

291. K. Lagodzinski: Synthese des Alizarins aus Hemipinsäure.

[IV. Mittheilung über Anthrachinone.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

In einer unlängst erschienenen Mittheilung¹⁾ über die Synthese des Chinizarins und Hystazarins habe ich gezeigt, dass diese Dioxyanthrachinone sich leicht in völlig reinem Zustande nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Phtalsäureanhydrid und den Aethern des Hydrochinons resp. des Brenzcatechins darstellen lassen. Es schien mir von Interesse, die obige Synthese auch auf substituirte Phtalsäuren, vor Allem auf die Dimethoxyphthalsäure, die Hemipinsäure, anzuwenden.

Diese Säure, welche als ein Abbauproduct einer Reihe von Pflanzenalkaloiden gebildet wird, ist als ein vollkommenes Analogon der Phtalsäure anzusehen. Erhitzt man nämlich die Hemipinsäure bis zum Schmelzpunkt, so geht dieselbe nach Beckett und Wright²⁾ in ihr Anhydrid über. Gegen Aluminiumchlorid in Benzollösung reagirt dasselbe unter Bildung einer substituirten Benzoyl-*o*-benzoösäure, welche sich mit concentrirter Schwefelsäure in normaler Weise zu dem entsprechenden Anthrachinonderivat condensiren lässt.

Alizarin.

Die Hemipinsäure lässt sich fast quantitativ durch Oxydation der Opiansäure mittels verdünnter Kaliumpermanganatlösung bei fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure gewinnen. Unter diesen Bedingungen gestaltet sich die Oxydation zu einem fast theoretisch verlaufenden Process. Wendet man auch einen Ueberschuss von Permanganat an, so wird dasselbe selbst nach längerem Erhitzen des Reactionsgemisches nicht entfärbt. Die Hemipinsäure, auf diese Weise dargestellt, bildet weisse, dicke Prismen, die bei 180° schmelzen.

Behandelt man eine warm gesättigte Lösung von Hemipinsäureanhydrid in thiophenfreiem Benzol mit Aluminiumchlorid, erhitzt das Ganze ca. 2 Stunden bis zum schwachen Sieden und zersetzt die entstandene Aluminiumverbindung mit Salzsäure, so entsteht eine schwach gelb gefärbte, zähe Masse, welche in heissem Wasser zu schweren öligen Tropfen zusammenschmilzt.

Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in farblosen, flachen, langen Nadeln, die constant bei 86—87° schmelzen. Ueber den Schmelzpunkt bis ca. 120° erhitzt, bilden sich im Schmelzröhrchen kleine Gasbläschen, die einen Wassergehalt andeuten. Die

¹⁾ Diese Berichte 27, 116.

²⁾ Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1876, 807; Beilstein, 2. Aufl., 2, 1268.

Analyse der einige Male umkrystallisirten Säure ergab die Zusammensetzung: $C_{15}H_{12}O_5 + H_2O$, während a priori eine Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_5$ zu erwarten war.

Dieses auffallende Resultat ist nur durch Abspaltung einer Methylgruppe während der Reaction mittels Aluminiumchlorid zu erklären.

Für eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_5$ lassen sich vier Formeln voraussetzen. Vorläufig möchte ich dieselbe als Oxy-methoxybenzoylbenzoëssäure bezeichnen.

Die leichte Abspaltung der einen Methylgruppe bei der Condensation von Hemipinsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid ist auf das als Nebenproduct auftretende Salzsäuregas zurückzuführen. Die Hemipinsäure selbst zeigt nach Wegscheider¹⁾ ein ganz analoges Verhalten, indem dieselbe von concentrirter Salzsäure mit der grössten Leichtigkeit in Methylnorhemipinsäure übergeführt wird.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Oxymethoxybenzoylbenzoëssäure in der Kälte unter gelb-rosarother Färbung gelöst. Diese Lösung zeigt eine feurig-gelbgrüne Fluorescenz. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung einige Zeit auf 100° , so wird die Färbung dunkelroth, schliesslich kirschroth mit einem Stich ins Violette. Beim Eingiessen des Reactionsproducts auf Eis scheidet sich ein orange-gelb gefärbter Niederschlag des Alizarinmonomethyläthers aus. Derselbe krystallisirt aus Eisessig in langen, glänzenden, röthlich-gelben Nadeln, die bei 201° schmelzen. In Alkalien löst er sich mit einer roth-violetten Färbung. Mit Barytwasser entsteht ein dunkelblau gefärbter Lack.

Die Verseifung der Methylgruppe des Alizarinmonomethyläthers gelingt bei längerem Erwärmen derselben mit conc. Schwefelsäure auf 100° nur sehr unvollkommen. Selbst bei 150° tritt die Verseifung nur langsam ein. Dieselbe Beständigkeit des Methoxyls zeigt sich auch gegenüber der Einwirkung von conc. Kalilauge. Am besten gelangt man zum Ziele bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° . Dieses Agens wandelt den Alizarinmonomethyläther nach kurzem Erwärmen bis zur Siedetemperatur in Alizarin um.

Nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure blieb ein braungelb gefärbter Niederschlag zurück. Zur Reinigung wurde derselbe der Sublimation unterworfen. Es entstand dabei ein orangeroth gefärbtes Sublimat, welches sämmtliche für Alizarin charakteristischen Reactionen gab.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Sublimats wurde etwas über 260° gefunden, während reines Alizarin bei 289° schmilzt. Dieser

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 271.

Unterschied ist höchst wahrscheinlich auf eine kleine Beimengung von Alizarinmonomethyläther zurückzuführen.

Die Synthese von substituirten Benzoylbenzoëssäuren, welche sich unter dem Einfluss von conc. Schwefelsäure so leicht in hydroxylierte Anthrachinonderivate überführen lassen, scheint mir auch ein gewisses pflanzenphysiologisches Interesse zu besitzen. Verschiedene Anthrachinonabkömmlinge werden in der Pflanzenwelt gebildet, ohne dass dieselbe den gewaltsamen Eingriff von starken Mineralsäuren, Metallsalzen nöthig hätte. Es liegt hier eine Andeutung, wenn auch sehr von dem natürlichen Wege abweichende, zur Förderung der Frage nach der Assimilation und Umwandlung des Kohlenstoffs in dem Zellengewebe des Pflanzenorganismus vor.

Diese Synthese des Alizarins aus Hemipinsäure soll demnächst auf die Phenoläther ausgedehnt werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

292. Emil Fischer: Ueber den Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme III.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Dass die Spaltung der Glucoside durch die Enzyme der Hefe und das Emulsin in hohem Grade von der Configuration des Moleküls abhängig ist, habe ich bereits an zahlreichen Beispielen gezeigt¹⁾. Von den Aldosiden waren nur die Derivate des Traubenzuckers angreifbar und auch bei diesen bestand ein scharfer Unterschied zwischen α - und β -Verbindungen. Derselbe Gegensatz trat bei Maltose und Milchzucker zu Tage. Die neueren Versuche, welche ein viel grösseres synthetisches Material umfassen, haben das allgemeine Princip durchaus bestätigt, machen aber eine beachtenswerthe Erweiterung der Specialsätze nothwendig. Als wichtigstes Ergebniss derselben ist die Spaltung des β -Methylgalactosids²⁾ durch Emulsin hervorzuhelen. Der Versuch ist interessant genug, um ausführlich mitgetheilt zu werden. 1 Theil des Galactosids wurde in 10 Th. Wasser gelöst, mit 0.2 Th. Emulsin versetzt und während 3 Tagen auf 33° erwärmt. Es waren dann 35 pCt. des Materials in Zucker verwandelt. Bei Anwendung der doppelten Menge Emulsin stieg die Spaltung auf 60 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2985 und 3479.

²⁾ Ebend. 28, 1155.