anthranolstufe angehört.

Reduction des Anthragallols. Für dieselbe geht man von reinem Anthragallol aus, das zuletzt aus Eisessig umkrystallisirt ist. Die Reduction (1 Th. Farbstoff, 5 Th. Zinn, 40 Th. Eisessig unter allmählichem Zusatz von 5 Th. Salzsäure) wird unterbrochen, sobald die gelbe Farbe der Lösung am Verschwinden ist, und kochend filtrirt. Das Reductionsproduct fällt dann beim Erkalten der Lösung und geringem Wasserzusatz in schönen gelblichen Nadeln aus, die nochmals aus Eisessig umkrystallisirt ganz rein sind. Trotzdem lässt sich ein scharfer Schmelzpunkt, wie auch für viele der vorgenannten Reductionsproducte, weil sie sich beim Erhitzen leicht verändern, nicht feststellen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_{10}O_4$
C	69.04	69.42 pCt.
H	4.34	4.13 »

Hiernach ist die Substanz das Anthranol resp. Hydroanthron des Anthragallols. Sie zeigt einige recht charakteristische Eigenschaften. In Alkali löst sie sich mit gelbbrauner Farbe die beim Zutritt der Luft augenblicklich in ein prachtvolles Violett übergeht. Ebenso wirkt concentrirte Schwefelsäure, die die Substanz in der Kälte braungelb löst, in der Hitze oxydirend ein, wobei die Lösung schön violett wird. Beitzen färbt sie ähnlich wie das Reductionsproduct des Flavopurpurins.

Beim Acetyliren erhält man die Triacetylverbindung, welche bei 203—205° schmilzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7(OC_2H_3O)_2$
C	64.40	64.39 pCt.
H	4.45	4.39 »

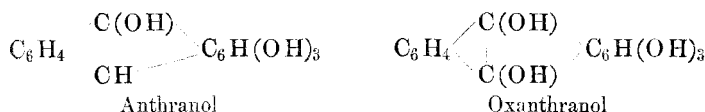
Auch hier liegt in dem Reductionsproduct die Anthranolstufe vor.

Besonders auffallend ist die prachtvoll violette Farbe, welche die alkalische Lösung des Reductionsproducts an der Luft annimmt, insofern, als diese Färbung nicht dem Anthragallol zukommt, in welches sich das Anthranol doch zurückverwandeln sollte. Um hierüber Aufschluss zu gewinnen, wurde daher die durch Luftabsorption oxydirte alkalische Lösung mit Säure gefällt, und die ausgeschiedenen violetten Flocken aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt,

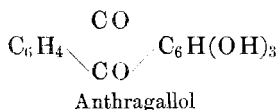
wobei man ein krystallinisches violettes Product erhielt. Dasselbe ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{14}H_8O_5$	$C_{14}H_{10}O_5$
C	65.78	65.62	65.12 pCt.
H	3.74	3.13	3.87 »

Zahlen, welche zwar mit denen des Anthragallols noch einigermaßen stimmen, aber doch auf einen etwas höheren Wasserstoffgehalt hindeuten. Das analysirte Product schien übrigens durch das Trocknen schon etwas verändert, indem es sich mehr mit der reinvioletten Farbe wie früher in Alkali löste. Ich vermurthe, dass die schöne violette Farbe einem Zwischenproduct, dem Oxanthranol des Anthragallols:



des:



angehört, welches dem höheren Wasserstoffgehalt entspricht. Diese Verhältnisse behalte ich mir indessen vor demnächst genauer feststellen.

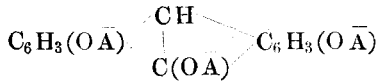
Mit Ammoniak und Zinkstaub reducirt sich das Anthragallol in derselben Weise wie mit Eisessig, Zinn und Salzsäure, das Product ist aber weniger leicht zu reinigen.

Reduction der Anthraflavinsäure. Diese Reduction hat auf meine Veranlassung Hr. stud. Lochner untersucht. Die aus der badischen Anilin- und Sodafabrik stammende Anthraflavinsäure erhielt noch viel der von Graebe und mir<sup>1)</sup> beschriebenen Oxyanthrachinonsulfosäure,  $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO_3H \end{array} \right.$  die man durch Auskochen mit Wasser entfernt. Die Anthraflavinsäure wird dann durch mehrfaches Ausziehen mit warmem Barytwasser, zersetzen ihres unlöslich zurückgebliebenen Barytlacks mit Säure, zuletzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Reductionsproduct der Anthraflavinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak erhielt Hr. Lochner in kleinen, weisslichen Nadelchen, welche sich bei der Analyse als das Anthranol resp. Hydroanthron der Anthraflavinsäure erwiesen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
	C	74.15	74.03
H	4.23	4.09	4.42 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 160, 139.

Die Verbindung wurde acetylirt, wobei schöne weissliche Nadeln erhalten wurden, welche bei  $165^{\circ}$  schmelzen. Ihre alkoholische Lösung zeigte die schön blaue Fluorescenz, welche auch für alle vorbeschriebenen Acetylleukoverbindungen charakteristisch ist. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf die Triacetylverbindung:



	Gefunden	Berechnet
C	68.07	68.18 pCt.
H	4.96	4.54 »

Reduction der Rufigallussäure bei gleichzeitiger Acetylirung (mittelst Essigsäureanhydrid, essigsäurem Natron und Zinkstaub). Das Hauptproduct ist leicht in reinem Zustande als hellgelbliche Krystalle zu erhalten, deren alkoholische Lösung schön fluorescirt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_3(\text{O}\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_7$
C	57.79	57.54 pCt.
H	4.22	4.11 »

Die Zusammensetzung stimmt auf ein völlig acetylirtes Anthranol der Rufigallussäure.

Aus dem Vorstehenden und früher bekannt Gewordenen ergibt sich, dass von den Anthrachinonfarbstoffen mehrere Leukostufen, d. h. entfärbte Verbindungen, welche sich leicht in die Farbstoffe zurückoxydiren, existiren; dass aber selbst unter recht verschiedenen Reductionsarten fast immer die charakteristische Anthranol, resp. Hydroanthronstufe festgehalten werden kann. Diese Stufe ist jetzt für folgende Farbstoffe bekannt: Oxyanthrachinon, Alizarin, Chinizarin, Chrysophansäure, Anthra- und Isoanthraflavinsäure, Anthragallol, Flavo- und Anthrapurpurin und Rufigallussäure. Für das Oxyanthrachinon, Anthragallol, Anthrapurpurin und die Anthraflavinsäure liegt, nachweislich der Acetylverbindungen die Anthranolform, für die Chrysophansäure das Alizarin und die Isoanthraflavinsäure höchstwahrscheinlich die isomere Hydroanthronform vor.

Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.