

S. 225 in § 3 unter der Ueberschrift: „Wirkung des Manganoxyduls auf die inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs bei der Eisenoxydulübermangansäure-Reaktion“ diese Frage in ziemlich derselben Vollständigkeit, wie jetzt Hr. Zimmermann, erledigt habe. Auch eine Schaar anderer analoger Reaktionen, die ich, wenn es der Mühe lohnte, jetzt noch beträchtlich vergrößern könnte, ist von mir damals, theilweise quantitativ, untersucht und auch erklärt worden.

Eine paradox klingende Frage möchte ich denen, welche meine gedachte Abhandlung nicht kennen, noch vorlegen: Welches Salz muss sich in einer salzsauren Lösung von Eisenchlorid befinden, damit dieses durch Zusatz von Chromsäure zu Eisenchlorür reducirt werde?

Die Antwort lautet ganz einfach: Brechweinstein.

Bochum, im Mai 1882.

233. H. Roemer: Ueber Desoxyalizarin.

[Vorgetragen in der Sitzung am 23. Mai vom Verfasser.]

Bei der Darstellung des Amidoalizarins, welches ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit E. Schunck in diesen Berichten¹⁾ beschrieb, zeigte es sich, dass die Reduction des Nitroalizarins durch Zinkstaub in alkalischer Lösung leicht weiter geht, dass also an Stelle der anfänglich entstehenden blauen Lösung des Amidoalizarins eine gelbe tritt, aus welcher Säuren nicht mehr die rothen Flocken des Amidokörpers, sondern einen gelbbraunen Niederschlag fallen lassen. Das so erhaltene Produkt lud jedoch, seiner leichten Zersetzbarkeit halber nicht zu näherer Untersuchung ein; da es aber wahrscheinlich war, dass die NH_2 -Gruppe bei der weiteren Reduction keine Rolle spielte, so suchte ich den Vorgang bei der Reduction des Alizarins selbst aufzuklären. Es zeigte sich denn auch, dass dieselbe sehr leicht von Statten geht; die erhaltenen Produkte waren jedoch ebenfalls sehr unbeständig, und so unterblieb damals die weitere Untersuchung. Dasselbe war mit den Reduktionsprodukten des Flavopurpurins der Fall, auch bei den durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltenen.

Erst die letzten umfangreichen Arbeiten von Liebermann über die Reduktionsprodukte des Anthrachinons mittelst Zinkstaub, haben mich dazu angeregt die eben erwähnten Versuche zu wiederholen. Hr. Liebermann hat bekanntlich die Alkylderivate des reducirten Anthrachinons, des Oxanthranols, als beständige prachtvoll krystalli-

¹⁾ Diese Berichte XII, 588.

sirende Körper kennen gelehrt, während die freie Verbindung selbst, ihrer Unbeständigkeit wegen, allen Versuchen sie in analysenreinen Zustand darzustellen trotzte.

Auf Gewinnung ähnlicher Derivate waren meine schon im vorigen Jahre begonnenen Versuche gerichtet; sie ergaben jedoch ein schwierig zu handhabendes Produkt. Es zeigte sich aber, dass das reducirte Alizarin eine stabile Acetylverbindung lieferte und da es mir inzwischen gelungen ist, allerdings nach mehreren vergeblichen Anläufen, auch die freie Verbindung selbst, (ohne sie vorher zu acetyliren) in reinem krystallisirten Zustand darzustellen, so will ich zuerst diese beschreiben, da sie zunächst wohl das grössere Interesse in Anspruch nimmt.

Zur Darstellung wurde ein Handelsalizarin von ausgezeichneter Reinheit, und ich verdanke ein solches der Güte des Hrn. Bayer in Elberfeld, in verdünnter Kalilauge oder Ammoniak gelöst und filtrirt, um etwaige Spuren von Anthrachinon zu entfernen. Auf Zusatz von Zinkstaub tritt schon in der Kälte eine Reaktion ein. Die prachtvolle violette Farbe geht zunächst in eine purpurrothe, dann in eine rothgelbe über; dieselbe ist jedoch an der Luft nicht beständig, sie geht, wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört, wieder in purpurroth und schliesslich in violett zurück. Erwärmt man aber einige Zeit bis zum Sieden, so entsteht eine grüngelbe Lösung, die auch nach längerem Schütteln mit Luft die Absorptionsbänder des Alizarins nicht zeigt.

Jetzt wird in Salzsäure filtrirt, und wenn dieselbe, sowie auch die angewandte Kalilauge oder das Ammoniak, einen gewissen Concentrationsgrad besitzen, so fällt ein nahezu weisser, grossflockiger Niederschlag; im anderen Fall dagegen ist er gelblich braun, ja unter gewissen Umständen harzig. Da es aber für die weitere Reinigung von grosser Wichtigkeit ist das Reduktionsprodukt in ersterer Form zu erhalten, so wurden die Mengenverhältnisse ermittelt, und es stellten sich im Fall man Ammoniak als Lösungsmittel für das Alizarin anwandte, folgende als vortheilhaft heraus:

50 g 11 procentiger Alizarinpaste,
ca. 800 g $2\frac{1}{2}$ procentigen Amoniak,
50 g Zinkstaub.

10 Minuten anhaltendes Kochen genügt; auch kann man das Ende der Reaktion leicht an dem Spectrum der Lösung erkennen, respective an dem Fehlen der Alizarinbänder in demselben.

An Salzsäure wurden ca. 500 g mit 1500 g Wasser verdünnt angewendet.

Beim Auswaschen dunkelt der weisse Niederschlag ein wenig; beim liegen an der Luft wird er gelb bis braun. Er wird von den meisten Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, verwandelt sich aber beim Kochen mit denselben, ja selbst bei längerem Stehen in der

Kälte, zum Theil in Alizarin zurück; selbst in ätherischer Lösung ist dies der Fall.

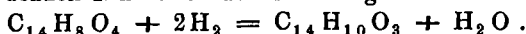
Schliesslich gelang es durch Lösen der frisch gefällten Verbindung in verdünntem kaltem Alkohol und Zusatz von Wasser dieselbe sofort in Krystalle überzuführen und zwar thut man gut, einen Ueberschuss des Lösungsmittels anzuwenden. Je nachdem man das Wasser schnell oder langsam zusetzt, erhält man Blättchen oder lange glänzende, gelbe Nadeln. Sie verlieren beim Liegen an der Luft ihren Glanz durch Abgabe des Krystallwassers, sind aber sonst beständig. Der Schmelzpunkt ist 208° und verändert sich nicht bei wiederholten Umkrystallisiren nach der eben erwähnten hier allein anwendbaren Methode.

Indessen stellt die so erhaltene Verbindung nicht mehr das ursprüngliche Reduktionsprodukt dar, indem ihre Lösung in Alkali, obgleich von derselben grüngelben Farbe, nicht mehr an der Luft beständig ist. (Siehe unten bei Eigenschaften.) Die Umwandlung findet beim Fällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure statt, und nicht beim Krystallisiren aus Alkohol, da auch die frisch gefällte Substanz dasselbe Verhalten zeigt.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_3$.

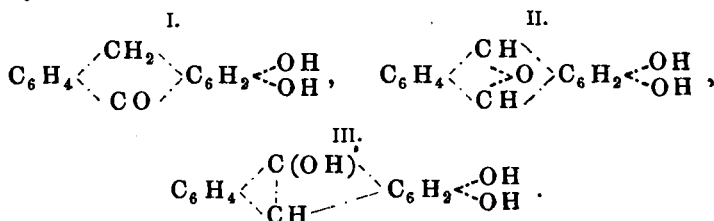
	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_{14}H_{10}O_3$
C	74.43	74.23	73.78	74.33 pCt.
H	4.68	4.43	4.65	4.42 -

Es liegt also ein Alizarin vor, in welchem Sauerstoff ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt ist, ein Reduktionsprodukt, welches ich Desoxyalizarin nennen will und welches man sich entstanden denken kann nach der Gleichung:



Dieser Vorgang muss in der Ketongruppe, und nicht in den beiden Hydroxylgruppen des Alizarins stattgefunden haben, wie der bald zu erwähnende, leichte Uebergang in Alizarin zeigt.

Hiernach können drei verschiedene Strukturformeln für das Desoxyalizarin in Betracht kommen, nämlich:



Die Zusammensetzung der Acetylverbindung hat für die letzte Formel und damit für die Zugehörigkeit zu dem von Liebermann

entdeckten Anthranol entschieden, einem Körper, der sich bei der Reduktion des Antrachinons mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor bildet, während bei Anwendung von Zinkstaub in alkalischer Lösung Oxanthranol entsteht.

Eigenschaften.

In Wasser wenig löslich. Krystallisirt daraus in hellgelben Nadeln. In verdünntem Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Wasser fallen Blättchen, glänzende Nadeln, oder nach längerem Stehen, derbe prismatische Krystalle. Die Nadeln enthalten Krystallwasser, welches sie schon beim Übergiessen mit concentrirtem Alkohol abgeben. Nach langem Stehen findet sich in der Lösung Alizarin. Dieselbe zeigt eine gelbe Farbe aber keine Fluorescenz.

In Eisessig leicht löslich, glänzende, wohl ausgebildete, prismatische Krystalle von gelbrother Farbe.

In Aether leicht löslich. Ebenfalls in Aceton. Besonders aus letzterem Lösungsmittel grosse Krystalle.

In Benzol schwerer löslich; Nadeln.

Alle diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz, und enthalten nach langem Stehen Alizarin, während die bald ausfallenden Krystalle reines Desoxyalizarin sind.

In concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löslich. Die Lösung zeigt frisch bereitet keine Absorptionsstreifen, nach kurzer Zeit jedoch wird sie schwach rothgelb und es tritt, etwa bei der Linie *D*, ein äusserst scharfer und charakteristischer Streifen auf. Derselbe verschwindet nach langem Stehen, die Lösung ist dann olivengelb.

Verdünnte Kali- und Natroulauge lösen das Desoxyalizarin wie schon erwähnt mit grünger Farbe. Die Lösung zeigt weder Absorptionsstreifen, noch Fluorescenz. Beim Schütteln mit Luft wird sie grün, nach wenigen Secunden langem Stehen gelb, jetzt schwache Alizarinstreifen; von Neuem geschüttelt wieder tiefgrün, dann roth, und wenn dies oft wiederholt wird, resultirt schliesslich eine purpurviolette Lösung mit den bekannten scharfen Absorptionsbändern des Alizarins. Letzteres bildet sich schneller, wenn concentrirtes Alkali angewandt und für genügenden Luftzutritt gesorgt wird.

Ammoniak verhält sich ähnlich und giebt schliesslich die blaue Lösung des Alizarinamids.

In concentrirtem Kalium oder Natriumcarbonat unlöslich.

Barytwasser giebt eine gelbrothe Lösung; beim Stehen scheidet sich der blauviolette Lack des Alizarins aus, und die Flüssigkeit wird vollständig farblos.

Alkoholisches Bleiacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung einen gelben Niederschlag.

Thonerde und Eisenheizen werden schwach angefärbt mit Farben verschieden von denen, welche Alizarin giebt.

Bei der Sublimation findet theilweise Verkohlung und Umbildung in Alizarin statt.

Aeusserst schwer verbrennlich.

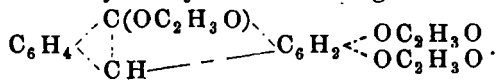
Triacetyldeoxyalizarin.

Krystallisirtes Desoxyalizarin wurde nach der Methode von Liebermann acetylirt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Acetylprodukt nach 12 stündigem Stehen in schwach gelb gefärbten Krystallen aus. Dieselben werden mit Alkohol gewaschen, um eine sehr geringe Menge einer leicht löslichen Substanz zu entfernen, und darauf in heissem Alkohol gelöst. Es fallen sofort lange, seiden-glänzende, weisse Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt 188° besitzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_6$.

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{16}O_6$
	I	II	III	
C	67.87	67.83	67.70	68.18 pCt.
H	4.78	4.55	4.92	4.54 -

Sie zeigt ferner, dass drei Acetylgruppen eingetreten sind, und die Formel des Triacetyldeoxyalizarins die folgende ist:



Die alkoholische Lösung, sowie auch die in Eisessig und in Aether, zeigen eine prachtvolle blaue Fluorescenz.

Von Kalilauge wird die Verbindung langsam zersetzt. Concentrirtes Ammoniak lässt bald eine rein blaue Farbe entstehen.

Wird Alizarin längere Zeit als oben angegeben mit Zinkstaub und Alkali, oder auch mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, so entsteht ein anderes Reduktionsprodukt; dasselbe geht nicht mehr so leicht in Alizarin über; es wird untersucht, ebenso auch die Reduktionsprodukte anderer Bi- und Trioxyanthrachinone.

Berlin. Organ. Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule.