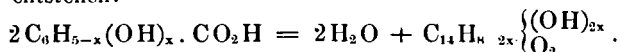


424. C. Liebermann und St. v. Kostanecki: Ueber einige von der Stellung bedingte Reactionen.

(Eingegangen am 5. August.)

Von den hydroxylierten Benzoësäuren reagiren bekanntlich einige, z. B. die Gallussäure und die *m*-Oxybenzoësäure in sehr charakteristischer Weise gegen concentrirte Schwefelsäure, indem sie letztere schön roth oder gelbbraun unter Bildung sogenannter Rufverbindungen färben, welche Oxyanthrachinone sind, die nach folgendem allgemeinen Schema entstehen:



Diese Reaction zeigen aber bei Weitem nicht alle Oxybenzoësäuren. Von den Monooxybenzoësäuren liefert nur die *m*-Oxybenzoësäure Dioxyanthrachinone, und zwar gleichzeitig alle drei theoretisch von ihr ableitbaren Isomeren, während Salicylsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt unter massenhafter Entwicklung von Kohlensäure zerfällt und auch *p*-Oxybenzoësäure die Schwefelsäure nicht färbt.

Die in der vorhergehenden Abhandlung genauer geschilderte Eigenthümlichkeit der, Carboxyl und Hydroxyl in derselben gegenseitigen Stellung wie die *m*-Oxybenzoësäure enthaltenden, symmetrischen Oxytoluylsäure ($CO_2H:OH:CH_3 = 1:3:5$), sich gegen concentrirte Schwefelsäure genau wie *m*-Oxybenzoësäure zu verhalten und drei unter sich isomere Dimethylhomologe (Dimethyl-Anthrarufin, -Benzbioxyanthrachinon und -Anthraflavinsäure) zu liefern, legte nun den Gedanken nahe, dass für die Oxyanthrachinonbildung möglicherweise die *m*-Stellung des Hydroxyls zur Carboxylgruppe in der als Ausgangsmaterial benutzten Oxybenzoësäure Bedingung sei.

Diese Ansicht findet in dem bereits vorliegenden thatsächlichen Material eine gewichtige Stütze, obwohl bedauerlicher Weise für die meisten Glieder der so stattlichen Reihe der Oxybenzoësäuren bislang Angaben über deren Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure in der Literatur fehlen.

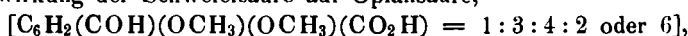
Ausser den sechs eben genannten aus Oxybenzoësäuren entstandenen Dioxyanthrachinonen sind aus Dioxybenzoësäuren mehrere Tetraoxyanthrachinone dargestellt. Das eine, sog. Anthrachryson erhielten Barth und Senhofer¹⁾ aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure ($CO_2H:OH:OH = 1:3:5$), also gleichfalls einer Meta-Verbindung. Zu letzterer Säure ist von Jacobsen und Wierss²⁾ eine

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 159, 222 u. Bd. 164, 109.

²⁾ Diese Berichte Bd. XVI, 1966. In der Originalmittheilung ist durch einen Druckfehler auf S. 1960 die Stellung des einen Hydroxyls falsch angegeben.

Homologe unter dem Namen der Kresorsellinsäure beschrieben worden, in welcher die substituierenden Carboxyl- und Hydroxylgruppen unter sich wiederum in der *m*-Stellung stehen, $C_6H_2(CO_2H)(OH)(OH)(CH_3) = 1:3:5:2$, und von welcher die Entdecker angeben, dass sie beim Erwärmen concentrirte Schwefelsäure roth färbt. Wir haben das entstehende Condensationsproduct isolirt, und es seinem ganzen Verhalten nach als ein Anthrachinonderivat erkannt, das wir Dimethylanthrachryson nennen wollen. Es krystallisirt und sublimirt in kleinen, äusserst schwer schmelzbaren, goldgelben Nadeln oder Blättchen, welche sich mit gelber Farbe in Alkali lösen, und färbt Beizen nicht¹⁾.

Ein andres Tetraoxyanthrachinon, das Rufiopin, entsteht aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure,



in allerdings etwas complicirter Art, indem während der Reaction gleichzeitig auch Methylgruppen fortoxydirt und auch die aldehydische und Carboxylgruppe verändert, resp. abgespalten werden müssen. Wahrscheinlich hat aber die Rufiopinbildung nascirende Protokatechusäure zur Grundlage. Aus der Protokatechusäure ($CO_2H:OH:OH = 1:3:4$) selber erhielten Nölting und Bourcart²⁾ ein Rufiproduct, welches sie als wahrscheinlich identisch mit Rufiopin ansehen, aber allerdings mit kaum nennenswerther Ausbeute ($\frac{1}{2}$ pCt.). Wahrscheinlich liegt die Schwierigkeit der Rufibildung hier in der *p*-Stellung des zweiten Hydroxyls zur Carboxylgruppe.

Hierher gehört auch die Bildung des Dimethyltetraoxyanthrachinons, welches Brunner³⁾ aus seiner Homooxysalicylsäure (Toluhydrochinoncarbonsäure $(CO_2H)(OH)(OH)(CH_3) = 1:3:6:4$ oder 5) durch concentrirte Schwefelsäure erhielt.

Von der Gallussäure, in welcher sich zwei Hydroxyle in *m*-Stellungen zur Carboxylgruppe befinden, ist die Bildung eines Hexaoxyanthrachinons, der Rufigallussäure, lange bekannt. Wegen ihrer Neigung zu Rufibildungen lässt sie sich sogar mit Benzoëssäure zu einem Trioxyanthrachinon, dem Anthragallol Seuberlich's⁴⁾ vereinigen.

1) Kresorsellinsäure wird nach Jacobsen und Wierss aus *o*-Toluylsäure durch Einführung zweier Hydroxyle dargestellt. Bisher war die hierzu nöthige *o*-Toluylsäure schwer in grösserer Menge zu beschaffen; nach Versuchen, welche Hr. Wende in meinem Laboratorium ausführte, kann sie aber (ebenso wie auch die *p*-Toluylsäure) leicht aus *o*-Toluidin (resp. *p*-Toluidin) unter Benutzung der schönen Methode von Sandmeyer zum Austausch von Amid gegen Carboxyl dargestellt werden. In Folge dessen hat Hr. Cahn in meinem Laboratorium die ausführlichere Untersuchung des Dimethylanthrachrysons in Aussicht genommen.

2) Moniteur scientifique [3] 12, 471.

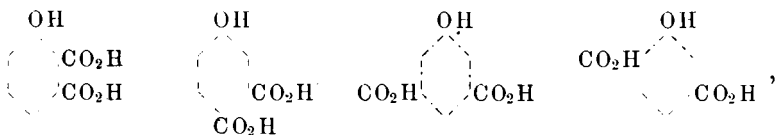
3) Monatshefte Bd. II, 458.

4) Diese Berichte X, 38

Aus vorstehender Zusammenstellung ergibt sich jedenfalls soviel, dass wenigstens die 10 bisher genauer bekannten, aus Oxybenzoesäuren mit Schwefelsäure erzeugbaren Oxyanthrachinone (Anthrarufin, Anthraflavinsäure, Benzbioxyanthrachinon, die drei gleichnamigen Dimethylverbindungen, ferner Anthrachryson, Rufiopin, Anthragallol und Rufigallussäure) aus solchen Säuren entstehen, in denen die Carboxylgruppe in der *m*-Stellung zu einem Hydroxyle steht. Bei Anwesenheit mehrerer Hydroxyle geht die Reaction leidlich glatt nur dann, wenn zwei der Hydroxyle in *m*-Stellung stehen.

Sind vorstehende Ansichten richtig, so müssen sich leicht solche Oxybenzoesäuren bezeichnen lassen, welche keine Oxyanthrachinone liefern dürfen. Einige solche haben wir in der angegebenen Richtung untersucht und unsere Annahme in der That bestätigt gefunden. So giebt Phloroglucincarbonsäure, $C_6H_2(CO_2H)(OH)(OH)(OH)$, 1:2:4:6, in welcher die Carboxylgruppe zu zwei Hydroxyle in der *o*-Stellung, zum dritten in der *p*-Stellung steht, keine Rufiverbindung; ebensowenig Brunner und Senhofer's¹⁾ β -Resorcylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)(OH) = 1:2:4$, und die Oxy-*m*-toluylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)(CH_3) = 1:2:5$, welche wir aus dem Sulfurirungsgemisch der *m*-Toluylsäure nach O. Jacobsen darstellten.

Dies Verhalten scheint sich sogar noch weiter verfolgen zu lassen. Von den sechs möglichen und bekannten Benzoloxycarbonsäuren haben folgende vier:



nämlich die beiden Oxyptalsäuren, die Oxyterephthalsäure und eine der drei Oxyisoptalsäuren ein Hydroxyl zum Carboxyl in der *m*-Stellung, und müssten also Rufisäuren liefern können. Für die beiden Oxyptalsäuren ist nun das erwartete Verhalten in der That durch Beobachtungen von Baeyer²⁾ und O. Jacobsen und Wierss³⁾ bereits festgestellt, obwohl die entstehenden Verbindungen bisher nicht näher untersucht sind.

Fragt man nun nach der wahrscheinlichen Ursache dieses eigenthümlichen Einflusses der gegenseitigen Stellung von Carboxyl und Hydroxyl auf das Eintreten der Anthrachinonreaction, so erkennt man sie leicht in Folgendem.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2356 und Kostanecki und Bistrzycki, diese Berichte XVIII, 1933.

²⁾ Diese Berichte X, 1081.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1966.

Bekanntlich halten die Oxybenzoësäuren ihre Carboxylgruppe sehr verschieden fest. Während Salicyl- und Paraoxybenzoësäure bereits unterhalb ihres Siedepunktes in Phenol und Kohlensäure zerfallen, destillirt *m*-Oxybenzoësäure unzersetzt¹⁾. Dieselbe Beständigkeit der *m*-Oxybenzoësäure lässt sich auch beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure auf höhere Temperaturen ihren unter denselben Umständen zerfallenden Isomeren gegenüber beobachten, und findet sich, wie O. Jacobsen²⁾ u. A. vielfach hervorgehoben haben, auch bei den homologen Oxytoluylsäuren wieder, von denen die Salicyl- und Paraoxybenzoësäurehomologen leichter als die Homologen der *m*-Oxybenzoësäure zerfallen.

Bei dem behufs Bildung der Rufverbindungen stattfindenden Erhitzen von Oxybenzoësäuren mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 120—140° herrschen nun offenbar ganz ähnliche Versuchsbedingungen wie bei den Reactionen mit Salzsäure. Ist aber aus den die Carboxylgruppe in *o*- oder *p*-Stellung enthaltenden Säuren diese Gruppe bereits abgespalten, ehe die für die Anthrachinonsynthese nöthige Temperatur erreicht ist, so kann diese Synthese auch ferner nicht mehr eintreten, weil ja die Carboxyle zur Bildung der Doppelketongruppe des Anthrachinons erforderlich sind.

Aus dieser Erklärung des Vorganges folgt auch, dass, wenn für die Oxyanthrachinonsynthese in ihrer gegenwärtigen Form die *m*-Stellung von Hydroxyl und Carboxyl erfordert wird, dies nicht unter allen Bedingungen, zumal dann nicht nothwendig der Fall zu sein braucht, wenn es gelänge, dieselben Condensationen in den Grenzen einer weit milderen Reaction vor sich gehen zu lassen.

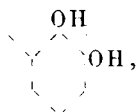
Die in *m*-Stellung befindliche Hydroxylgruppe scheint übrigens nicht allein die Abspaltung der Carboxylgruppe nicht zu veranlassen, sondern selbst dann zu erschweren, wenn gleichzeitig ein zweites Hydroxyl die *o*- oder *p*-Stellung zur Carboxylgruppe einnimmt.

Von den Oxyanthrachinonen färbt bekanntlich ein Theil die Beizen an und wird dadurch zu technisch sehr werthvollen Farbstoffen, ein anderer Theil färbt die Beizen nicht. Dass diese Eigenschaft einerseits von der Zahl der Hydroxyle abhängt, ist lange bekannt. Die beiden theoretisch möglichen und bekannten Monoxyanthrachinone färben nicht, ebensowenig die 3 bisher erhaltenen Mono-

¹⁾ Annalen Bd. 170, 100.

²⁾ Diese Berichte XI, 376; v. Gerichten und Rössler, diese Berichte XI, 1587, siehe ferner die Zusammenstellung in Laubenheimer's Lehrbuch der organ. Chemie S. 573.

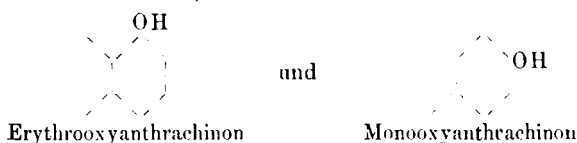
oxymethylantrachinone.¹⁾ Von den jetzt mindestens 9 bekannten der zehn theoretisch möglichen Dioxyanthrachinone färbt nur das Alizarin.²⁾ Nicht allein färben also von den Dioxyanthrachinonen nur diejenigen nicht, welche je ein Hydroxyl in jedem Kern besitzen; vielmehr müssen auch die beiden in demselben Kern befindlichen Hydroxyle eine bestimmte gegenseitige Stellung,



welche wir der Kürze wegen die Alizarinstellung nennen und durch das obige abgekürzte Schema ausdrücken wollen, innehaben, wenn ein Dioxyanthrachinon färben soll.

Weit grösser ist die Zahl der färbenden Trioxyanthrachinone. Dass aber auch hier nicht die Zahl der 3 Hydroxyle das allein Bedingende ist, ergibt sich daraus, dass ein von Diehl³⁾ dargestelltes Trioxyanthrachinon, und ferner das als Emodin bekannte Trioxymethylantrachinon, nicht färben, ja dass es unter den Tetraoxychinonen noch färbende und nichtfärbende Isomere giebt. Auch hier muss also, um der Substanz die fragliche Farbeigenschaft zu verleihen, eine bestimmte relative Stellung der Hydroxyle vorhanden sein, die bei wachsender Zahl der Hydroxyle offenbar immer häufiger erreicht werden und zu immer mehr färbenden Individuen führen wird. Darüber, ob eine bestimmte und welche Hydroxylstellung die erforderliche ist, dürfte das Folgende Aufschluss geben.

Die beiden Oxyanthrachinone:



gehen in der Kalischmelze unter Sauerstoffaufnahme in Alizarin über, indem jedesmal der Sauerstoff in Form von Hydroxyl in die Orthostellung desselben Kerns zum vorhandenen Hydroxyl tritt.

¹⁾ Fraude, Ann. Chem. Pharm. 202, 165; Baeyer & Drewsen, Ann. Chem. 212; Römer und Link, diese Berichte XII, 702.

²⁾ Die spurenweise Färbung der Thonerdebeize durch Chinizarin wird mit der steigenden Reinheit der letzteren Verbindung immer schwächer und scheint lediglich in einer schwer zu entfernenden geringen Verunreinigung des Chinizarins ihren Grund zu haben.

³⁾ Diese Berichte IX, 186.

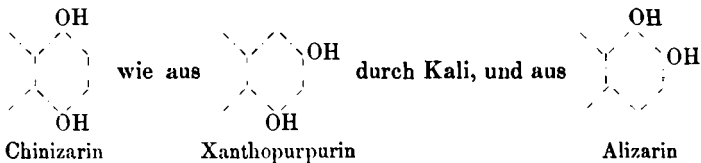
Zwei der homologen Oxymethylanthrachinone



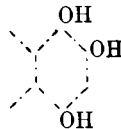
gehen, wie Baeyer in Gemeinschaft mit Fraude und Drewsen gezeigt hat, gleichfalls in der Kalischmelze in färbende Methylalizarine über, in welchen diese Chemiker wegen des sichtlichen Parallelismus der Reaction mit der der Oxyanthrachinone bereits die Alizarinstellung der Hydroxyle annehmen.

Sehr schön lässt der sich immer gleichbleibende Mechanismus des Vorgangs der Sauerstoffaufnahme sich noch an einigen anderen Beispielen erkennen.

Fast alle färbenden Trioxyanthrachinone sind durch Behandlung mit Kali aus Dioxyanthrachinonen dargestellt worden. Das dem Alizarin in den Färbeeigenschaften so ähnliche Purpurin entsteht sowohl aus



durch Oxydationsmittel und hat daher die Constitution,

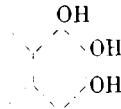


Es enthält also auch die Alizarinstellung und entsteht in den beiden Fällen der Kalieinwirkung wieder dadurch, dass der Sauerstoff zu einem der vorhandenen Hydroxyle in *o*-Stellung tritt, und zwar so, dass er jedesmal die Alizarinstellung erzeugt. Nach diesen Beispielen wird man in der Annahme nicht fehlgehen, dass sämtliche nicht-färbende Dioxyanthrachinone mit einem Hydroxyl in jedem Benzolkern, welche durch Aufnahme von Sauerstoff in der Kalischmelze in färbende Trioxyanthrachinone übergehen (Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure, Anthrarufin, Chryszazin, Benzbioxyanthrachinon) das Hydroxyl zu dem vorhandenen benachbart und so aufnehmen, dass jedesmal die Alizarinstellung entsteht.

Die färbenden Trioxyanthrachinone würden daher sämtlich Monohydroxylalizarine sein und diesem Umstande ihre färbenden Eigenschaften zu verdanken haben.

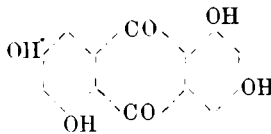
Von den 6 so möglichen färbenden Monooxylizarinen¹⁾ (Purpurinen) wären dann bereits 5, nämlich 3 in 2 Kernen hydroxylirte (Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Oxychryszin) und die beiden in einem Kern möglichen trihydroxylirten (Purpurin und Anthragallol) bekannt. Die ferner theoretisch möglichen 8 Trioxyanthrachinone dürften Beizen nicht färben.

Für das Anthragallol, welches seiner Synthese nach die Constitution



haben, d. h. die Alizarinstellung enthalten und daher Obigem zufolge färben muss, liegen bisher Angaben in dieser Richtung nicht vor. Wir haben den Versuch mit 2 Proben sehr sorgfältig gereinigten Anthragallols angestellt und gefunden, dass es sehr kräftig färbt, wobei abweichend vom Alizarin die Thonerdebeize braun statt roth wird.

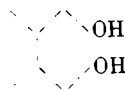
Interessant ist der Vergleich des Verhaltens der Tetraoxyanthrachinone gegen Beizen. Das aus symmetrischer Dioxybenzoesäure dargestellte Anthrachryson mit der aus der Synthese folgenden Constitution



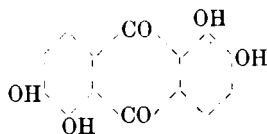
färbt Beizen nicht im Geringsten an, wie auch Barth und Senhofer gegenüber ihrer ersten irrthümlichen Angabe später festgestellt und wir es an der zu diesem Behuf von uns dargestellten Substanz bestätigt gefunden haben. Genau ebenso verhält sich das oben erwähnte, von uns dargestellte Dimethylantrachryson, welches die nämliche Hydroxylvertheilung besitzt.

Dagegen färbt das Rufopin mit seiner der Synthese nach höchst wahrscheinlichen Alizarinstellung

¹⁾ Falls die bisher unbekannte Stellung



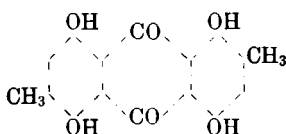
gleichfalls beizenfärbende Eigenschaften verleihen sollte, würden noch 2 weitere färbende Trioxyanthrachinone hinzukommen.



sehr kräftig und alizarinähnlich an.

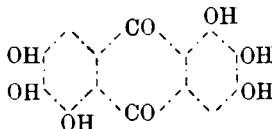
Ein viertes von Diehl dargestelltes Tetraoxyanthrachinon scheint nicht zu färben, ist aber wegen der unbekanntenen Stellung seiner Hydroxyle hier nicht discutabel.

Das von Brunner aus Toluhydrochinoncarbonsäure dargestellte Tetraoxydimethylanthrachinon, mit der aus seiner Bildung folgenden Constitution



darf unserer Theorie nach nicht färben, und wird auf diese Eigenschaft noch näher zu untersuchen sein.

Endlich färbt die Rufigallussäure,



wenn auch ihrer Schwerlöslichkeit wegen etwas schwierig, Beizen, die Thonerdebeize mit bläulichrother Farbe, an.

Dies Alles zeigt den bedingenden Einfluss, welchen die Stellung der Hydroxyle auf das Färbevermögen der Oxyanthrachinone ausübt, und ergibt, dass die vorliegenden Thatsachen jedenfalls mit der Annahme vereinbar sind, dass sämtliche färbende Oxyanthrachinone die Alizarinstellung zweier Hydroxyle besitzen und demnach hydroxylierte Alizarine sind.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.