

457. August Schoeller: Ueber das Hystazarin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Für die Alizarinsynthese aus Phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin haben Baeyer und Caro keine genaueren Reactionsverhältnisse angegeben.

Ich verfuhr in folgender Weise:

In einem circa 200 ccm fassenden Kölbchen wurden

5 g Brenzcatechin,

6.8 g Phtalsäureanhydrid und

75 g conc. Schwefelsäure

4 $\frac{1}{2}$ —5 Stunden lang auf dem Sandbade auf 140—145° erhitzt.

Die Masse färbt sich erst rosen-, dann dunkelroth und wird am Ende der Reaction dunkelbraun. Das Reactionsproduct wird darauf noch warm in circa $\frac{3}{4}$ Liter Wasser eingegossen, das Ganze zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt.

Der auf dem Filter zurückbleibende dunkelgrüne Niederschlag enthält die gesuchten Farbstoffe. Er wird nochmals mit Wasser ausgekocht, dann in verdünnter Kalilauge gelöst und die dunkelblaue Lösung warm mit Säure gefällt. Der Niederschlag, gut ausgewaschen und auf Porzellan getrocknet, wird darauf im Extractionsapparate mit siedendem Alkohol ausgezogen. Er löst sich nur theilweise und zwar mit orangerother Farbe. Der alkoholische Auszug wird eingeeengt, die sich ausscheidende orangegelbe Masse getrocknet und dieselbe nun mit siedendem Benzol extrahirt, in welchem sich nur der bei weitem kleinere Theil, das entstandene Alizarin, löst. Der in Benzol unlösliche Theil wird mit Aceton extrahirt und aus demselben Mittel umkrystallisirt.

Die in Benzol lösliche Verbindung erwies sich als Alizarin.

Sie krystallisirt aus Benzol in rothgelben Nadeln, welche bei 282° schmelzen und sich in Kalilauge mit violetter Farbe lösen.

Baeyer und Caro geben an, ihr Alizarin färbe, »wie diejenige Sorte des künstlichen Farbstoffes, welche unter dem Namen »Alizarin für Roth« bekannt ist, das Roth stark gelblich und das Violett fahl, während das Krappalizarin und das künstliche »Alizarin für Violett« ein bläuliches Roth und ein bläuliches schönes Violett geben«, und ferner, dass »Herr Professor Kundt die Absorptionsstreifen absolut identisch fand und die abweichenden Färbungen des Brenzcatechin-alizarins und des künstlichen »Alizarins für Roth« der Anwesenheit eines gelben Farbstoffes zuschreibt«. Offenbar lag die beim Färben beobachtete Verschiedenheit in Baeyer und Caro's Versuch an der nicht völligen Reinheit ihres Alizarins, da mein, wie oben, gereinigtes Alizarin sehr schön und genau wie reines Alizarin färbte.

Da eine Analyse dieses Alizarins bisher nicht vorlag, habe ich eine solche mit meinem Material, nachdem es nochmals aus Benzol umkrystallisirt worden war, angestellt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
C	69.88	70.00 pCt.
H	3.72	3.33 »

Zur weiteren Identificirung habe ich dies Alizarin in seine Diacetylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirte aus Eisessig in kleinen gelben Nadeln, welche bei $178-180^{\circ}$ schmolzen (Diacetylalizarin schmilzt bei $181-182^{\circ}$).

Die Ausbeute an Alizarin betrug etwa $1\frac{1}{2}$ pCt. des angewandten Brenzcatechins. Das in Benzol unlösliche Product war in überwiegender, etwa der achtfachen Menge vom Alizarin entstanden.

Hystazarin $C_{14}H_8(OH)_2O_2$. Dasselbe stellte einen orangegelben Körper dar, der in Benzol fast unlöslich, äusserst schwer löslich auch in Xylol, in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton löslich ist. Aus Eisessig krystallisirt es in feinen Nadelchen. Es löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe; mit Barytwasser bildet es ein blaues Baryumsalz, welches beim Kochen in geringer Menge mit blauer Farbe in Lösung geht. Mit Kalkwasser bildet es ein unlösliches violettes Kalksalz. Die alkoholische Lösung des Hystazarins giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und scheidet aus Silberlösung nicht in der Kälte, wohl aber beim Kochen metallisches Silber ab, zwei Reactionen, welche an seine Abstammung vom Brenzcatechin erinnern. Bei 260° schmilzt es noch nicht, höher hinauf färbt es sich stark dunkel, so dass sich ein Schmelzpunkt nicht beobachten lässt.

Beizen färbt Hystazarin sehr schwach, fast nur im Roth und mit anderer Farbe als Alizarin.

Das spectroskopische Verhalten des Hystazarins hat Herr Dr. F. W. Schmidt im Laboratorium des Hrn. Dr. Gerhard Krüss festzustellen die Güte gehabt. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:

- 1) Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Nur einseitige Absorption, ohne Streifen.
- 2) Lösung in verdünntem Natron, blau. Absorption des Rothgelbs und Violetts, beim Verdünnen Band in Gelb, welches bei weiterem Verdünnen in 2 Streifen:

$$\lambda = 619.8 \quad \lambda_1 = 587.4$$

zerfällt.

Folgende Analysen erwiesen es als ein Alizarinisomeres:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
C	69.48	70.01	70.00 pCt.
H	3.65	3.61	3.33 »

Diacetylhystazarin $C_{14}H_8O_2(OC_2H_3O)_2$. Die Acetylverbindung des Hystazarins krystallisirt aus Eisessig in schönen gelben Nadelchen, welche bei $205-207^{\circ}$ schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$
C	66.75	66.67 pCt.
H	4.61	3.70 »

Bei der quantitativen Abspaltung der Acetylgruppen mit Schwefelsäure, nach Liebermann, wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
Hystazarin	73.69	74.07 pCt.

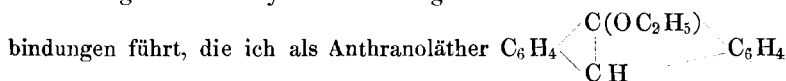
Bei der Reduction über Zinkstaub ergab das Hystazarin sehr reichlich Anthracen, welches aus Eisessig in Blättchen krystallisirte, die bei $207-210^{\circ}$ schmolzen. Es wurde in Anthrachinon und dieses durch die Sulfosäuren in Alizarin übergeführt, und alle Eigenschaften dieser Umwandlungsproducte richtig beobachtet.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

458. Fr. Goldmann: Ueber Derivate des Anthranols.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass die Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge auf Anthranol zu zwei Verbindungen führt, die ich als Anthranoläther



und Diäthylanthron $C_6H_4 \begin{cases} CO \\ | \\ C(C_2H_5)_2 \end{cases} C_6H_4$ ²⁾ bezeichnet habe.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1176.

²⁾ Nachträglich gebe ich hier die Krystallmessungen dieser Verbindung, welche Hr. Privatdocent Dr. Fock auszuführen die Güte hatte.

Diäthylanthron:

rhombisch

$$a : b : c = 0.8359 : 1 : 0.9856.$$

Beobachtete Formen: $m = \infty P(110)$, $r = \bar{P}\infty(101)$ und $a = \infty \bar{P}\infty(100)$.

Kleine farblose, glänzende Krystalle, anscheinend tetragonale Pyra-