

sind auch die anormalen Moleculargewichte für die Charakterisirung von Körpern und Körperklassen von wesentlichem Interesse.

Die Versuche über den fraglichen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen; auch die bereits mitgetheilten sollen nur als vorläufige gelten.

Leipzig. Zweites chemisches Laboratorium.

208. C. Liebermann und G. Jellinek: Ueber die Aether der Oxyanthrachinone.

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. Liebermann).

Aus der von dem Einen von uns und v. Kostanecki entwickelten Theorie¹⁾, nach welcher nur solche Oxyanthrachinone Beizen färben, welche zwei freie Hydroxyle in Alizarinstellung²⁾ besitzen, ergibt sich ohne Weiteres die Schlussfolgerung, dass sämtliche Aether der Mono- und der Dioxyanthrachinone — auch die sauren Aether der letzteren — Beizen nicht anfärben dürfen. Für die Trioxanthrachinone folgt aus denselben Gesichtspunkten, dass deren Tri- und Dialkyläther nicht färben sollen, während die Monoäther theils nicht färbende, theils färbende, letzteres aber nur dann sein können, wenn keines der Alizarinhydroxyle ätherificirt ist. Um diese Schlussfolgerungen und damit die Theorie an neuen Thatsachen zu prüfen, haben wir zahlreiche der noch vielfach unbekanntem Aether der Anthrachinonfarbstoffe dargestellt. Die Versuche bestätigten durchweg die Voraussetzung. Die neutralen Aether des Anthrapurpurins, Flavopurpurins und Anthragallols konnten wir allerdings überhaupt nicht darstellen; für ihre Bildung besteht offenbar eine besondere Schwierigkeit, die auch Schunck und Römer bereits beim Alizarin bemerkt haben³⁾.

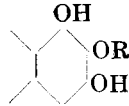
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

²⁾ Möglicherweise auch in $\beta\beta$ -Stellung (vergl. l. c.).

³⁾ Ob der Annalen 240 S. 248 beiläufig von mir erwähnte Alizarindiäthyläther wirklich diese Verbindung oder nicht etwa doch der Monoäther gewesen ist, kann ich hiernach nicht absolut sicher behaupten. Ich schloss auf den Diäther aus der anscheinenden Unlöslichkeit der Substanz in Alkali, ohne damals schon die grosse Schwerlöslichkeit auch vieler der sauren Aether in diesem Mittel zu kennen. Jedenfalls habe ich bei erneuten Versuchen den Alizarindiäthyläther darzustellen, nicht wieder diesen, sondern nur den Monoäther erhalten.

Dagegen erhielten wir von diesen Trioxyanthrachinonen zahlreiche Mono- und Dialkyläther. Die Dialkyläther färbten sämmtlich nicht. In gleicher Weise verhielten sich auch die Monoalkyläther mit einer einzigen Ausnahme. Beim Anthragallol gelang es uns nämlich, zwei isomere Monoäther, einen beizenfärbenden und einen nicht färbenden zu gewinnen.

Nach der vorerwähnten Theorie erklärt sich diese sehr interessante Thatsache damit, dass der nichtfärbende Anthragallolmonoäthyläther die Constitution:

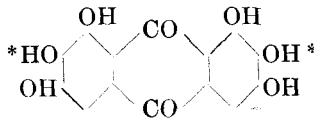


der färbende dagegen die Constitution:



besitzt. Die Färbungen, welche der färbende Anthragallolmonoäther mit Beizen hervorrief, glichen nicht mehr denen des Anthragallols, sondern näherten sich mehr denen des Alizarins, nur dass die Farbtöne sowohl mit der Thonerde, als mit der Eisenbeize viel blauer waren.

Auch ein Triäthyläther, den wir von der Rufigallussäure¹⁾ gewannen, färbte trotz der drei in ihm noch vorhandenen Hydroxyle nicht. Dies erklärt sich aus der Theorie leicht, wenn man die beiden mit Stern (*) versehenen Wasserstoffatome des folgenden Schemas der Rufigallussäure durch Alkyl ersetzt, annimmt:



Aus dem häufigen Auftreten von zahlreichen nicht färbenden Aethern, auch wo mehrere Hydroxyle frei bleiben, muss man schliessen, dass gewisse Hydroxyle, nämlich ein der Alizarinstellung zugehöriges, sich in Folge ihrer Stellung leichter ätherificiren als andere.

Im Allgemeinen darf man wohl annehmen, dass eine um so grössere Neigung zur Aetherification bestehen wird, je mehr Hydroxyle und je benachbarter sie im Molekül stehen, und dass die mittleren Hydroxyle am leichtesten ätherificirbar sein möchten. Dies würde das leichtere Entstehen der nichtfärbenden Aether, sowie die Vorgänge beim Anthragallol und der Rufigallussäure erklären.

¹⁾ Von derselben ist ein Tetraäthyl- und ein Hexaäthyläther bereits von Klobukowski beschrieben.

Um zu sehen, ob für die α - oder β -Hydroxyle eine prinzipielle Differenz in der Leichtigkeit der Aetherificirung besteht, beabsichtigten wir die beiden Monoxyanthrachinone zu unseren Versuchen heranzuziehen. Das hierher gehörige gewöhnliche Oxyanthrachinon, welches das Hydroxyl in β -Stellung hat, fanden wir sehr leicht ätherificirbar. Das Erythrooxyanthrachinon, in welchem das Hydroxyl in α -Stellung steht, konnten wir uns indess in zum Versuch ausreichender Menge bisher leider noch nicht beschaffen. Um aber die Frage bis zu einem gewissen Grade auch für α -Hydroxyle zu lösen, haben wir die Aetherification des Chinizarins untersucht, welches beide Hydroxyle in dieser Stellung besitzt. Es ergab sich dabei, indem wir einen Chinizarinmono- und einen -diäther erhielten, dass unter diesen Umständen auch das α -Hydroxyl leicht ätherificirbar, und dass demnach ein hervorragender Unterschied im Verhalten von α - und β -Hydroxyl nicht nachweisbar ist.

Bei Gelegenheit dieser, im Folgenden näher beschriebenen, Versuche schien es uns auch erwünscht, die zwischen den Oxyanthrachinonen und deren Methylhomologen von dem Einen von uns und v. Kostanecki beobachteten eigenthümlichen spectroscopischen Beziehungen (l. c.) weiter zu verfolgen.

Auch Aether unterscheiden sich ja von den Ausgangssubstanzen durch Multipla von CH_2 .

Die spectroscopischen Versuche sind für die Aether gleichfalls in concentrirter Schwefelsäurelösung ausführbar, da sie, wie wir feststellten, sich unverändert in kalter concentrirter Schwefelsäure lösen, aus der Wasser sie unverändert ausfällt. Die Lösung dieser Aether in concentrirter Schwefelsäure zeigt meist ein, dem der resp. Ausgangssubstanzen ganz ähnliches Spectrum. Oft fallen beide Spectra fast zusammen, bisweilen ist die durch die Aetherification hervorgerufene Verschiebung aufs Schönste erkennbar. Ein hervorragendes Beispiel dieser Art liefert das Chinizarin mit seinen beiden Aethyläthern (s. u.). Abweichender bezüglich des Spectrums wie der Farbe verhalten sich die alkalischen Lösungen der sauren Aether ihren Grundsubstanzen gegenüber. Unsere nur mit dem Taschenspectroskop ausgeführten Beobachtungen beabsichtigen wir hier nicht eingehender mitzutheilen, da Hr. Privatdocent Dr. Gerh. Krüss in München sich freundlichst erboten hat, genaue Messungen auszuführen, die später a. a. O. veröffentlicht werden sollen¹⁾.

¹⁾ Beiläufig möchte ich erwähnen, dass Hr. Dr. Krüss jetzt auch die genaueren spectroscopischen Messungen der methylhomologen Oxyanthrachinone beendet hat. Die Resultate, welche mit den vorläufigen Beobachtungen von v. Kostanecki und mir sehr gut übereinstimmen, werden demnächst in Ostwald's Zeitschrift für physik. Chemie erscheinen. L.

Die Aetherification der Oxyanthrachinone vollzieht sich im Allgemeinen nicht besonders leicht. Für dieselbe wurden hauptsächlich 2 Verfahren in Anwendung gebracht:

1) Das gewöhnliche, mit überschüssiger wässriger verdünnter Kalilauge und gleichfalls stark überschüssigem Jodäthyl im Sandbade bei ca. 80°. Der Versuch muss meist einige Tage am aufsteigenden Kühler in Gang bleiben; nachdem Neutralisation eingetreten ist, ist von neuem Alkali und Jodäthyl zuzugeben. Das Wasser durch Alkohol zu ersetzen oder das Kalisalz des betreffenden Oxyanthrachinons mit ätherschwefelsaurem Kali in alkoholischer Lösung — im zugeschmolzenen Rohr bei 150° — zu erhitzen, führte meist zu einem weniger günstigen Resultat.

2) In dem zweiten Verfahren wurden zuerst die Bleisalze der Oxyanthrachinone dargestellt, indem man die alkoholische Lösung der letzteren mit essigsauerm Blei füllte. Die Bleisalze wurden dann bei 120° scharf getrocknet, fein gepulvert, und mit einer durch Chlorcalcium getrockneten Mischung von Benzol¹⁾ und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren etwa 16 Stunden lang auf 220° erhitzt.

Die Verarbeitung der Reactionsgemische, welche z. B. bei den Trioxyanthrachinonen aus dem Mono- und dem Diäther, bei Verfahren 1) auch noch aus nicht unbeträchtlichen Mengen des unveränderten Farbstoffs bestehen, beruht auf den allgemeinen Gruppeneigenschaften, dass 1) die Farbstoffe aus alkoholischer Lösung durch essigsaueres Blei gefällt werden, weil deren Bleisalze gegen die in der Reaction entstehende verdünnte Essigsäure noch beständig sind, während die Bleisalze der sauren Aether sich bei Gegenwart freier Säure nicht mehr bilden (ein etwas beständigeres Bleisalz giebt nur der eine färbende Anthragallolmonoäthyläther), 2) dass die 2fach sauren Aether in Ammoniak noch leicht löslich sind, während dies Lösungsvermögen den einfach sauren (Dialkyl-) Aethern, namentlich in der Kälte bereits ganz oder fast ganz fehlt.

Demnach gestaltet sich die Trennung im Allgemeinen etwa folgendermassen: das, nach 1) vom Kali und Jodäthyl, nach 2) vom Benzol und Jodäthyl befreite Product wird nach dem Auswaschen mit Wasser in kochendem Alkohol gelöst, und bei Siedehitze mit alkoholischer Bleiacetatlösung so lange versetzt, als noch ein Bleiniederschlag entsteht²⁾. Dieser wird heiss abfiltrirt, nochmals mit Alkohol ausgekocht, und aus den vereinigten Filtraten, welche die Gesamt-

¹⁾ Das Benzol lässt sich durch Wasser oder Alkohol nicht ersetzen; diese verhindern die Aetherification vollständig, indem das Jodäthyl sich dann zu Alkohol resp. Aethyläther umsetzt.

²⁾ Bei Verfahren 2) ist, falls gut gearbeitet wurde, diese Operation unnöthig.

menge der Aether enthalten, der Alkohol soweit abdestillirt, bis eine starke Trübung entsteht. Hierauf setzt man Ammoniak im Ueberschuss hinzu und verdünnt mit viel Wasser. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man die entstandene röthlichflockige Fällung des Diäthyläthers ab, doch läuft hierbei die Flüssigkeit meist trübe durchs Filter. Klärung bewirkt man, indem man die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert und sogleich wieder ammoniakalisch macht, wobei der Rest der Flocken ausfällt, die man mit den vorigen vereinigt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird endlich der Monoäther durch Säure gefällt. Beide Arten der getrennten Aether erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein in meist schönen langen orange bis rothen Nadeln.

Im Speciellen werden bisweilen noch besondere Reinigungsmethoden nothwendig, die unten näher angegeben sind.

Beim Flavopurpurin lieferte die Aetherificirung nach beiden Methoden dieselben Aether, beim Anthragallol dagegen und vielleicht auch beim Anthrapurpurin erwiesen sich die nach dem einen Verfahren gewonnenen Aether mit den aus dem andern erhaltenen als isomer.

Die Aether der Oxyanthrachinone sind sehr beständige Verbindungen, selbst beim Kochen mit Ammoniak, Alkali und den üblichen Lösungsmitteln bleiben sie unverändert. In freiem Alkali sind sie alle löslich, die Diäthyläther aber erst beim Kochen, sie scheiden sich auch in der Kälte z. Th. als Kalisalze meist wieder aus. Aus schwach ammoniakalisch alkoholischer Lösung werden durch essigsaures Blei die Aether in Form von Bleisalzen gefällt.

Monooxyanthrachinonäthyläther $C_{14}H_7O_2(OC_2H_5)$, weissgelbliche Nadelchen.

	Gefunden	Berechnet
C	75.57	76.19 pCt.
H	4.91	4.72 »

Chinizarinmonoäthyläther $C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)(OH)$. Die Trennung vom Chinizarin geschieht am besten durch Auskochen mit Barytwasser, Chinizarinbaryum ist darin fast unlöslich, während das Barymsalz des Aethers in Lösung geht, beim Erkalten der Lösung fällt letzteres theilweise wieder aus. Der Aether wird durch Säure freigemacht und ein zweites Mal in gleicher Weise mit Baryt behandelt.

Aus Alkohol krystallisirt der Aether in prächtigen karminrothen Nadeln, welche bei $150-151^{\circ}$ schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	70.95	71.65 pCt.
H	4.56	4.48 »

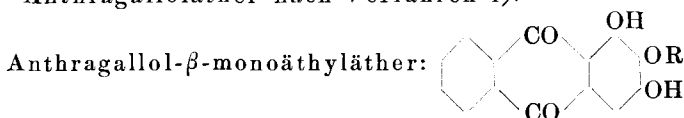
In Alkalien ist er ziemlich schwer löslich, die Lösung ist roth-, während die des Chinizarins blauviolett ist. Die prachttvoll rosenrothe

Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt, wie auch die des Chinizarins und des Chinizarindiäthyläthers. Die Lösungsfarbe wird vom Chinizarin durch den Monoäther zum Diäther um etwa dieselbe Abstufung bläulicher, wie Eosin gegenüber Eosinäthyläther. Die sehr deutliche Verschiebung des äusserst scharfen Spectrums vollzieht sich in derselben Reihenfolge: Chinizarin, Monoäther, Diäther.

Chinizarindiäthyläther $C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Hübsche gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 176—177°.

	Gefunden	Berechnet
C	72.51	72.97 pCt.
H	5.47	5.40 »

Anthragalloläther nach Verfahren 1):



Aus Alkohol kleine rothe Nadeln, Schmelzpunkt 175°. Ziemlich löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst mit Orange-Farbe. Färbt Beizen nicht.

	Gefunden	Berechnet
C	67.37	67.61 pCt.
H	4.36	4.23 »

Anthragalloldiäthyläther, $C_{14}H_5O_2(OH)(OC_2H_5)_2$, braune Nadeln vom Schmelzpunkt 134°, Löslichkeit wie beim Vorigen. Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure orange. Färbt Beizen nicht.

	Gefunden	Berechnet
C	69.23	69.23 pCt.
H	5.24	5.13 »

Anthragalloläther nach Verfahren 2):

Anthragallolmonoäthyläther, $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)$, fällt ausnahmsweise aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Bleiacetat indess ziemlich langsam, aus. (Trennung vom Diäthyläther.) Das Bleisalz bildet einen dunkel blauschwarzen Niederschlag, der frisch gefällt in Alkohol etwas löslich ist. Der freie Aether löst sich in Ammoniak und Alkali mit rein kornblumblauer Farbe. Die alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft nicht, so dass sich hierin dieser Aether in Folge seines Mindergehaltes an einem Hydroxyl sehr wesentlich von dem unter gleichen Verhältnissen äusserst stark Sauerstoff absorbirenden Anthragallol unterscheidet. In Aether und Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt 245°, wird aus Alkohol in rothen Nadelchen erhalten; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun. Dieser Aether färbt Beizen wie oben angegeben.

	Gefunden	Berechnet
C	67.98	67.61 pCt.
H	4.24	4.23 »

Anthragalloldiäthyläther, $C_{14}H_5O_2(OH)(OC_2H_5)_2$, aus Alkohol in seidenglänzenden citronengelben Nadeln, schmilzt bei 198° ; leicht löslich in Aether, desgleichen in der Hitze in Alkohol, Benzol, Eisessig. Lösung in concentrirter Schwefelsäure röthlich gelb.

	Gefunden	Berechnet
C	69.39	69.23 pCt.
H	5.08	5.13 »

Anthrapurpurinäther nach Verfahren 1):

Anthrapurpurinmonoäthyläther, $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)$, aus Alkohol in glasglänzenden orangerother Nadelchen, Schmelzpunkt 265° , Löslichkeit wie beim zuletzt erwähnten Aether; in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	67.68	67.61 pCt.
H	4.31	4.23 »

Anthrapurpurindiäthyläther, $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)_2$, gelbe verfilzte Nadeln, schmilzt bei 162° , Löslichkeit wie bei Vorigem; in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	69.49	68.90	69.23 pCt.
H	5.42	5.18	5.13 »

Anthrapurpurindiäthyläther nach Verfahren 2):



möglicherweise identisch mit dem nach Verfahren 1) erhaltenen, obgleich trotz gleichartiger Reinigung Schmelzpunkt, Aeusseres (wesentlich hellere Farbe, kompakteres Aussehen) und Löslichkeit in Alkohol (bei dem hier besprochenen etwas geringer) verschieden blieben; aus Alkohol in hellgelben mikroskopischen Nadeln, Schmelzpunkt bei 170° , Lösung in concentrirter Schwefelsäure röthlich violett.

	Gefunden	Berechnet
C	68.88	69.23 pCt.
H	5.13	5.13 »

Ein Monoäthyläther wurde nach Verfahren 2) nicht erhalten.

Flavopurpurinäther nach Verfahren 1):

Flavopurpurinmonoäthyläther: $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)$, Ausbeute sehr gering, leicht löslich in Aether und selbst in kaltem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
C	67.29	67.61 pCt.
H	4.51	4.23 »

Flavopurpurindiäthyläther, $C_{14}H_5O_2(OH)(OC_2H_5)_2$, beim Erkalten verdünnter alkoholischer Lösungen in fast centimeterlangen haarfeinen röthlichgelben Nadeln anschliessend; schmilzt bei 209^0 , schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	68.92	69.23 pCt.
H	5.11	5.13 »

Derselbe Aether und zwar nur dieser wurde auch nach Verfahren 2) gewonnen.

Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	69.48	69.23 pCt.
H	5.24	5.13 »

Rufigallussäuretriäthyläther: $C_{14}H_2O_2(OH)_3(OC_2H_5)_3$.

Das nach Verfahren 1) erhaltene feste Reactionsproduct wurde nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst; es ergab sich ein darin leicht und rasch löslicher und ein wesentlich schwerer löslicher Theil. Nach dem Ausfällen unverändert gebliebener Rufigallussäure durch Bleiacetat, schied sich beim Erkalten des Alkohols der hier in Rede stehende Aether aus. Er bildet ziemlich lange orangerothe, bei 195^0 schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Nadeln; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist violett.

	Gefunden	Berechnet
C	62.18	61.88 pCt.
H	5.69	5.16 »

Organisches Labor. der technischen Hochschule zu Berlin.