456. C. Liebermann: Ueber ein neues Dioxyanthrachinon, das Hystazarin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Von den zehn theoretisch zulässigen Oxyanthrachinonen sind acht (Alizarin, Chinizarin, Xanthopurpurin, Anthra- und Isoanthraflavinsäure, Benzbioxyanthrachinon, Anthrarufin, Chrysazin) als Individuen vollkommen gesichert. Ein neuntes dürfte wohl das von Lifschütz¹) erhaltene aber immerhin noch ungenügend studirte Isomere sein. Eine zehnte Verbindung, das Isoalizarin, welches Rochleder²) einmal bei der Fabrikation von Alizarin aus Krappwurzeln in sehr kleiner Menge isolirte, ist aber bisher weder mit den ihm so ähnlichen Isomeren je direct verglichen, noch selbst auf Anthracen zurückgeführt worden, und kann daher bis zu erneuter Untersuchung kaum einen gesonderten Platz beauspruchen. Auch stehen ihm, nach den wenigen von ihm bekannten Eigenschaften, mehrere der Isomeren so nahe, dass es wohl mit einem derselben identisch sein könnte. Von den Isomeren fehlt aber offenbar dasjenige, welches die beiden Hydroxylgruppen in demselben Kern in benachbarter β_1 - β -Stellung besitzt, wie es das Schema:

angiebt. Wenigstens kommt keinem der erstgenannten neun Isomeren diese Hydroxylstellung zu.

Aus verschiedenen früher³) erwähnten Gründen schien mir aber gerade die Kenntniss dieser Verbindung sehr erwünscht. Folgende Betrachtung leitete mich nun auf die Möglichkeit ihrer Synthese.

Baeyer und Caro⁴) verdanken wir die schöne Entdeckung, dass beim Erhitzen von Brenzcatechin und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure nach folgendem Schema Alizarin entsteht:

¹⁾ Diese Berichte XVII, 879.

²⁾ Diese Berichte III, 292.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 240, 247.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 972.

Bei genauerer Betrachtung der Formeln sieht man, dass noch ein zweiter Eingriff des Phtalylrestes an benachbarte Kohlenstoffatome des Brenzcatechins möglich ist:

$$C_6 H_4 < CO > O + OH = H_2 O + C_6 H_4$$
 OH OH

und dass dieser zu einem Dioxyanthrachinon führen sollte, welches eben das gesuchte Isomere sein müsste.

Es war demnach wohl denkbar, dass bei der obigen Alizarinsynthese sich beide Isomere neben einander bilden möchten.

Allerdings ist von Baeyer und Caro ein begleitendes Isomeres nicht beobachtet worden. Bedenkt man aber die mangelhafte Ausbeute dieser Phtalsäuresynthese und die damalige Schwierigkeit der Beschaffung von Brenzcatechin, so erschien es wohl möglich, dass sie dieses Isomere übersehen haben könnten.

Ich habe daher Hrn. stud. Schöller die Versuche von Baeyer und Caro wiederholen und auf das vermuthete Isomere fahnden lassen. Die Versuche bestätigten sofort meine Voraussetzung, da glücklicherweise das neue Isomere durch seine fast vollständige Unlöslichkeit in Benzol vom Alizarin trennbar ist; sie zeigten sogar, dass die neue Verbindung wenigstens unter den von uns eingehaltenen Verhältnissen in überwiegender Menge gegenüber dem Alizarin entsteht. Auch ist die Verbindung gut charakterisirt und unterscheidet sich leicht von den Isomeren.

Dieser Verbindung kann der Synthese nach keine andere als die oben aufgestellte Constitution zukommen,

Es liess sich daher hoffen, mittelst dieser Verbindung nun endlich die von mir 1) noch offen gelassene Frage direct zu beantworten, ob die Eigenschaft eines Dioxyanthrachinons, Beitzen zu färben, nur von der benachbarten Stellung der Hydroxyle abhängt, oder ob dazu noch weiters die α - β -Stellung der Hydroxyle, wie im Alizarin, erforderlich ist.

Das neue Isomere färbt nun zwar Beizen, namentlich Thonerdebeizen, ein wenig (übrigens mit anderen Tönen als Alizarin) aber doch so schwach an, dass praktisch gesprochen, diese Nachbarstellung der Hydroxyle allein zum Färben nicht genügt²).

Das neue Dioxyanthrachinon bezeichne ich als Hystazarin (von νότερον (Letzte) und Alizarin). Das Nähere über dasselbe enthält die folgende Abhandlung des Hrn. Schöller.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 240, 247.

²) Kostanecki (diese Berichte XX, 3140) zieht aus dem Färbevermögen des Styrogallols den entgegengesetzten Schluss, doch lässt sich dasselbe sehr wohl auch auf andere Weise erklären.