

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

Hydroxyle nach Zerewitinoff — aufgefunden sind, und auch von einigen erst später zugänglich gewordenen Oxyanthrachinonen die Reduktionsstufen überhaupt noch nicht bekannt sind, so hoffte ich, diese unter Zuhilfenahme der Analyse, der Molekulargewichts-Bestimmungen, der direkten Essigsäure-Bestimmungen aus den Acetylprodukten und den oben genannten neueren Methoden nicht allein darstellen, sondern in ihrer Konstitution leicht völlig aufklären zu können. Dies um so mehr, als mir vom Chrysozin, Anthrarufin, Chinalizarin und Anthrachryson durch die Güte des Hrn. Prof. Liebermann sehr reine Präparate zu Gebote standen, welche für die Ausführung solcher Arbeiten Vorbedingung sind.

Die Ausführung erwies sich aber weit schwieriger als angenommen, obwohl zwei vortreffliche Methoden der Reduktion durch Liebermann¹⁾ zu Gebote standen, nämlich die direkte Reduktion in saurer Lösung mit Eisessig, Zinn und rauchender Salzsäure und andererseits die die Hydroxylgruppen sogleich acetylierende mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub, die auch beide mit Erfolg angewendet wurden. Im Folgenden wird die erstere Methode immer als Reduktion mit Zinn und Salzsäure, die zweite als acetylierende Reduktion bezeichnet werden.

Im Verlaufe der Arbeiten zeigte es sich, daß bisweilen die Acetylgruppen nicht erkannt werden können, weil sie alle mit den Ausgangssubstanzen praktisch dieselbe prozentische Zusammensetzung zeigen. Die direkte Acetyl-Abspaltung und -Bestimmung gibt recht unsichere Zahlen, zumal eine kleine Menge des Reduktionsproduktes bisweilen mit der Essigsäure im Wasserdampf mit übergeht. Die Restmethode ist hier für die acetylierten Verbindungen sehr viel weniger gut anwendbar als bei den acetylierten Oxyanthrachinonen selbst, weil das Reduktionsprodukt nicht mehr so vollständig aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ausfällt, wie das Oxyanthrachinon und man nicht sicher ist, in welcher Zusammensetzung das leicht oxydable Reduktionsprodukt zurückbleibt. Auch dieses erst zum Oxyanthrachinon zu oxydieren und dann zur Wägung zu bringen, führte zu keinem analytisch genügenden Erfolg. Die Methode von Zerewitinoff gab gute und in den Kontrollversuchen übereinstimmende Resultate; daraus ergab sich aber auch, daß auch bei der acetylierenden Reduktion die Anthranol-Hydroxyle, namentlich wenn es sich um zwei solche handelt, nicht immer acetyliert werden, oder beim Umkrystallisieren die Acetylgruppen leicht verlieren.

¹⁾ B. 21, 436 [1888].

Experimentelles.

Die erhaltenen Resultate seien hier kurz zusammengestellt. Die besonderen Ursachen, weshalb an bestimmten Stellen die Versuche nicht weiter fortgeführt wurden, sind im Vorstehenden angedeutet und sollen nicht in jedem Einzelfalle wiederholt werden.

Anthrachryson: Die direkte Reduktion gab ein nicht genügend brauchbares Produkt. Die acetylierende Reduktion ergab eine Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig aus weißgelblichen, mikroskopischen Nadelchen bestand, die bei 245° schmolzen. Wie alle diese Verbindungen, lösen sie sich in kaltem Alkali anfangs nicht, allmählich stärker und vollständig beim Erhitzen unter Oxydation und Vertiefung des Farbentons bis zu dem des nicht reduzierten Ausgangsfarbstoffes.

0.1615 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1573 g Sbst.: 0.3523 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.3596 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C ₁₄ H ₅ (OC ₂ H ₃ O) ₅ .	Ber. C 61.54,	H 4.27.
C ₁₄ H ₆ O(OC ₂ H ₃ O) ₄ .	» » 61.98,	» 4.23.
Gef. »	61.47, 61.08, 61.27,	» 4.53, 4.27, 4.30.

Die Zahlen entsprechen am besten einem Pentaacetoxy-anthracen, sie liegen aber auch einem Tetraacetoxy-anthranol oder -anthron nicht sehr fern. Um zu sehen, ob die Verbindung auch vollständig acetyliert sei, habe ich sie nochmals acetyliert, aber dieselbe Verbindung mit derselben prozentischen Zusammensetzung zurückerhalten.

0.1640 g Sbst.: 0.3676 g CO₂, 0.0620 g H₂O: Gef. C 61.13, H 4.25.

Da die weiteren Aufschlüsse zur genauen Fixierung der Formel nicht genügten, wurde versucht, zu besseren Resultaten durch vorherige Verätherung des Anthrachrysons zu gelangen. Diese wurde in alkalischer Lösung mit Methylsulfat ausgeführt. Die volle Methylierung gelang aber nicht, wie dies auch Graebe¹⁾ an anderen Beispielen erfahren hat. Das Hauptprodukt war Trimethyl-anthrachryson, welches aus dem alkalischen Reduktionsprodukt so isoliert werden konnte. Der in Alkali unlösliche Teil, wohl etwas Tetramethyl-anthrachryson neben Trimethyl-anthrachryson, vielleicht in Form seines schwer löslichen Natriumsalzes, wurde abfiltriert, vom Filter genommen, angesäuert und mit Chloroform ausgekocht. Aus der erkalteten Chloroformlösung wurde nun mit 25-prozentiger Natronlauge die Trimethylverbindung teils in fester Form, teils in alkalischer Lösung herausgeholt und das Chloroform, das wohl etwas Tetramethyl-anthrachryson enthielt, entfernt.

¹⁾ A. 349, 201 [1906].

Nach dem Ansäuern mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Das Trimethyl-anthrachryson bildet gelbe Nadelchen, die bei 225° schmelzen.

0.1827 g Sbst.: 0.4360 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1725 g Sbst.: 0.4089 g CO₂, 0.0711 g H₂O.

C₁₄H₄O₂(OH)(OCH₃)₃. Ber. C 64.97, H 4.46.
Gef. » 65.08, 64.65, » 4.68, 4.58.

Daß die Verbindung der Trimethyläther ist, zeigt die Methoxylbestimmung nach Zeisel.

0.2831 g Sbst.: 0.6082 g AgJ.

C₁₄H₄O₂(OH)(OCH₃)₃. Ber. 3CH₃ 14.33. Gef. 3CH₃ 13.69.

Demnach ist noch eine Hydroxylgruppe des Anthrachrysons frei. Dies wurde durch Darstellung der Acetylverbindung bewiesen.

Acetyl-trimethyl-anthrachryson, C₁₄H₄O₂(O.C₂H₃O)(OCH₃)₃. Gelbliche, bei 220° schmelzende, in Eisessig leicht lösliche Nadeln.

0.1809 g Sbst.: 0.4250 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₇. Ber. C 64.04, H 4.21.
Gef. » 64.07, 63.87, » 4.48, 4.52.

Den Beweis für Anwesenheit einer Acetylgruppe, welcher durch die Analysenzahlen nicht voll erbracht werden konnte, gab die Methoxylbestimmung dieser Substanz nach Zeisel.

0.2933 g Sbst.: 0.5818 g AgJ.

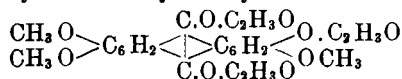
C₁₄H₄O₂(O.C₂H₃O)(OCH₃)₃. Ber. 3CH₃ 12.64. Gef. 3CH₃ 12.65.

Auch wird durch konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte (Liebermanns Restmethode) eine Acetylgruppe ohne Verlust der Methylgruppen und unter Regenerierung des Ausgangs-Trimethyl-anthrachrysons abgespalten.

0.2417 g Sbst.: 0.2150 g Rest.

C₁₄H₄O₂(O.C₂H₃O)(OCH₃)₃. Ber. C₁₇H₁₄O₆ 88.20. Gef. C₁₇H₁₄O₆ 88.95.

Triacetyl-trimethyl-dihydro-anthrachryson,



Das bei acetylierender Reduktion erhaltene vorstehende Produkt krystallisiert aus Eisessig in hellgelben, bei 241° schmelzenden Nadelchen.

0.1872 g Sbst.: 0.4272 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1629 g Sbst.: 0.3727 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₂₃H₂₂O₉. Ber. C 62.44, H 4.98.
Gef. » 62.23, 62.40, » 5.43, 4.22.

Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0.1513 g Sbst.: 0.2420 g AgJ.

$C_{23}H_{22}O_9$. Ber. 3 CH_3 10.18. Gef. 3 CH_3 10.13.

Nachweis von drei Acetylgruppen: Eine gewogene Menge der Substanz wurde durch Kochen mit 10-proz. Kalilauge verseift und das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Die gebildete Essigsäure wurde mit Wasserdampf abdestilliert und im Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali titriert.

0.2372 g Sbst.: 16.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali, 0.0899 g KOH. — 0.2745 g Sbst.: 18.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali, 0.1039 g KOH.

$C_{23}H_{22}O_9$. Ber. 3 $C_2H_4O_2$ 40.72. Gef. 3 $C_2H_4O_2$ 40.51, 40.47.

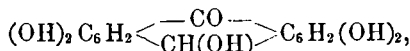
Für die Restbestimmung wurde die Substanz in einem eisgekühlten Wägegläschen mit fünf bis sechs Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt und vierundzwanzig Stunden lang stehen gelassen. Dann wurde unter Kühlung die drei- bis vierfache Menge Eiswasser hinzugegeben, nochmals vierundzwanzig Stunden stehen gelassen und der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen und gewogen.

0.4920 g Sbst.: 0.3547 g Rest.

$C_{22}H_{22}O_9$. Ber. $C_{17}H_{16}O_6$ 71.49. Gef. $C_{17}H_{16}O_6$ 72.09.

Die Reduktion des Trimethyl-anthrachrysons mit Zinn, Eisessig und rauchender Salzsäure konnte nicht zur Anwendung gebracht werden, weil dabei gleichzeitig Methyl abgespalten wurde.

Chinalizarin. Bei der Reduktion mit Zinn, Eisessig und Salzsäure wurde die Oxanthranol-Stufe,



in orangegelben Nadeln von 245° Schmelzpunkt krystallisiert erhalten.

0.1788 g Sbst.: 0.4050 g CO_2 , 0.0625 g H_2O . — 0.1800 g Sbst.: 0.4043 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1763 g Sbst.: 0.3949 g CO_2 , 0.0571 g H_2O .

$C_{14}H_5O(OH)_5$. Ber. C 61.31, H 3.65.

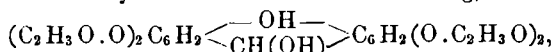
Gef. » 61.77, 61.26, 61.09, » 3.88, 3.93, 3.60.

Hydroxylbestimmungen nach Zerewitinoff: 0.0608 g Sbst.: 26.6 ccm CH_4 (18°, 752 mm). — 0.0604 g Sbst.: 26.9 ccm CH_4 (18°, 749 mm).

$C_{14}H_5O(OH)_5$. Ber. 5 OH 31.0, OH-Zahl 5.0.

Gef. » 30.3, 30.7, » 4.9, 4.9.

Ein Tetraacetyl-Produkt dieser Verbindung,



erhält man offenbar bei der acetylierenden Reduktion des Chinalizarins. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 215°, deren Lösungen bläulich fluorescieren.

0.1700 g Sbst.: 0.3702 g CO_2 , 0.0692 g H_2O . — OH-Bestimmung (Zerewitinoff): 0.1223 g Sbst.: 5.5 ccm CH_4 (18°, 760 mm).

$C_{14}H_5O(OH)(O.C_2H_3O)_4$. Ber. C 59.73, H 4.07, 1 OH 3.8, OH-Zahl 1.0.

Gef. » 59.39, » 4.52, » 3.2, » 0.84.

Es ist durchaus nicht leicht, immer zu dem nämlichen Reduktionsprodukt zu gelangen. Unter scheinbar gleichen Bedingungen entstand ein anderes Mal eine Verbindung von abweichender Zusammensetzung, welche das Tetra- oder Pentaacetyl-Produkt — beide haben fast die gleiche Zusammensetzung — nicht des Oxanthranols, sondern des um ein Sauerstoffatom ärmeren Anthranols des Chinalizarins gewesen sein dürfte:

0.1623 g Sbst.: 0.3668 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1715 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1694 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.0689 g H₂O.

C₁₄H₅(O.C₂H₃O)₅. Ber. C 61.54, H 4.27.

C₁₄H₆(O.C₂H₃O)₄. » » 61.97, » 4.23.

Gef. » 61.44, 61.29, 60.85, » 4.23, 4.00, 4.52.

Anthrarufin. Bei der Reduktion mit Zinn, Eisessig und Salzsäure wurde die Hydranthron-Stufe des Farbstoffs:

OH.C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ C₆H₃.OH, erhalten, wie folgende Zahlen beweisen:

0.1822 g Sbst.: 0.4937 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 0.4895 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — OH-Bestimmung (Zerewitinoff): 0.1053 g Sbst.: 23.4 ccm CH₄ (18°, 760.4 mm). — 0.0773 g Sbst.: 16.6 ccm CH₄ (18°, 758.4 ccm). — 0.0625 g Sbst.: 13.4 ccm CH₄ (18°, 766 mm).

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.3, H 4.43, 2OH 15.0,

Gef. » 73.7, 73.96, » 4.9, 4.6, » 15.6, 15.0, 15.1,

Ber. OH-Zahl 2.0.

Gef. » 2.1, 2.0, 2.0.

Bei der acetylierenden Reduktion entstand das triacetylierte Anthranol des Anthrarufins, dessen weiße Nadelchen zwischen 248—255° schmolzen.

0.1638 g Sbst.: 0.4101 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.1697 g Sbst.: 0.4210 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — Bei der Restbestimmung ergaben 0.5538 g Sbst.: 0.3645 g Rest.

C₁₄H₇(O.C₂H₃O)₃. Ber. C 68.18, H 4.54, Rest 68.2.

Gef. » 68.28, 68.15, 67.66, » 4.59, 4.88, 4.78, » 65.8.

Als zum Ausgangspunkt der acetylierenden Reduktion statt des Anthrarufins seine Diacetyl-Verbindung gewählt wurde, blieb unter sonst gleichen Bedingungen die Reduktion bei der Dianthranol-

Stufe, C₂H₃O.O.C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \text{C} \end{array} \right\rangle$ C₆H₃.O.C₂H₃O, stehen. Die bei C.O.C₂H₃O

265—270° schmelzenden, fast weißen Blättchen, deren Lösung stark fluorescierte, ergaben:

0.1716 g Sbst.: 0.4087 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1848 g Sbst.: 0.4405 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — OH-Bestimmung (Zerewitinoff): 0.0718 g Sbst.: 3.4 ccm CH₄ (18°, 754.5 mm). — 0.0973 g Sbst.: 4.6 ccm CH₄ (18°, 754.6 mm).

$C_{14}H_6(OH)(O.C_2H_3O)_2$. Ber. C 65.22, H 4.34,
 Gef. » 64.99, 65.44, » 4.46, 4.61,
 Ber. 1 OH 4.62, OH-Zahl 1.00.
 Gef. » 3.57, 3.28, » 0.77, 0.71.

Chrysazin. Mit Zinn, Salzsäure und Eisessig wurde die Anthranol-Stufe, $OH.C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ \diagdown \diagup \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_3.OH$, gewonnen, deren gelbe

Blättchen bei 180° schmolzen.

0.1641 g Sbst.: 0.4440 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.1198 g Sbst.: 0.3242 g CO_2 , 0.0477 g H_2O . — 0.1688 g Sbst.: 0.4590 g CO_2 , 0.0688 g H_2O . — OH-Bestimmung (Zerewitinoff): 0.0552 g Sbst.: 18.0 ccm CH_4 (18° , 754.8 mm).
 $C_{14}H_7(OH)_3$. Ber. C 74.33, H 4.43, 3 OH 22.6, OH-Zahl 3.0.
 Gef. » 73.8, 73.8, 74.2, » 4.81, 4.42, 4.53, » 22.6, » 3.0.

Bei der acetylierenden Reduktion sowohl des Chrysazins als des Diacetylchrysazins wurde stets die nämliche Verbindung — sie schmilzt bei $188-190^\circ$ — erhalten, welche als Diacetyl-oxanthranol des Chrysazins, $C_2H_3O.O.C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} -CO- \\ \diagdown \diagup \\ CH(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_3.O.C_2H_3O$, zu bezeichnen ist.

0.1869 g Sbst.: 0.4534 g CO_2 , 0.0650 g H_2O . — 0.1812 g Sbst.: 0.4390 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.1763 g Sbst.: 0.4285 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . — OH-Bestimmung (Zerewitinoff): 0.1101 g Sbst.: 10.0 ccm CH_4 (18° , 752.6 mm).
 $C_{18}H_{14}O_6$. Ber. C 66.26, H 4.29, 1 OH 5.21, OH-Zahl 1.0.
 Gef. » 66.15, 66.07, 66.23, » 3.85, 4.72, 4.54, » 6.29, » 1.2.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

317. O. Hauser und A. Lewite: Über das Verhalten von Phenolen, Naphtholen und Phenol-carbonsäuren gegen vierwertiges Titan.

(Eingegangen am 3. August 1912.)

Die unter dem Namen Chromotropsäure in den Handel kommende 1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-disulfosäure besitzt bekanntlich die Eigenschaft, mit Metalloxyden Lacke von sehr verschiedener Färbung zu geben, worauf auch ihr Name hindeuten soll. Hierdurch veranlaßt, prüfte K. A. Hofmann¹⁾ auch die Reaktion der Säure gegen saure Titanlösungen und fand in ihr ein Reagens von außerordentlicher Empfindlichkeit für vierwertiges Titan. Selbst in äußerster Verdün-

¹⁾ Geisow, Münchener Diss., 1902.