

Das Diamid wird beim Kochen mit Alkalien oder Säuren rasch hydrolysiert; nachdem es mit der 40-fachen Menge *n*-Salzsäure auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt war, konnten wir durch Ausäthern der Flüssigkeit eine reichliche Menge von α -Dihydrofuran-dicarbonsäure vom Schmp. 145° gewinnen.

315. Emil Fischer und Hermann Strauß: Synthese einiger Phenol-glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. August 1912.)

Bei der Darstellung von Phenolglucosiden nach dem alten synthetischen Verfahren von Michael, das von E. Fischer in Gemeinschaft mit E. F. Armstrong¹⁾ und K. Raske²⁾ modifiziert wurde, sind bisher nur Substanzen mit einer freien Phenolgruppe verwendet worden, offenbar weil bei mehrwertigen Phenolen die Reaktion zu verwickelt wird. Andererseits haben E. Fischer und W. L. Jennings³⁾ gezeigt, daß die mehrwertigen Phenole sich mit den Zuckern bei Gegenwart von Salzsäure leicht verbinden. Aber die so entstehenden Körper sind keine gewöhnlichen Glucoside, sondern haben eine kompliziertere, noch nicht aufgeklärte Struktur. Ende vorigen Jahres haben nun M. Cremer und R. W. Seuffert⁴⁾ durch Spaltung des Phloridzins mit Barytwasser ein Phloroglucin-glucosid erhalten, das sie Phlorin nennen, und das als Diabetes erzeugendes Mittel das Interesse der Physiologen verdient. Hr. Cremer hatte die Freundlichkeit, dem einen von uns (E. F.) eine Probe des krystallisierten Präparates zu senden. Dadurch angeregt, haben wir die Versuche zur Synthese der wahren Glucoside von mehrwertigen Phenolen wieder aufgenommen, und es ist uns in der Tat gelungen, durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Phloroglucin mit der ätherischen Lösung von Acetobrom-glucose, allerdings in recht bescheidener Ausbeute, ein Produkt zu gewinnen, das nach der Entfernung der Acetylgruppen Phloroglucin-*d*-glucosid liefert. Dieses hat sich als identisch erwiesen mit dem von Cremer und Seuffert dargestellten Phlorin.

Nach demselben Verfahren erhielten wir auch das Resorcin-*d*-glucosid. Beide Glucoside werden von Emulsin gespalten und ge-

¹⁾ B. 84, 2885 [1901]. ²⁾ B. 42, 1465 [1909]. ³⁾ B. 27, 1355 [1894].

⁴⁾ Münchner Medizinische Wochenschrift 1911, Nr. 32.

hören also zur β -Reihe, wie übrigens nach der Synthese zu erwarten war.

Endlich haben wir noch das Glucosid des 2.4.6-Tribromphenols dargestellt, weil es als Ausgangsmaterial für hochmolekulare Substanzen von bekannter Struktur geeignet erscheint.

Die Kupplung der Acetobromglucose mit dem Tribromphenol geht ziemlich leicht vonstatten und gibt befriedigende Ausbeute. Dagegen hat die spätere Abspaltung der Acetylgruppen aus dem zuerst entstehenden Tribromphenol-tetracetylglucosid einige Schwierigkeiten gemacht, weil Alkalien und Barytwasser hier nicht brauchbar sind. Erst durch Anwendung von flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gelang es, die Reaktion in befriedigender Weise durchzuführen.

Das Tribromphenolglucosid unterscheidet sich von den gewöhnlichen Glucosiden durch die Unbeständigkeit gegen Alkalien, denn es wird dadurch ähnlich den Acylderivaten der Glucose schon in mäßiger Wärme unter Bildung von Tribromphenol rasch zerstört. Das ist bei der stark elektronegativen Natur des Tribromphenols nicht besonders auffallend. Die Erscheinung verdient aber doch für das Studium der Glucoside Beachtung, denn sie zeigt, daß die Behandlung dieser Körper mit Alkalien oder alkalischen Erden um so vorsichtiger sein muß, je mehr der mit dem Zucker verbundene Rest acylartigen Charakter annimmt.

Resorcin-*d*-glucosid, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$.

Eine Lösung von 33.5 g Resorcin ($1\frac{1}{4}$ Mol.) in 243 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) wird mit einer Lösung von 100 g Acetobromglucose (1 Mol.) in 800 ccm Äther bei Zimmertemperatur auf der Maschine 24 Stunden geschüttelt, dann fügt man noch 60 ccm *n*-Natronlauge zu, schüttelt wieder 24 Stunden und verdampft die abgehobene ätherische Lösung zum Sirup. Dieser wird mit 200 ccm Wasser auf dem Dampfbad unter öfterem Umschütteln erwärmt, wobei der größte Teil in Lösung geht. Die warm filtrierte Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen sofort Öl ab, und beim 12-stündigen Stehen im Eisschrank bildet sich eine reichliche Menge von Krystallen. Diese werden abgesaugt, von dem Rest des anhaftenden Öls durch Abpressen zwischen Filtrierpapier befreit und aus kochendem Wasser (etwa 300 ccm) umkrystallisiert. Die Ausbeute schwankte zwischen 6 und 8 g. Das entspricht 5.5—7.5 % der Theorie, wenn man das Produkt als reine Tetracetylverbindung betrachtet und auf die Menge der angewandten Acetobromglucose berechnet. In Wirklichkeit ist das Präparat aber sowohl nach dem Schmelzpunkt ($90\text{--}110^\circ$), wie nach dem Verhalten

beim Umlösen und den Resultaten der Elementaranalyse ein Gemisch von Acetylderivaten des Resorcin-glucosids. Wahrscheinlich findet bei der langen Dauer der Reaktion eine partielle Abspaltung der Acetylgruppen durch das Alkali statt.

Wir haben darauf verzichtet, das Gemisch in die einzelnen Bestandteile zu zerlegen, sondern es direkt durch totale Verseifung in das einfache Glucosid verwandelt.

Zu dem Zweck wurde die Lösung von 6 g Acetylkörpern in 100 ccm Alkohol mit der Lösung von 20 g reinem krystallwasserhaltigem Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser vermischt und 24 Stunden bei 37° aufbewahrt. Es ist durchaus ratsam, diese Operation in einer Porzellanflasche auszuführen, da bei der Anwendung von Glasgefäßen die Verunreinigung der Lösung durch Alkalisalze kaum vermieden werden kann. Jetzt wird die Flüssigkeit unter geringem Druck bei 30° soweit eingedampft, daß der Alkohol größtenteils entfernt ist, dann das Barium genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat, welches keine überschüssige Schwefelsäure enthalten darf, unter 10—15 mm Druck aus einem Bade von etwa 45° zur Trockne verdampft. Wir haben diese Operation in Jenaer Geräteglas ausgeführt, um die Auflösung von Alkali zu vermeiden. Den Rückstand haben wir schließlich mit warmem absolutem Alkohol aufgenommen, um Spuren von Bariumsalzen zu entfernen. Beim Verjagen des Alkohols bleibt eine amorphe Masse zurück. Löst man diese in wenig Wasser und läßt im Exsiccator verdunsten, so scheidet sich das Glucosid krystallinisch aus. Die Krystalle werden durch Abpressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge befreit. Zur völligen Reinigung wurde die Lösung in Alkohol und die Krystallisation aus Wasser nochmals wiederholt. Die Ausbeute betrug dann 2.5—3 g. Die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz verlor bei 100° unter 15 mm Druck nicht mehr an Gewicht.

0.1588 g Sbst.: 0.3069 g CO₂, 0.0862 g H₂O. — 0.1292 g Sbst.: 0.2498 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₇ (272.13). Ber. C 52.92, H 5.93.
Gef. » 52.71, 52.73, » 6.07, 5.67.

Zur optischen Bestimmung diente die wäßrige Lösung.

I. 0.2126 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.6728 g. $d^{23} = 1.025$. Drehung bei 23° und Natriumlicht im 1/2-dm-Rohr 2.87° nach links. $[\alpha]_D^{23} = -70.41^\circ (\pm 0.4^\circ)$.

Weitere Bestimmungen ergaben:

II. $[\alpha]_D^{24} = -70.62^\circ$. III. $[\alpha]_D^{24} = -69.94^\circ$.

IV. $[\alpha]_D^{24} = -70.02^\circ$.

Das Resorcin-glucosid kristallisiert aus Wasser in farblosen kurzen Nadeln. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es bei 185° zu sintern und schmilzt bei 190° (korr.). In Wasser und warmem Alkohol ist es sehr leicht löslich, dagegen in anderen indifferenten organischen Solvenzien schwer oder gar nicht löslich. Es schmeckt bitter. Fehlingsche Lösung wird beim kurzen Kochen nicht reduziert. Durch verdünnte Säuren wird das Glucosid bei 100° ziemlich rasch hydrolysiert. Ebenso wirkt Emulsin, wie folgender Versuch zeigt. Eine Lösung von 0.3 g Resorcin-glucosid in 5 ccm Wasser wurde mit 0.03 g Emulsin (aus Aprikosenkernen) und einigen Tropfen Toluol bei 37° aufbewahrt. Nach einigen Stunden war schon eine reichliche Menge von Zucker entstanden, und nach 48 Stunden betrug seine Menge 77% der Theorie.

Phloroglucin-*d*-glucosid, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$.

49.2 g krystallwasserhaltiges Phloroglucin ($1\frac{1}{4}$ Mol.) werden in 243 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) und 50 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe einer Lösung von 100 g Acetobromglucose (1 Mol.) in 700 ccm Äther bei Zimmertemperatur auf der Maschine 48 Stunden geschüttelt. Da die Reaktion der wäßrigen Lösung nach einiger Zeit sauer wird, so fügt man während dieser Zeit noch 2-mal 31 ccm *n*-Natronlauge hinzu. Nachdem im ganzen 72 Stunden geschüttelt ist, wird die ätherische Lösung abgehoben, auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingengt und längere Zeit bei 0° aufbewahrt. Dabei tritt in der Regel Krystallisation ein. Rascher und sicherer erfolgt diese, wenn man impfen kann. Zur Vervollständigung der Krystallisation kühlt man schließlich die Flüssigkeit noch einige Stunden im Gemisch von Salz und Eis, saugt dann die Krystalle ab, verreibt sie mit wenig Äther und erhält durch abermaliges Absaugen ein Präparat, das beim Erwärmen Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert. Das Produkt wird schließlich aus der 20-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert, wobei es in farblosen Nadeln ausfällt. Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Versuchen 8—10 oder 7—9% der Theorie, berechnet auf die angewandte Acetobromglucose unter der Voraussetzung, daß das Präparat die Tetracetylverbindung des Phloroglucin-glucosids sei. In Wirklichkeit aber ist es, ebenso wie im vorhergehenden Falle, ein Gemisch von Acetylprodukten, wie aus der Analyse und dem unscharfen Schmelzpunkt hervorging.

Wir haben deshalb auch hier das Präparat direkt durch Verseifung in Phloroglucin-glucosid übergeführt. Zu dem Zweck wurden 5 g des Acetylkörpers in die Lösung von 10 g reinem wasserhaltigem Bariumhydroxyd und 100 g Wasser eingetragen. Da der

Acetylkörper saure Eigenschaften hat, so entsteht hier eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit. Diese wurde 15 Stunden bei 37° aufbewahrt, dann filtriert, der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat unter geringem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgelaugt. Die alkoholische Lösung läßt sich durch kurzes Aufkochen mit wenig Tierkohle fast völlig entfärben. Beim Verdunsten unter vermindertem Druck bleibt das Glucosid als amorphe Masse zurück. Löst man diese in wenig Wasser und läßt im Exsiccator verdunsten, so beginnt nach kurzer Zeit die Krystallisation. Viel rascher erfolgt diese beim Impfen. Die Krystalle werden schließlich von dem Rest der Mutterlauge durch scharfes Abpressen befreit. Die Ausbeute an diesem schon fast reinen Präparat betrug in der Regel die Hälfte des angewandten Acetylkörpers. Zur völligen Reinigung wurde in heißem Aceton gelöst, die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Essigäther verdünnt und dann unter geringem Druck ziemlich stark eingeeengt. Hierbei scheidet sich das Glucosid in farblosen Krystallen aus.

0.1527 g Sbst. (im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getr.): 0.2806 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1519 g Sbst. (nochmals umkrystallisiert): 0.2789 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₈ (288.13). Ber. C 49.98, H 5.60.

Gef. » 50.12, 49.91, » 5.61, 5.64.

Zur optischen Bestimmung diente die wäßrige Lösung.

I. 0.01835 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 0.26185 g. $d_{20}^{20} = 1.038$. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr 2.72° nach links bei 20° und Natriumlicht. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -74.79^\circ (\pm 0.5^\circ)$.

II. 0.02607 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 0.29716 g. $d_{20}^{20} = 1.028$. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 20° 3.36° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -74.51^\circ$.

Weitere Bestimmungen ergeben:

III. $[\alpha]_D^{22} = -74.58^\circ$. IV. $[\alpha]_D^{22} = -73.71^\circ$.

Das Glucosid hat keinen konstanten Schmelzpunkt. Im Capillarrohr rasch erhitzt, beginnt es gegen 231° (korr.) zu sintern und schmilzt bis etwa 239° (korr.) zu einer hellbraunen Flüssigkeit, in der schwache Gasentwicklung stattfindet. Es krystallisiert aus Wasser in strahligen Aggregaten. Bei langsamem Eindunsten wurde ein Krystall erhalten, der wie eine einseitige quadratische Pyramide aussah und dessen Basis 4—5 mm lang und breit war. Das Glucosid löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aceton und sehr schwer in Äther. Von heißen verdünnten Mineralsäuren wird es rasch hydrolysiert. Ebenso wirkt Emulsin, mit welchem der Versuch unter denselben Bedingungen und mit gleichem Resultate wie beim Resorcin-glucosid ausgeführt wurde.

Wie schon oben erwähnt, ist das synthetische Phloroglucin-*d*-glucosid identisch mit dem Phlorin von M. Cremer und R. W. Seuffert. Wir haben in Bezug auf die äußeren Eigenschaften, den Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Emulsin und das optische Drehungsvermögen (gefunden $[\alpha]_D^{20} = -74.06^\circ$ für Phlorin) keinen Unterschied beobachten können. Die Resultate von Cremer und Seuffert werden also durch die Synthese durchaus bestätigt. Da letztere ziemlich schlechte Ausbeute gibt, so dürfte für die praktische Bereitung das Verfahren von Cremer und Seuffert vorzuziehen sein.

Dagegen ist unser Präparat ganz verschieden von dem amorphen *d*-Glucose-Phloroglucin¹⁾, das von Emulsin nicht gespalten wird und $[\alpha]_D^{20} = -24.9^\circ$ hat.

2.4.6-Tribrom-phenol-tetracetyl-*d*-glucosid.

50.2 g Tribromphenol (1 $\frac{1}{4}$ Mol.) wurden in 152 ccm *n*-Natronlauge (1 $\frac{1}{4}$ Mol.) gelöst, eine Lösung von 50 g Acetobromglucose (1 Mol.) in 500 ccm Äther zugefügt und 8 Stunden auf der Maschine bei 20–24° geschüttelt. Während der Operation fiel eine kleine Menge des Produkts in farblosen Nadeln aus. Die Hauptmenge krystallisierte nach dem Einengen des Äthers auf etwa 100 ccm. Die abgesaugte und abgepreßte Masse wurde aus der fünffachen Menge heißen Alkohols umkrystallisiert. Ausbeute 32 g analysenreiner Substanz oder 40% der Theorie.

0.2017 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getrocknet): 0.1728 g AgBr. — 0.1697 g Sbst.: 0.2254 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₂₀H₂₁O₁₀Br₃ (660.93). Ber. C 36.31, H 3.20, Br 36.28.

Gef. » 36.22, » 3.35, » 36.46.

Zur optischen Bestimmung diente eine Lösung in Pyridin (Kahlbaum I).

I. 0.3534 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 3.7126 g. $d^{25} = 1.016$. Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 0.86° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{25} = -8.89^\circ$.

II. 0.2025 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.1749 g. $d^{26} = 1.014$. Drehung 0.81° nach links im 1-dm-Rohr. Mithin $[\alpha]_D^{26} = -8.58^\circ$.

Die Substanz sintert bei 190° (korr. 192°) und schmilzt bei 193–194° (korr. 195–196°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie bildet lange, biegsame Nadeln, ist in heißem Alkohol und Äther leicht, in kochendem Wasser sehr wenig löslich.

2.4.6-Tribrom-phenol-*d*-glucosid, C₆H₂Br₃.O.C₆H₁₁O₅.

Die Darstellung des Glucosids aus der Acetylverbindung durch Behandlung mit Bariumhydroxyd oder Alkalien in wäßrig-alkoholischer

¹⁾ Vongerichten und Müller, B. 39, 241 [1906].

Lösung gelingt nicht, weil Tribromphenol abgespalten wird. Recht befriedigende Resultate erhielten wir aber durch flüssiges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, wobei es vorteilhaft ist, die Reaktion durch Schütteln zu befördern. Dementsprechend wurden 20 g Acetylkörper mit ungefähr 70 ccm flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei 20—25° geschüttelt, wobei langsam Lösung erfolgte. Nach 40 Stdn. wurde unterbrochen, das Ammoniak nach Öffnen des Rohres verdunstet und der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser sorgfältig ausgelaugt. Die Ausbeute an diesem schon ziemlich reinen, stickstofffreien Produkt betrug 11 g oder 73.7% der Theorie. Zur Reinigung wurde aus heißem Amylalkohol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde nochmals in der gleichen Weise umgelöst und im Vakuum-exsiccator getrocknet.

I. 0.352 g Subst.: 0.1456 g CO₂, 0.0346 g H₂O. — 0.1570 g Subst.: 0.1806 g AgBr. — II. 0.1545 g Subst.: 0.1669 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.1974 g Subst.: 0.2248 g AgBr.

C₁₂H₁₃O₆Br₂ (492.86). Ber. C 29.22, H 2.66, Br 48.65.
Gef. » 29.37, 29.46, » 2.86, 2.69, » 48.95, 48.47.

Wegen der geringen Löslichkeit in den gewöhnlichen Solvenzien wurde für die optische Bestimmung die Lösung in Pyridin (Kahlbaum I) benutzt.

I. 0.1942 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 2.3132 g. $d^{26} = 1.023$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 26° und Natriumlicht 2.00° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{26} = -23.29^\circ$.

II. 0.1309 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 1.6408 g. $d^{26} = 1.020$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 26° und Natriumlicht 1.89° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{26} = -23.23^\circ$.

Das Tribromphenol-glucosid schmilzt im Capillarrohr nach kurz vorübergehendem Sintern bei 207—208° (korr.) zu einer schwach braunen Flüssigkeit und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung. Es schmeckt sehr bitter. In heißem Alkohol, Aceton und Benzol ist es leicht löslich, dagegen recht schwer in Äther, Essigäther und Petroläther. Von kochendem Wasser wird es auch in erheblicher Menge aufgenommen. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in der Regel in feinen, farblosen Nadeln ab. Bemerkenswert ist das Verhalten des Glucosids gegen Alkalien. Erwärmt man es mit verdünnter Lauge, so löst es sich ziemlich rasch. Die Flüssigkeit färbt sich etwas gelb und bleibt beim Abkühlen klar. Säuert man aber an, so entsteht sofort ein starker Niederschlag von Tribromphenol.

Offenbar wird das Glucosid in Tribromphenol und Zucker gespalten. Letzterer erleidet dann natürlich weitere Veränderungen durch das warme Alkali. Dementsprechend färbt sich die Flüssigkeit

etwas gelb, und setzt man von vornherein Fehlingsche Lösung zu, so wird sie in erheblicher Menge reduziert. Hierdurch unterscheidet sich die Substanz von den gewöhnlichen Glucosiden, die auf Fehlingsche Lösung bei kurzem Kochen keine Wirkung ausüben. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Tribromphenolglucosid auch leicht hydrolysiert. Ebenso wirkt Emulsin.

Für den Versuch diente eine Lösung von 0.5 g Glucosid in 100 ccm heißem Wasser. Sie wurde auf 37° abgekühlt, wobei ein Teil des Glucosids ausfiel, mit 0.2 g Emulsin und 10 Tropfen Toluol versetzt und 3 Tage bei 37° aufbewahrt. Die Menge des in Freiheit gesetzten und durch den Schmelzpunkt charakterisierten Tribromphenols, das ausgeäthert, dem Äther mit verdünntem Alkali entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt wurde, betrug 80% der Theorie.

Für die Gewinnung des Glykolaldehyd-*d*-glucosids, dessen Kenntnis für das Studium der Disaccharide sehr erwünscht wäre, schien mir die Oxydation des Allylglucosids der geeignete Weg zu sein. Ich habe deshalb letzteres durch Hrn. Dr. med. Josef Severin darstellen lassen. Allylalkohol und Acetobromglucose reagieren bei Gegenwart von Silbercarbonat in normaler Weise und geben Allyl-tetracetyl-*d*-glucosid vom Schmp. 88—89° ($[\alpha]_D^{21} = -26.3$). Daraus entsteht durch Verseifung mit Baryt das Allyl-*d*-glucosid vom Schmp. 102—103° ($[\alpha]_D^{20} = -42.3$). Ferner addiert der Acetylkörper leicht Brom. Das Dibromid schmilzt bei 87—88° und hat $[\alpha]_D^{21} = -11.4$. Bei der Behandlung mit Basen verliert es nicht allein die Acetylgruppen, sondern auch Bromwasserstoff und verwandelt sich in Monobromallyl-*d*-glucosid. Die genauere Beschreibung der Versuche wird später erfolgen.

E. Fischer.

316. Yasusabro Hirose:

Über die Reduktion einiger Oxy-anthrachinone.

(Eingegangen am 1. August 1912.)

Reduktionsstufen von Oxy-anthrachinonen sind schon vor längerer Zeit, namentlich von Liebermann und seinen Schülern, dargestellt worden. Doch besitzen wir noch keine sichere Kenntnis, wann die Anthranol- oder wann die Dianthranol-Stufe entsteht, oder ob es sich um die Anthrol- oder die Anthron-Stufen handelt.

Da seit jenen Untersuchungen einige neue Methoden Einblick in die Konstitution solcher Verbindungen — die Restmethode Liebermanns für die acetylierten Oxyanthrachinone, die Bestimmung freier