

Als wir die Niederschrift der voranstehenden Ausführungen bereits beendet hatten, erschien die Mitteilung von König und Elöd¹⁾, die sich in gewissem Sinne mit dem deckt, was wir hier angeführt haben; trotzdem hielten wir es für das Beste, den Text unserer Abhandlung unverändert zu lassen.

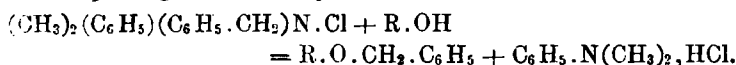
The Imperial College of Science, London.

167. M. Tschilikin: Benzylderivate des Anthrachinons.

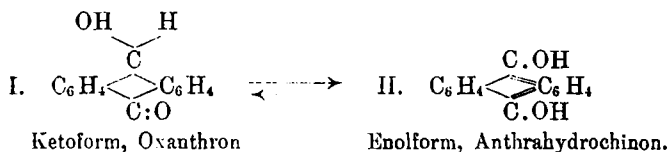
[Aus d. Chem. Laboratorium der Prochoroffschen Dreierbergen-Manufaktur.]

(Eingegangen am 6. März 1914.)

Beim Studieren der Reaktion zwischen Indigo und Dimethylphenyl-benzyl-ammoniumchlorid in Gegenwart von Reduktionsmitteln, ist zuerst von Holt²⁾ und später von Porai-Koschitz³⁾ vorausgesetzt worden, daß die Reaktion unter Bildung des Benzyläthers des Leukoindigos verläuft. Ebenso hat Porai-Koschitz⁴⁾ gezeigt, daß bei der Anwendung derselben Reaktion sich beim β -Naphthol und bei andren Phenolen in allen Fällen ein einfacher Äther an Stelle der OH-Gruppe unter Abspaltung von Dimethylanilin bildet:



Beim Untersuchen derselben Réaktion bei Verwendung von Anthrachinon hätte man ebenfalls die Bildung eines Äthers des Oxanthranols erwarten können, welches beim Reduzieren des Anthrachinons erhalten wird. Wir haben diese Reaktion untersucht und ein gut krystallisierendes Produkt erhalten, analog demjenigen, welches schon Liebermann⁵⁾ und seine Schüler gewonnen haben, welchem man jedoch nicht die Formel eines Äthers des Oxanthranols, sondern die Formel eines alkylsubstituierten Produkts geben muß. Für das Oxanthranol können wir zwei Strukturformeln annehmen:



¹⁾ B. 47, 528 [1914].

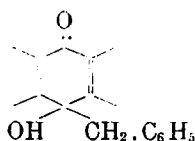
²⁾ Wehne, Färb.-Ztg. 1910, 244. ³⁾ Z. 1910, 1079.

⁴⁾ Ber. d. Ges. f. G. und F. der M. J. in Moskau 1911, 148.

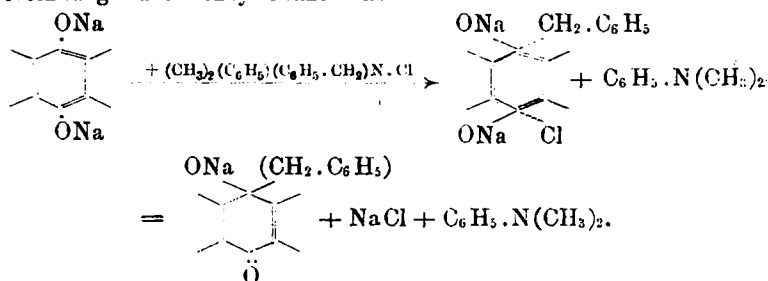
⁵⁾ A. 212, 66.

K. Meyer¹⁾ nimmt an, daß wir hier Keto-Enol-Isomerie vor uns haben, wobei die Formel I der Ketoform und II der Enolform entsprechen, der ersten gibt er die Benennung Oxanthron statt Oxanthranol, der zweiten Anthrahydrochinon.

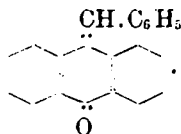
Ausgehend von dem oben Gesagten, wird man dem von uns mit Hilfe von Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid hergestellten Derivaten des Anthrachinons die Formel des Benzyl-oxanthrons geben:



und sich die Reaktion folgendermaßen vorstellen müssen: bei der Reduktion des Anthrachinons mit Hydrosulfit, bildet sich Anthrahydrochinon, welches in Gegenwart von Alkalien das rotgefärbte Dinatriumsalz gibt. Bei der weiteren Zugabe von $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)\text{N} \cdot \text{Cl}$ bildet sich eine ziemlich beständige und schwer lösliche Verbindung: das Benzyl-oxanthron:



Letztere Verbindung ist von uns erhalten worden. Die Resultate der Analyse, der Schmelzpunkt und andre Eigenschaften stimmten mit den diesbezüglichen Angaben von Liebermann, Levi und Bach²⁾ überein. Aus dieser Verbindung wurde unter Abspaltung von Wasser und unter Bildung einer doppelten Bindung ein Derivat von folgender Strukturformel erhalten:



Der von Levi³⁾ angegebene Schmelzpunkt stimmte nicht mit unseren Resultaten überein; denn während Levi 127° angibt, haben

¹⁾ A. 379, 38.

²⁾ B. 18, 2152 [1885]; 23, 1567 [1890]. ³⁾ B. 18, 2153 [1885].

wir unter denselben Bedingungen 117° gefunden. Die Substanz schmilzt sehr glatt. Die Krystalle haben die Eigenschaft, im Exsiccator über Schwefelsäure allmählich rot und beim Herausnehmen an der Luft momentan wieder gelb zu werden.

Experimenteller Teil.

(Unter Mitwirkung von Ed. Poulsen.)

Herstellung der Anthrachinon-Küpe: 100 g Anthrachinon als Paste 40%; 75 g NaOH 40° B \ddot{c} ; 30 g Hydrosulfit in Pulver; Wasser bis 1 l und 100 g Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid (Leukotrop O—BASF) wurden $\frac{1}{2}$ Stunde bei 56° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein grauer Niederschlag aus, welcher abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit Essigsäure (10%), dann wieder mit Wasser gewaschen und endlich getrocknet wurde. Nach der Krystallisation aus Alkohol wurde die Hauptmasse in schwach rosa Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 145—146° erhalten und einige wenige gelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 135—136° lag. Der in Alkohol unlösliche Teil erwies sich als unverändertes Anthrachinon (es wurde aus Eisessig umkrystallisiert, sein Schmelzpunkt liegt bei 275°). Die Elementaranalyse des Produkts mit dem Schmp. 145—146° ergab folgendes Resultat:

0.1379 g Sbst.: 0.4262 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 84.00, H 5.33.

Gef. » 84.30, » 5.11.

Die Substanz ist in Benzol, Alkohol und Eisessig löslich. In Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe.

Benzyl-oxanthron wurde mit H₂SO₄ in einem Verhältnisse von 1 Th. der Substanz und 3 Th. H₂SO₄ 10 Minuten lang auf dem Wasserbade bei 70° erhitzt. Dann wurden 10 ccm Alkohol zugefügt und einige Tropfen heißes Wasser, bis Trübung eintrat. Die sich abscheidenden, gelben, nadelförmigen Krystalle wurden abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Ihre Schmelztemperatur liegt bei 117°. Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0.1298 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

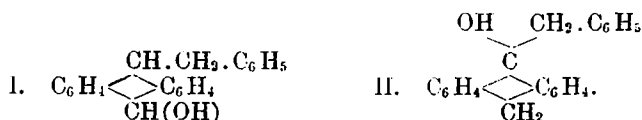
C₂₁H₁₄O. Ber. C 89.40, H 4.90.

Gef. » 88.89, » 4.66.

Außerdem wurden kleine Mengen gelber Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 135—136° erhalten, die in Alkohol löslich sind. Das Resultat der Analyse des aus Alkohol umkrystallisierten Produkts stimmt mit dem 10-Oxy-9-benzyl-9.10-dihydro-anthracen¹⁾ überein. Diese Verbindung ist von Bach²⁾ beschrieben wor-

¹⁾ Richter Lexikon II 1975, Beilstein II, 905. ²⁾ B. 23, 2528 [1890].

den, doch ist als Schmelzpunkt von ihm die Temperatur 130—140° angegeben worden. Wir erhielten schöne Krystalle und gut übereinstimmende Analysenresultate. Diese Verbindung, für die Bach die Strukturformel I aufstellt, während ihr nach dem Vorhergesagten meiner Ansicht nach die Formel II zukommt, bildet sich durch die Überreduktion des Benzyl-oxanthrons:



Die Überreduktion verläuft an der C:O-Gruppe. Die Resultate der Elementaranalyse sind folgende:

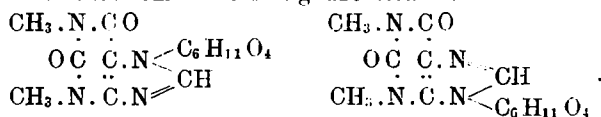
0.1298 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.0540 g H₂O.
 C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.10, H 6.30.
 Gef. » 88.02, » 6.95.

158. Emil Fischer und Kálmán v. Fodor: Notiz über Theophyllin-rhamnosid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. März 1914.)

Das Verfahren, welches kürzlich für die Bereitung der Purin-glucoside beschrieben wurde¹⁾, läßt sich auf die Rhamnose anwenden, sobald man den Zucker in die der Acetobromglucose entsprechende Aceto-brom-rhamnose umgewandelt hat, denn diese kann mit den Silbersalzen der Purine leicht in Reaktion gebracht werden. Wir haben den Vorgang zunächst beim Theophyllin untersucht und aus seinem Silbersalz durch Erhitzen mit Acetobromrhamnose in Xylol-lösung das Triacetyl-theophyllin-rhamnosid hergestellt. Durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak entsteht daraus das Theophyllin-rhamnosid selbst, für welches die Wahl zwischen den folgenden Strukturformeln vorläufig unentschieden bleibt:



Das Rhamnosid ist das erste synthetische Pentosid eines Purinkörpers und steht deshalb in Bezug auf den Zuckerrest den bio-

¹⁾ E. Fischer und B. Helferich, B. 47, 210 [1914].