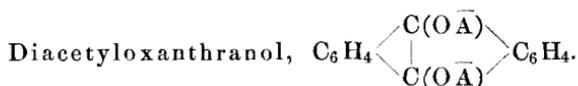


209. C. Liebermann: Ueber die Leukostufen von Anthrachinonderivaten. (Fortsetzung.)

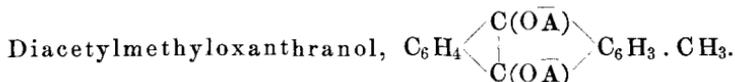
Mittelst der im ersten Theil dieser Arbeit¹⁾ von mir angegebenen Methode der gleichzeitigen Reduction und Acetylirung (durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, Zinkstaub und Natriumacetat) habe ich seitdem in meinem Laboratorium noch einige weitere Anthrachinonderivate untersuchen lassen.

Die folgenden Verbindungen sind von Hrn. Bowman dargestellt worden:



In diese Verbindung geht das Anthrachinon beim kurzen Aufkochen mit 10—15 Theilen Essigsäureanhydrid, 2 Theilen Natriumacetat und 3 Theilen Zinkstaub fast vollständig über. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wird es in schönen farblosen, bei 260° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Seine Lösungen in Alkohol oder Eisessig fluoresciren wie die aller in der Mittelgruppe acetylirten Anthranol- und Oxanthranolabkömmlinge schön bläulich. Die Verbindung ist identisch mit der einen der früher von mir²⁾ bei der Acetylirung des Oxanthranols erhaltenen:

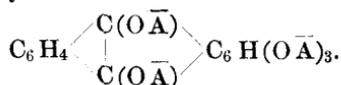
	Gefunden		Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O ₄
C	73.06	73.04	73.47 pCt.
H	4.73	4.80	4.76 »



Ist die analoge Verbindung, welche aus dem Methylantrachinon vom Schmelzpunkt 177° erhalten wird. Bei 217° schmelzende Blättchen.

	Gefunden		Ber. für C ₁₉ H ₁₆ O ₄
C	73.65		73.02 pCt.
H	5.28		5.19 »

Pentacyloxanthranol des Anthragallols,



Auch das Anthragallol ergab bei gleichzeitiger Reduction und Acetylirung eine in dieselbe Gruppe gehörige Reduktionsstufe. Nach

¹⁾ Diese Berichte XXI, 435.

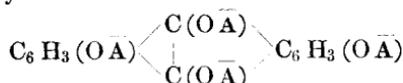
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 67.

mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erscheint die Verbindung in Nadelchen, welche bei 203° schmolzen¹⁾.

	Gefunden		Ber. für C ₁₄ H ₅ (O C ₂ H ₃ O) ₅
C	61.49		61.54 pCt.
H	4.33		4.27 »

Von Hrn. stud. Lochner habe ich ferner die gleichzeitige Reduction und Acetylirung an der Anthra- und der Isoantraflavinsäure durchführen lassen. In beiden Fällen bildeten sich je 2 Producte, von denen bisher nur je das schwerer lösliche in reinem Zustande erhältlich war.

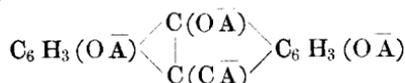
Tetracetyloxanthranol der Anthraflavinsäure,



Aus dem Gemenge der beiden Verbindungen wurde zunächst der leichter lösliche Theil durch Ausziehen mit 50-procentigem Alkohol entfernt. Der Rückstand, mehrmals aus Eisessig krystallisirt, bildete schöne seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 274°.

	Gefunden		Ber. für C ₁₄ H ₆ (O C ₂ H ₃ O) ₄ ²⁾
C	64.05	64.37	64.39 pCt.
H	4.57	4.47	4.39 »

Tetraacetyloxanthranol der Isoantraflavinsäure,



Die Trennung der beiden gleichzeitig auftretenden Substanzen wurde bewirkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50-procentiger Essigsäure, und Rekrystallisation des schwerer löslichen Antheils aus Alkohol. Bei 235—240° schmelzende Nadeln.

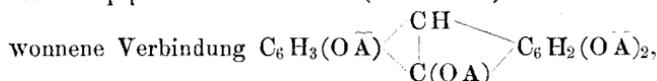
	Gefunden		Ber. für C ₁₄ H ₆ (O C ₂ H ₃ O) ₄ ²⁾
C	64.56	64.43	64.30 pCt.
H	4.49	4.64	4.39 »

Hieraus ist ersichtlich, dass bei der directen Reductionsacetylirung vielfach die Acetylproducte der Oxanthranole, d. h. einer Reductions-

¹⁾ In der früheren Abhandlung sind bei den Reductionsstufen des Anthragallols einige Druck- oder Schreibfehler stehen geblieben. S. 444 Z. 14 von unten muss es heißen »Tetraacetylverbindung« statt »Triacetylverbindung« und Zeile 11 daselbst die Formel »C₁₄H₆(O C₂H₃O)₄« statt C₁₄H₇(O C₂H₃O)₄ stehen.

²⁾ Die Verbrennung blieb bei Anwendung von Kupferoxyd unvollständig und gab erst bei Benutzung von Bleichromat scharfe Zahlen.

stufe entstehen, die ohne diesen Kunstgriff, bei gewöhnlicher (nicht-acetylirender) Reduction meist nicht fassbar ist. Dieselbe Acetylreductionsstufe hatte ich durch Reductionsacetylierung früher schon vom Flavopurpurin erhalten. Das meist gleichzeitig entstehende leichter lösliche Product scheint immer das zugehörige peracetylierte Anthranol zu sein, und dieses bei längerer Dauer der Reaction schliesslich als Hauptproduct aufzutreten. Bei einer derartigen, etwas länger fortgesetzten Acetylierungsreduction des Flavopurpurins erhielt ich nämlich als Hauptproduct die früher (l. c. S. 443) nur als Nebenproduct gewonnene Verbindung



	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{O C}_2\text{H}_3\text{O})_4$
C	64.06	64.06	64.39 pCt.
H	4.21	4.68	4.39 »

deren Schmelzpunkt übrigens, meiner früheren Angabe entgegen, sehr hoch, bei 250—260° liegt. Die frühere unrichtige Schmelzpunktsangabe ist wohl dadurch entstanden, dass damals die Substanz, durch Fällen aus Benzol mit Ligroin, nicht krystallisirt, sondern in Flocken ausgeschieden war. Ueberhaupt genügen bei dieser ganzen Reihe von Leukosubstanzen und deren Acetylproducten die geringsten Spuren von Feuchtigkeit oder zurückgehaltenem Lösungsmittel zu einer so starken Verschiebung des Schmelzpunkts, dass dieses Kennzeichen hier mit der grössten Vorsicht benutzt werden muss.

Zum Schluss möchte ich hier noch erwähnen, dass ich, nachdem die vorstehenden Arbeiten bereits abgeschlossen waren, in der Handpräparatensammlung des verstorbenen Privatdocenten Dr. Hermann Römer, die ich nach dessen Tode für die technische Hochschule erworben hatte, mehrere der hier erwähnten Reductionsproducte der Oxanthrachinone, welche als »Desoxydihydroanthraflavinsäure«, »Desoxydihydroflavo- und »Desoxydihydroisopurpurin« bezeichnet waren, auffand. Dr. Römer hat dieselben wohl zu der Zeit, als er in meinem Laboratorium die Desoxyisoanthraflavinsäure und das Desoxyalizarin¹⁾ bearbeitete, dargestellt. Wie weit er diese Verbindungen, über die er nichts publicirt hat, bereits untersucht hatte, ist mir unbekannt. Wahrscheinlich ist er an der Beendigung und Veröffentlichung seiner Versuche durch sein frühzeitiges Hinscheiden verhindert worden.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1260 und XV, 1040.