dung mit ausserordentlicher Heftigkeit unter Zertrümmerung des Gefässes. Wahrscheinlich bildet sich hier als secundäres Zersetzungsprodukt Chlorstickstoff, der die Explosionsfähigkeit bedingt, denn das Oel kann unter Wasser lange unzersetzt aufbewahrt werden. Lässt man es aber in der Flüssigkeit, in welcher es sich gebildet hat, so verschwindet es nach einigen Tagen, während es wahrscheinlich eine dem Bromadditionsprodukte ähnliche Umwandlung erleidet.

Von anderen Guanidinsalzen habe ich in den Kreis der Untersuchungen das Acetat und das Nitrat gezogen. Die mit diesen Salzen angestellten Versuche will ich ganz kurz beschreiben, da sie wenig Interessantes darbieten. Brom wirkt auf Guanidinacetat weniger heftig, als auf Carbonat ein und giebt dieselben Produkte, welche aus kohlensauren Salze unter denselben Bedingungen entstehen.

Salpetersaures Guanidin mit Brom versetzt, bleibt unverändert, mit Bleichkalklösung aber reagirt es ziemlich heftig, anfangs entsteht eine weisse Trübung, welche bald verschwindet; die Flüssigkeit nimmt eine rothe Farbe an, es entweichen Gase und an der Oberfläche bildet sich nach einiger Zeit ein amorpher Körper, welcher wahrscheinlich ein durch die freiwerdende Salpetersäure verändertes Chlorsubstitutionsprodukt ist.

Zum Schluss halte ich mich für verpflichtet einen Fehler, welcher sich in meine erste Mittheilung eingeschlichen hat, zu berichtigen. Ich habe nämlich irrthümlicher Weise angegeben, dass das von mir dargestellte Polyjodid 54.04 pCt. Jod enthält, und dass ich 54.03 pCt. Jod gefunden habe. Diese beiden Zahlen haben mit der muthmaasslichen Zusammensetzung des Körpers nichts gemein. In Wirklichkeit verlangt $\text{CN}_3\text{H}_3\text{HJ} + \text{J}_2$ 86.39 pCt. Jod und fünf nach Carius ausgeführten Jodbestimmungen gaben im Mittel 82.66 pCt. Da ich in Folge Uebereinkommens mit Hrn. v. Rechenberg die Untersuchung der Einwirkung von Jod auf kohlensaures Guanidin aufgegeben habe, so wird hoffentlich die Frage über die Constitution des Polyjodids von anderer Seite gelöst werden.

Bonn, 9. August 1878.

419. C. Liebermann u. P. Seidler: Ueber Chrysarobin und die angebliche Chrysophansäure im Goapulver.

(Eingegangen am 17. August.)

Seit einigen Jahren befindet sich unter dem Namen Goa- oder Arrarobapulver, auch Poh'di Bahia genannt, eine Drogue ¹⁾ im Handel, welcher besondere Heilkräfte, namentlich auch gegen „parasiti-

¹⁾ Ueber die Herkunft derselben findet sich Näheres Pharm. Journ. and Transact. 1875, S. 721, 723 u. 801.

sche Hautleiden“ nachgerühmt werden ¹⁾). Dieselbe bildet ein grau-grünliches Pulver, das zum geringeren Theile aus röthlich gefärbter Holzsubstanz, zum gröfseren aus einer mit Benzol, Eisessig und ähnlichen Lösungsmitteln extrahirbaren organischen Verbindung besteht. Attfield ²⁾), welcher die Drogue zuerst chemisch untersucht hat, fand in ihr neben 2 pCt. Harz, $5\frac{1}{2}$ pCt. Holzfaser und 7 pCt. Bitterstoffen, 80—84 pCt. Chrysophansäure. Dies angebliche massenhafte Vorkommen der sonst so schwer in grosser Menge zu beschaffenden Chrysophansäure lud uns um so mehr zu erneueter Untersuchung der Drogue ein, als Attfield's Identificirung der Chrysophansäure Manches zu wünschen übrig lässt, und die Möglichkeit des Vorliegens einer etwa nur in dieselbe Gruppe, wie jene gehörigen Substanz nicht ausschliesst. Dem übrigen chemischen Verhalten der Rhabarberchrysophansäure nach schienen auch die Heilwirkungen des Goapulvers nicht recht auf den Gehalt an solcher zurückführbar.

Die Extraction des von Gehe in Dresden bezogenen Goapulvers wurde im Extractionsapparat mit kochendem Benzol vorgenommen. Dabei hinterblieben 17.5 pCt. Holzfaser. Der grösste Theil der gelösten organischen Substanz (etwa $\frac{2}{3}$ vom Gewicht des angewandten Pulvers) schied sich als blassgelbes, warzenförmig krystallisirtes Pulver aus dem Benzol aus, während noch etwa 10 pCt. derselben, aber weniger reinen, Substanz im angewandten Lösungsmittel verblieben. Durch Abdampfen des Letzteren konnte auch noch dieser Theil gewonnen werden; er wurde aber vorläufig bis zur Feststellung der Hauptsubstanz nicht näher untersucht.

Die Hauptmenge der Substanz, etwa 250 Gr., liess sich leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen, und bildete dann kleine, gelbe Blättchen, die in Wasser und Ammoniak unlöslich und erst in nicht allzu verdünntem kaustischen Alkali mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich waren.

Die Substanz ist bereits von Attfield in verschiedenen Stadien der Reinheit analysirt worden. Für die durch Extraction mit Benzol und Alkohol gewonnene Substanz fand er 75.93 pCt. C und 7.70 pCt. H, nach mehrmaliger Reinigung aus Alkohol, wodurch er sie von Harz befreite, erhielt er 72.73 pCt. C und 5.23 pCt. H, endlich ergab ihm eine durch Umkrystallisiren aus Aether und durch Ueberführung in das Kalisalz gereinigte Probe 69.3 und 69.8 pCt. C und 4.6 und 4.8 pCt. H. Aus den letzteren Zahlen schliesst er, dass die Substanz Chrysophansäure sei (ber. 70.87 pCt. und 3.94 pCt. H).

Dass wir dieselbe Substanz wie Attfield unter Händen hatten, geht daraus hervor, dass wir, mit Ausnahme der von der ersten

¹⁾ Hierüber siehe ebendas. Jahrg. 1875 u. 1876.

²⁾ Ebendas. 1875, S. 721.

rohen, von uns nicht analysirten Substanz ganz ähnliche Zahlen wie er erhielten. Im Folgenden werden wir nun zeigen, dass die ursprünglich im Goapulver enthaltene Substanz keine Chrysophansäure, dass vielmehr die von Attfield thatsächlich erhaltene Chrysophansäure ein Umwandlungsprodukt ist, welches die präexistirende Verbindung erst durch das letzte von ihm angewandte Reinigungsverfahren liefert. Auf die im Goapulver vorgebildete Substanz schlagen wir vor, die von Attfield für seine vermeintliche Chrysophansäure synonym eingeführte Bezeichnung Chrysarobin zu übertragen.

Dass das oben näher beschriebene Chrysarobin wirklich ein chemisches Individuum ist, ergibt sich nicht allein daraus, dass wir für dasselbe fast die gleichen Zahlen fanden, wie Attfield vor der Reinigung mit Kali,

	Attfield	Gefunden Liebermann u. Seidler			Berechnet $C_{30}H_{26}O_7$
C	72.73	72.86	72.46	72.38	72.29
H	5.23	5.60	5.36	4.86	5.22

sondern auch daraus, dass es bei wiederholtem Umkrystallisiren seine Zusammensetzung nicht wesentlich änderte. Die obigen Analysen rühren von verschiedenen Darstellungen und Krystallisationen her. Attfield's Annahme, dass der Ueberschuss an Kohlen- und Wasserstoff, welchen die Analyse dieser Substanz gegenüber der Zusammensetzung der Chrysophansäure aufweist, auf einen dieselbe begleitenden Kohlenwasserstoff zurückzuführen sei, erledigt sich leicht durch den Nachweis, dass Chrysarobin sich völlig klar in warmer Alkalilauge auflöst. Die obigen Analysen stimmen zur Formel $C_{30}H_{26}O_7$, auf welche wir weiter unten zurückkommen.

Unsere anfängliche Meinung, dass der höhere C- und H-Gehalt des Chrysarobins davon herrühren möchte, dass dasselbe sich nicht wie die Chrysophansäure vom Methylantracen, sondern von einem höheren Homologen desselben ableite, veranlasste uns, zunächst den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff genauer zu untersuchen. Derselbe wurde in bekannter Weise durch Glühen mit Zinkstaub dargestellt und glich in Allem dem uns von früherher bekannten Methylantracen. Da sich der Kohlenwasserstoff aus dem leichter zugänglichen Chrysarobin in reichlicherer Menge als sonst gewinnen lässt, haben wir ihn noch etwas eingehender als früher untersuchen können. Um Wiederholungen zu vermeiden, begnügen wir uns, soweit die Verbindungen schon beschrieben sind, hier mit Anführung der analytischen Daten.

Methylantracen, $C_{15}H_{12}$. Aus Eisessig krystallisirt, schön grüngelbliche Blätter. Gef. 93.67 pCt. C. und 93.71 pCt. C, 6.61 pCt. H und 6.56 pCt. H, ber. 93.74 pCt. C. und 6.26 pCt. H.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ergab der Kohlenwasserstoff reichlich:

Anthrachinoncarbonsäure, $C_{14}H_7O_2 \cdot CO_2H$; Gef. 71.18 pCt. C und 3.60 pCt. H, ber. 71.43 pCt. C und 3.17 pCt. H.

Durch Einwirkung von Brom auf den in Schwefelkohlenstoff suspendirten Kohlenwasserstoff wurde erhalten:

Bibrommethylantracen, $C_{15}H_{10}Br_2$. Hübsche gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $138-140^\circ$. Gef. 51.32 pCt. C, 2.88 pCt. H 45.50 pCt. Br., ber. 51.43 pCt. C, 2.83 pCt. H. und 45.01 pCt. Br. O. Fischer giebt den Schmelzpunkt seines Bibrommethylanthracens zu 156° an, welches daher, wenn nicht etwa ein Irrthum oder ein Druckfehler zu Grunde liegt, mit dem unserigen isomer sein müsste. Ueber Brom gestellt, ging unser Bibrommethylantracen über in:

Tetrabrommethylantracen, $C_{15}H_8Br_4$, das aus Tuluol in hübschen gelben Nadeln krystallisirte. Gef. 62.51 pCt. Br, ber. 62.99 pCt. Br.

Diese Verbindung verwandelt sich durch Kochen mit Salpetersäure in:

Dibrommethylanthrachinon, $C_{15}H_8Br_2O_2$. Wenig gefärbte, sehr schwer lösliche Verbindung. Gef. 40.25 pCt. Br, ber. 42.10 pCt. Br. Der Analyse zufolge war diese Verbindung wohl noch nicht ganz rein.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass das Chrysarobin gerade wie die Chrysophansäure ein Derivat des Methylanthracens ist.

Von den Eigenschaften des Chrysarobins hat Attfield auffälligerweise diejenigen, welche es von der sonst sehr ähnlichen Chrysophansäure unterscheiden, übersehen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Chrysarobin mit gelber, Chrysophansäure mit rother Farbe, die Chrysophansäure löst sich schon in sehr verdünnter Kalilösung mit rother Farbe, das Chrysarobin bleibt in letzterer ungelöst, löst sich dagegen in stärkerer mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescens. Schmilzt man Chrysophansäure mit Kali, so wird die Masse blau, Chrysarobin giebt eine braune Schmelze; schüttelt man die gelbe alkalische Chrysarobinlösung mit Luft, so geht die Farbe der Lösung sehr schnell in die rothe der Chrysophansäure über.

Namentlich die letzte Erscheinung schien uns den Schlüssel zur Erkennung der Natur des Chrysarobins sowie der von Attfield erlangten abweichenden Resultate zu enthalten. Wir haben denn auch mit vollster Sicherheit nachweisen können, dass das unter den obigen Verhältnissen entstehende Oxydationsprodukt des Chrysarobins Chrysophansäure ist.

Zur Darstellung der Letzteren aus Chrysarobin wird dieses in einem weiten Kolben mit ziemlich viel verdünnter Kalilauge übergossen und unter Einleiten eines Luftstromes andauernd zur Lösung und Erneuerung der Oberfläche geschüttelt, bis alles Chrysarobin gelöst ist und die Flüssigkeit den gleichmäßigen rothen Farbenton einer rei-

nen alkalischen Chrysophansäurelösung angenommen hat. Eine viel länger fortgesetzte Einwirkung ist zur Erzielung eines reinen Produkts nicht erwünscht. Die alkalische Lösung wird durch Säure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und im Extractionsapparat mit Ligroin¹⁾ erschöpft, aus welchem die Substanz in hübschen, gelben Blättchen krystallisirt.

Die so erhaltene Substanz hat nun die unterscheidenden Merkmale des Chrysarobins verloren und gleicht in jeder Beziehung der Chrysophansäure. Auf eine Wiedergabe der direkt mit Rhabarberchrysophansäure verglichenen Eigenschaften glauben wir hier namentlich unter Hinweis auf die unten folgenden analytischen Belege verzichten zu können.

Es mag hier hervorgehoben werden, dass man auf diesem Wege im Stande ist, sich leichter und zu mässigerem Preise als bisher grössere Mengen reiner Chrysophansäure zu verschaffen.

Die so gewonnene Chrysophansäure ergab:

	bei 125° getrocknet	subl.	ber. $C_{15}H_{10}O_4$
C	69.50 pCt.	70.19 pCt.	70.87 pCt.
H	4.22 -	4.21 -	3.94 -

wobei die nicht sublimirte Substanz dieselben Zahlen lieferte wie sie Attfeld fand, und wie sie auch für Rhabarberchrysophansäure meist erhalten werden²⁾, sobald diese Substanz nicht sublimirt angewendet wird.

Die Acetylirung der Chrysophansäure haben wir nicht wie gewöhnlich im zugeschmolzenen Rohr, sondern nach dem von dem Einen von uns und Hörmann in der unten folgenden Abhandlung beschriebenen, sehr viel bequemeren Verfahren durch Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron am Rückflusskühler bewerkstelligt. Die Reaction geht dabei sehr schnell und glatt von Statten; das Ende erkennt man an der lichterem Färbung der Flüssigkeit. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird dann durch Erhitzen soweit verjagt, bis die Masse beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrt; alsdann zersetzt man durch Wasser, wäscht aus und krystallisirt die hellgelbliche Masse aus Eisessig um.

Rhabarberchrysophansäure verhält sich unter denselben Reaktionsbedingungen genau ebenso.

Diacetylchrysophansäure, $C_{15}H_8O_2(O \cdot C_2H_3O)_2$, hellgelbliche, fast farblose Blättchen, leicht in Eisessig löslich. Schmelz-

¹⁾ Bei Anwendung des viel besser lösenden Benzols geht ein gleichzeitig in nicht ganz unbeträchtlicher Menge gebildetes braunes, schmieriges Produkt in Lösung und verhindert die Reinigung.

²⁾ Siehe hierüber Liebermann und Fischer, diese Ber. VIII, 1104, und Liebermann Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 183, 172.

Bei der Reinigung derjenigen Substanz, welche Attfield annähernde Zahlen für Chrysophansäure lieferte, hat derselbe sich des alkoholischen Kali's bedient. Das Vorhergehende zeigt, dass das Kali dabei nicht indifferent bleibt, sondern die Oxydation des Chrysarobins zu Chrysophansäure bewirkt.

Zum Verständniss dieses Ueberganges und der Natur des Chrysarobins schien uns ein genaueres quantitatives Studium der Reaction nöthig. Demnach wurde so verfahren, dass gewogene Mengen trocknes Chrysarobin in Wasser aufgeschlämmt über Quecksilber in ein graduirtes Eudiometer gebracht wurden, in welchem sich eine zur Vollendung der Reaction mehr als ausreichende Menge Luft befand. Nach Ausführung der nöthigen Ablesungen liess man etwas Kali aufsteigen und beförderte die Mischung und die Absorption des Sauerstoffs durch anhaltendes Hin- und Herbewegen des durch Quecksilber abgeschlossenen Eudiometers. Der Vorgang ist dem bei der Luftanalyse mit Pyrogallussäure stattfindenden ganz ähnlich; die Absorption geht zuerst sehr schnell, dann langsamer vor sich, und war nach etwa 24 Stunden beendet. Unter Berücksichtigung der nöthigen Correcturen für Druck und Temperatur erhielten wir ziemlich übereinstimmende Resultate: 100 Gewichtstheile Chrysarobin verbrauchten 13.1 und 13.7 Gewichtstheile Sauerstoff. Indess müssen diese Zahlen etwas zu hoch sein, da auch reine Chrysophansäure (aus Rhabarber), wie uns direkte Versuche zeigten, in alkalischer Lösung etwas Sauerstoff absorbiert. Die Menge des so von der Chrysophansäure unter den Bedingungen unserer Versuche in 24 Stunden absorbirten Sauerstoffs ergab ein Controllversuch zu 1.2 pCt. Mit Einführung dieser Correction verbraucht demnach Chrysarobin beim Uebergang in Chrysophansäure 12.2 pCt. O.

Mit Zuhülfenahme der oben aus der Analyse abgeleiteten Formel für Chrysarobin ergibt sich dessen Uebergang in Chrysophansäure aus der Gleichung:

welche, ganz in Uebereinstimmung mit der von uns gefundenen Zahl, 12.4 pCt. O verlangt.

Auch noch in anderer Weise lässt sich die Oxydation von Chrysarobin zu Chrysophansäure bewerkstelligen. Wir haben dies am Acetylchrysarobin, $C_{30}H_{22}O_7 \cdot (C_2H_5O)_4$, nachgewiesen, welches man durch wie oben angegebenes Acetyliren des Chrysarobins als gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 228—230° erhält. Diese sind in Alkohol, der eine schön blaue Fluorescenz annimmt, schwer, in Eisessig leichter löslich, und ergaben aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig unkrystallisiert 67.32 pCt., 67.64 pCt. und 67.56 pCt. C,

5.34 pCt., 5.14 pCt. und 5.00 pCt. H; ber. 68.47 pCt. C u. 5.10 pCt. H. Gegen wässrige Alkalilösung ist das Tetracetylchrysarobin verhältnissmässig sehr beständig, durch Kochen mit alkoholischem Kali giebt es zuerst die gelbe, grün fluorescirende Lösung des Chrysarobins, welche dann allmählig in die rothe der Chrysophansäure übergeht.

Acetylchrysophansäure aus Acetylchrysarobin. Kocht man Acetylchrysarobin in Eisessig mit Chromsäure, so wird diese schnell reducirt. Nach Wasserzusatz fallen dann beim Erkalten hellgelbe Blättchen aus, welche alle Eigenschaften der Diacetylchrysophansäure besitzen und bei Luftabschluss mit Alkali erhitzt sogleich Chrysophansäure liefern. Der Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

Tetranitrochrysophansäure aus Chrysarobin. Die Ueberführbarkeit von Chrysarobin in Chrysophansäure erklärt auch ein Verhalten des Chrysarobins, welches uns, ehe wir dessen Natur erkannt hatten, einige Schwierigkeiten bot, dass man nämlich bei gewissen Reactionen aus dem Chrysarobin direkt Derivate der Chrysophansäure entstehen. Erwärmt man z. B. Chrysarobin mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, so erhält man sofort die früher von dem Einen von uns beschriebene Tetranitrochrysophansäure in schönen gelben, glänzenden Blättern. Die Verbindungen aus Rhabarberchrysophansäure und aus Chrysarobin zeigten bei direktem Vergleich der Säuren und einzelner Salze durchaus keinen Unterschied. Für die Nitrosäure wurde gefunden 41.22 pCt. C, 1.95 pCt. H und 12.95 pCt. N, ber. für Tetranitrochrysophansäure, $\text{C}_{15}\text{H}_6(\text{NO}_2)_4\text{O}_4$, 41.4 pCt. C, 1.4 pCt. H und 12.9 pCt. N. Auch hier geht die Oxydation des Chrysarobins zu Chrysophansäure zugleich mit der Nitrirung vor sich.

Nach diesen Erfahrungen über die Eigenschaften des Chrysarobins ergibt sich seine Constitution sehr einfach. Dasselbe besitzt mehr H und weniger O als Chrysophansäure und kann demnach als ein Reduktionsprodukt der letzteren aufgefasst werden. Dass ihm indess einer der Hydroxylsauerstoffe der Chrysophansäure fehle, ist zufolge der Oxydation seiner Acetylverbindung zu vollständig acetylirter Chrysophansäure ausgeschlossen. Die Reduction muss sich daher auf die Ketongruppe der Chrysophansäure beziehen. Die Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_7$ führt alsdann zur Annahme der folgenden Constitutionsformel:

wobei nur die Vertheilung der Methyle und (phenol) Hydroxyle beliebig gewählt ist.

Eine Verbindung ähnlicher Constitution ist das von Topf und dem Einen von uns durch Reduction des Antrachinons dargestellte Anthranol, welches dem Chrysarobin auch in sofern analog ist, als es gleichfalls reducirende Eigenschaften besitzt. Behandelt man ähnlich Rhabarberchrysophansäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so erhält man krystallisirbare Reduktionsprodukte, welche mit dem Chrysarobin viel Aehnlichkeit besitzen, z. B. in Kali sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen und in dieser Lösung unter Absorption des Luftsauerstoffs in Chrysophansäure zurückgehen. Die schwierige Zugänglichkeit der Chrysophansäure sowie die bei der Reduction stattfindende gleichzeitige Bildung mehrerer, schwer trennbaren Verbindungen hat bisher die Versuche in dieser Richtung nicht zum Abschluss kommen lassen, doch sollen dieselben jetzt, wo sich Chrysophansäure aus Chrysarobin leicht in grösserer Menge beschaffen lässt, wieder aufgenommen werden.

Oben wurde schon auf die geringe Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dass die Chrysophansäure die therapeutischen Eigenschaften des Goapulvers bei parasitischen Hautleiden bedingen sollte. Viel verständlicher würde dies für das Chrysarobin sein in Folge seiner chemischen Natur und der daraus entspringenden Fähigkeit, in geeigneter Form auf die Haut gebracht den Luftsauerstoff abzuhalten und ihn den seiner bedürftigen Parasiten zu entziehen. Zur Aufklärung der in Rede stehenden Wirkungen müssten getrennte Versuche mit Chrysophansäure und Chrysarobin angestellt werden, ein etwaiges positives Resultat mit letzterer Substanz würde zu Versuchen mit andern den Luftsauerstoff absorbirenden Mitteln auffordern. Doch müssen wir die Entscheidung dieser Fragen den Therapeuten überlassen.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

420. C. Liebermann: Ueber die Synthese von Anthrarufin und Chrysazin vom Anthracen aus.

(Eingegangen am 17. August.)

Die Kenntniss der wahren Phenole des Anthracens ist sehr dürftig und beschränkt sich bisher eigentlich¹⁾ auf die beiden von Lincke durch Verschmelzen zweier isomeren Anthracenmonosulfosäuren mit Kali erhaltenen Anthrole, welche indess auch nur ungenügend be-

¹⁾ Das Anthranol von Topf und mir, dessen Constitution wir als

nachgewiesen haben, gehört, da sein Hydroxyl sich nicht in den aromatischen Kernen des Anthracens befindet, einer besonderen Klasse von Verbindungen, den Anthranolen, an. Zu dieser ist nach meinen neueren Erfahrungen auch das von Giesel und