

290. C. Liebermann und W. Hohenemser:
Ueber Hystazarin.

(Eingeg. am 1. Mai 1092; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Für Zwecke der vergleichenden Färberei¹⁾ schien es uns erwünscht, die Identität des von Lagodzinski²⁾ aus Veratrol dargestellten Hystazarins mit dem nach der ursprünglichen Methode von Schöller und dem Einen von uns³⁾ aus Brenzcatechin und Phtalsäureanhydrid erhältlichen sicher festzustellen. Dies schien um so nothwendiger, als Lagodzinski die Eigenschaften des nach seiner Methode gewonnenen Hystazarins nur sehr kurz angegeben, sein Schüler Lorétan aber in einer Dissertation über das Hystazarin⁴⁾ eine Anzahl Eigenschaften desselben beschrieben hat, die mit den Angaben von Liebermann und Schöller keineswegs übereinstimmen.

Die Angaben Lorétan's fanden wir bezüglich der Darstellung und der Ausbeute der Dimethoxybenzoylbenzoesäure und des daraus entstehenden Hystazarindimethyläthers im Allgemeinen bestätigt. Dagegen bereitete uns die Verseifung des Letzteren zu Hystazarin einige Schwierigkeiten. Lorétan schreibt hierfür 5—6-stündiges Erhitzen des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure bei 110—120° vor. Wir erhielten hierbei jedoch kein einheitliches und reines Product, namentlich war die Lösungsfarbe in Alkali sehr schlecht und schwankend, von bald grauviolett, bald röthlichem, sehr schwachem Farbenton. Der Hauptsache nach dürfte in dem so dargestellten Product noch der Monomethyläther des Hystazarins vorliegen. Hystazarin erhielten wir erst, als wir die Temperatur der Schwefelsäure bei der Verseifung steigerten. Wir fanden, dass die Umsetzung am besten erreicht wird, wenn man den Aether mit seinem etwa 40-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure 10—20 Minuten lang auf 200—205° erhitzt. Das dann mit Wasser in braunrothen Flocken ausgefällte Product reinigten wir durch erschöpfende Behandlung mit siedendem Toluol im Extractionsapparat und zweimaliges Umkrystallisiren des in Toluol unlöslichen Antheils aus Eisessig. Die so aus dem Eisessig auskrystallisirende Substanz bildet kleine, gelbbraune Nadelchen von der Zusammensetzung des Hystazarins, welche bei 260° noch nicht schmelzen.

0.1815 g Subst.: 0.4666 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

C₁₄H₈O₄. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 70.11, » 3.55.

Wie aus der Reindarstellung hervorgeht, ist die Substanz in siedendem Toluol (und Benzol) unlöslich. In Alkali löst sie sich

¹⁾ Diese Berichte 35, 1490 [1902].

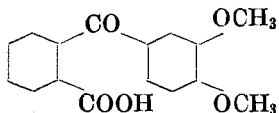
²⁾ Diese Berichte 28, 118 [1895].

³⁾ Diese Berichte 21, 2501 [1888].

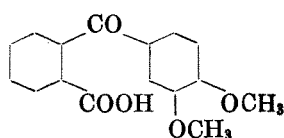
⁴⁾ Genf 1896.

mit blauer Farbe; aus der ammoniakalischen Lösung fällen Chlorbaryum und Chloralcium blaue und violette Niederschläge; die alkoholische Lösung der Substanz giebt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung und scheidet beim Kochen mit Silberlösung metallisches Silber aus. Dies sind genau die auch von Liebermann und Schöller¹⁾ angegebenen Eigenschaften des Hystazarins. Lorétan lässt dagegen die Substanz bei 236° schmelzen, in Benzol leicht löslich sein, in Alkali mit rothvioletter Farbe sich lösen; das Baryum- und Calcium-Salz sollen leicht löslich sein, und die alkoholische Lösung soll weder gegen Eisenchlorid, noch gegen Silberlösung reagieren. Diese unrichtigen Angaben Lorétan's erklären sich wohl zum Theil daraus, dass er das unreine und unfertig zerlegte Zwischenproduct für Hystazarin gehalten hat, zum Theil wohl auch aus Mangel an Uebung. Lorétan befindet sich daher durchaus im Irrthum, wenn er seine abweichenden Beobachtungen einer Verunreinigung des Hystazarins in Liebermann und Schöller's Versuchen zuschreibt.

Die Reinigung des Hystazarins durch Erschöpfen mit siedendem Toluol ist unerlässlich, wenn das Hystazarin zur Prüfung auf sein Beizfärbvermögen dienen soll. Die durch das Toluol herausgelöste Substanz, welche durch Concentration der Toluol-Lösung in hübschen, rothen Nadeln erhalten werden kann, besitzt nämlich ein sehr grosses Beizfärbvermögen, was nicht auffällig ist, wenn man erfährt, dass diese Substanz, welche wir anfangs für ein Oxydationsproduct des Hystazarins zu halten geneigt waren, Alizarin ist. Das Auftreten von Alizarin als Nebenproduct des Hystazarins, welches bei der Methode von Liebermann und Schöller aus Brenzcatechin sehr verständlich und thatsächlich auch zuerst²⁾ beobachtet ist, erscheint bei der Verseifung des Hystazarinmethyläthers mit concentrirter Schwefelsäure zunächst nicht ganz verständlich. Allerdings hat Lagodzinski, wie später auch Lorétan, anscheinend übersehen, dass auch bei seiner Reaction sich Alizarinäther neben Hystazarinäther bilden kann:



Hystazarinbildung.



Alizarinbildung.

Thatsächlich ist aber der Hystazarinäther nach Lagodzinski wohl noch frei von Alizarinäther. Wir fanden vielmehr zu unserer Uebersetzung, dass die Verseifung des Hystazarinäthers um so mehr Alizarin liefert, je länger das Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bei 205° dauert. Nach 2 1/2-stündiger Fortsetzung des Versuches löste

¹⁾ Diese Berichte 21, 2504 [1888].

²⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte 7, 972 [1874].

sich nun das mit Wasser gefällte Product in Alkali mit der bekannten blavioletten Farbe des Alizarins. Der gefällte Farbstoff war in siedendem Toluol fast vollständig löslich, und krystallisirte daraus in hübschen, rothen Nadeln, welche bei 282° , dem Schmelzpunkt des Alizarins, schmolzen. Er färbte die Beizen wie Alizarin, und das Spectrum der alkalischen Lösung sowie endlich die Analyse liessen keinen Zweifel, dass es sich um reines Alizarin handelte.

0.1668 g Sbst.: 0.4245 g CO_2 , 0.0543 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 69.46, » 3.61.

Dies veranlasste uns, völlig reines Hystazarin, und zwar sowohl solches, welches nach Lagodzinski's, wie solches, das nach Liebermann und Schöller's Methode dargestellt war, derselben Behandlung zu unterwerfen. Als es $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit seinem 40-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf $200-205^{\circ}$ erhitzt worden war, war in der That das Hystazarin fast vollständig verschwunden und an seiner Stelle eine nicht unbeträchtliche Menge (ca. 50 pCt.) Alizarin entstanden. Das so gebildete Alizarin, in derselben Weise gereinigt wie oben, ergab auch hier die richtigen Analysenzahlen.

0.1777 g Sbst.: 0.4511 g CO_2 , 0.0603 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 69.23, » 3.77.

Hiernach lagert sich Hystazarin unter den Bedingungen seiner Darstellung mit der Zeit langsam in Alizarin um. Daher ist bei der Darstellung von Hystazarin die oben vorgeschriebene Zeit möglichst nicht zu überschreiten.

Diese Umlagerung von Hystazarin in Alizarin ist wohl nur so zu erklären, dass in der 200° heissen, concentrirten Schwefelsäure das Hystazarin allmählich in seine Componenten, Phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin zerfällt, welche hierauf sogleich wieder zu dem in Schwefelsäure sehr beständigen Alizarin zusammentreten. Es dürfte hier also ein ähnlicher Vorgang vorliegen, wie bei der Umlagerung von α - in β -Naphthalinsulfosäure und Aehnlichem.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die Hystazarindarstellung von Liebermann und Schöller mehrfach wiederholt. Wir haben gefunden, dass es für die Ausbeute vortheilhafter ist, statt des früher vorgeschriebenen $4\frac{1}{2}$ —5-stündigen Erhitzens der Brenzcatechin-Phtalsäureanhydrid-Mischung auf $140-145^{\circ}$ die Zeitdauer des Erhitzens unter Erhöhung der Temperatur sehr beträchtlich zu verkürzen. 30 g Brenzcatechin, 42 g Phtalsäureanhydrid und 300 g concentrirte Schwefelsäure werden mit eingesenktem Thermometer auf dem Sandbade von 180° ansteigend auf 200° erhitzt, bis die unter Gasentwicklung eintretende Reaction nachlässt (ca. 30 Minuten); dann wird die

erkaltete Mischung, ohne zu kühlen, in kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit abdecantirt und die voluminöse schwarze Fällung nochmals mit Wasser ausgekocht, um so die unveränderten Ausgangsmaterialien fortzuschaffen. Der feuchte, schwarze Niederschlag wird mit ganz verdünntem, wässrigem Alkali schnell ausgezogen, und das nun im blauen, alkalischen Filtrat befindliche Hystazarin und Alizarin mit Säure gefällt. Letztere Fällung wird abfiltrirt und durch Auswaschen von Säure befreit; hierauf werden die beiden Farbstoffe mit kochendem Alkohol in Lösung gebracht. Die filtrirte alkoholische Lösung bringt man zur staubigen Trockne und zieht das so erhaltene Pulver im Extractionsapparat mit siedendem Toluol aus. Hierbei geht das Alizarin in die Toluollösung, aus der es schon rein auskrystallisirt. Das ungelöste Hystazarin wird dann durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt. So erhielten wir aus obigen Ausgangsmengen 6.0 g reines Hystazarin und 1.0 g Alizarin. Das Hystazarin ergab bei der Analyse:

0.1857 g Sbst.: 0.4735 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₁₄H₈O₄. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 69.53, » 3.66.

An sich giebt die Methode von Liebermann und Schöller eine weniger gute Ausbeute als die von Lagodzinski. Da die Erstere aber nur eine Operation und nur leicht zugängliche Materialien erfordert, so ist sie wesentlich expeditiver und für die Darstellung gegenwärtig die vortheilhafteste.

Gelegentlich der oben angeführten Umwandlung des Hystazarins in Alizarin haben wir noch gefunden, dass, während Alizarin in concentrirter Schwefelsäure bei 200° sich auch nach längerer Zeit nur wenig verändert, bei der Steigerung der Temperatur auf 225° das Alizarin allmählich in Purpurin (1.2.4-Trioxyanthrachinon) — das sogenannte Pflanzenpurpurin — übergeht, das man auf diese Weise ziemlich leicht und durch Extraction mit Toluol, in welchem es viel leichter als Alizarin löslich ist, in reinem Zustande darstellen kann. Für die Dauer des Erhitzens richtet man sich nach der Farbe der alkalischen Lösungen von Zeit zu Zeit gezogener Proben. Bei 5 g Alizarin dauerte der Versuch 2½—3 Stunden.

Das so aus chemisch reinem Alizarin dargestellte 1.2.4-Purpurin wurde durch die Färbeprobe, spektroskopisch, und durch die schnelle und vollkommene Entfärbung seiner rothen alkalischen Lösung an Licht und Luft als rein erkannt. Diese Bildung des Purpurins erinnert an die von de Lalande¹⁾ angegebene, nur dass hier die Schwefelsäure selbst die Wirkung des Oxydationsmittels mit versieht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1545 [1874].