

Die Säure schmilzt bei 62°. Sie schmilzt auch beim Übergießen mit kaltem Wasser und löst sich darin in ziemlich erheblicher Menge. Noch leichter wird sie von heißem Wasser aufgenommen. Aus der wäßrigen Lösung wird sie durch Chlornatrium ölig gefällt. Der Geschmack ist sauer. In kleiner Menge rasch erhitzt, destilliert sie zum Teil unzersetzt, während der Rückstand sich bräunt und schließlich schwärzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkler Farbe, und beim Verdünnen mit Wasser fällt eine dunkle, humusartige Masse. Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure scheidet auf Zusatz von Silbernitrat ein krystallinisches Silbersalz ab. Kocht man die wäßrige Lösung der Säure mit überschüssigem gefällttem Kupferoxyd, so krystallisiert aus dem genügend eingeeengten Filtrat allmählich ein blaues Kupfersalz in mikroskopischen ziemlich flächenreichen Formen. Die mit Calciumcarbonat gekochte, wäßrige Lösung der Säure gibt beim völligen Eindunsten das Calciumsalz als krystallinische Masse, die aus mikroskopisch feinen, vielfach rautenartig verwachsenen Nadelchen besteht und in Wasser sehr leicht löslich ist.

146. R. F. Weinland und Karl Binder: Über Eisenverbindungen der Phenole. VI. Über Salze einer Alizarin-ferrisäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. März 1914.)

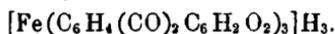
In den beiden ersten Mitteilungen<sup>1)</sup> hatten wir über Alkalisalze zweier Brenzcatechin-ferrisäuren berichtet, nämlich der tiefroten Tribrenzcatechin-ferrisäure (I) und der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure (II).



Von diesen zeichnete sich die Tribrenzcatechin-ferrisäure durch große Beständigkeit in alkalischer Lösung aus, dagegen wurde sie schon von verdünnten Mineralsäuren sogleich in Brenzcatechin und das betreffende Ferrisalz gespalten.

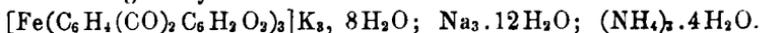
Im Folgenden berichten wir über Salze der Ferrisäure einer anderen *o*-Dioxyverbindung, nämlich des Alizarins.

Diese Alizarin-ferrisäure entspricht der oben erwähnten roten Tribrenzcatechin-ferrisäure, sie enthält auf 1 Atom Eisen 3 Mol. Alizarin und ist daher wie jene dreibasisch:

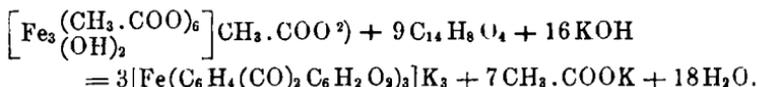


<sup>1)</sup> B. 45, 148 u. 1113 [1912].

Wir haben von dieser Säure ein Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz in gut krystallisiertem Zustande darstellen können:



Zur Darstellung mußten wir wie bei den früher von uns beschriebenen Alkalisalzen der Tetraguajacol-ferrisäure<sup>1)</sup> in alkoholischer Lösung arbeiten: Man fügt zur alkoholischen Lösung von Ferriacetat und Alizarin eine ebenfalls alkoholische Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd bezw. Ammoniak in bestimmter Menge (s. die Einzelheiten im experimentellen Teil):



Die Salze bilden dunkel-schwarzrote, krystallinische Pulver, je nach der Größe der Krystalle mehr oder weniger bronzegläzend. Ihre wäßrige Lösung ist violettrot, sie wird bei mäßiger Verdünnung mißfarbig, bei sehr starker Verdünnung tritt Entfärbung ein. Die Lösung in Alkohol ist tief violett mit einem Stich ins Rote, diese Lösung bleibt bei der Verdünnung mit Alkohol violett und wird nicht wie die wäßrige entfärbt. Hiernach wäre es möglich, daß diese Farbe dem komplexen Anion der Salze zukommt. Indessen könnte in der alkoholischen Lösung Alkali-alizarat abgespalten sein, und da dessen Farbe in alkoholischer Lösung je nach dem Alkaligehalt rot bis violett ist (s. unten S. 981), kann die Farbe der alkoholischen Lösung der Alkalisalze der Alizarin-ferrisäure eine Mischfarbe sein. Diese Abspaltung von Alkali-alizarat findet in der wäßrigen Lösung der Salze zweifellos statt, da diese schon bei mäßiger Verdünnung mißfarbig und bei stärkerer farblos wird. Zudem hatten wir diese Zersetzung auch bei den Salzen der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure bei sehr starker Verdünnung ihrer wäßrigen Lösung beobachtet<sup>2)</sup>. Die Farbe der wäßrigen Lösung der sauren Alkali-alizarate ist rot (s. unten S. 981), aber diese rote Farbe verschwindet schon bei mäßiger Verdünnung der Lösung, indem unter Abscheidung von Alizarin völlige Hydrolyse und Entfärbung eintritt. Lösungen von Alizarin in überschüssigen Alkalien sind purpurviolett.

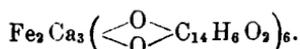
Alkalien fällen aus der wäßrigen Lösung kein Eisenhydroxyd, das komplexe Anion ist in alkalischer Lösung wie dasjenige der Tribrenzcatechin-ferrisäure ganz beständig. Dagegen wirken auch verdünnte Säuren (<sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Salzsäure und <sup>n</sup>/<sub>2</sub>-Essigsäure) schon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich völlig zersetzend auf den Komplex: Die

<sup>1)</sup> B. 45, 2498 [1912].

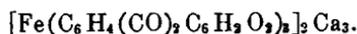
<sup>2)</sup> B. 42, 3881 [1909]; Z. a. Ch. 67, 250 [1910].    <sup>3)</sup> B. 45, 1114 [1912]

Lösung wird entfärbt und Alizarin scheidet sich aus. Ganz analog verhält sich, wie wir schon oben erwähnten, die rote Tribrenzcatechin-ferrisäure. An der übereinstimmenden Konstitution beider Säuren kann hiernach kein Zweifel sein.

In einer Abhandlung über die Farblacke hydroxylhaltiger Farbstoffe <sup>1)</sup> beschreiben R. Möhlau und J. Maetzel ein Calcium-eisen-alizarat von der Formel:



Wie man sieht, kann dieses Salz der Zusammensetzung nach das Calciumsalz der obigen Trializarin-ferrisäure sein:



Dieser Auffassung scheint aber die Angabe von Möhlau und Maetzel über das Verhalten des Salzes gegen  $n/1$ -Salzsäure entgegenzustehen, insofern es dagegen bei gewöhnlicher Temperatur beständig sein soll. Um uns hiervon zu überzeugen, haben wir die Verbindung einmal nach der Beschreibung der genannten Autoren, sodann auf andre Weise dargestellt. Nach Möhlau und Maetzel wird aus Monokalium-alizarat und Eisenchlorid ein Ferri-alizarat bereitet und dessen Lösung in Ammoniak mit Calciumacetat versetzt.

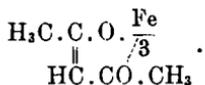
Wir fügten zu einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat, Alizarin und Ammoniak eine wäßrige Lösung von Calciumacetat. In beiden Fällen scheidet sich die in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung aus. Die nach beiden Methoden erhaltenen Salze erwiesen sich der Zusammensetzung nach als identisch, allerdings nur in den Grenzen, wie es für nicht krystallisierte Niederschläge erwartet werden kann. Dagegen waren sie, auch wenn sie im Toluol-Bade auf Gewichtskonstanz getrocknet worden waren, nicht wasserfrei, wie Möhlau und Maetzel angeben, und des weiteren wurden sie selbst von  $n/10$ -Salzsäure und  $n/2$ -Essigsäure sogleich zersetzt unter Abscheidung von Alizarin. Wir haben die Salze mehrmals dargestellt und bei allen diese Empfindlichkeit gegen Säuren gefunden. Hiernach zweifeln wir nicht daran, daß diese Calciumverbindung das Calciumsalz der obigen Trializarin-ferrisäure vorstellt. Dafür spricht auch die übereinstimmende braunrote Farbe des fein zerriebenen Calciumsalzes und der Alkalisalze.

Außerdem möchten wir Zweifel darüber ausdrücken, ob das Calciumsalz dieser säureempfindlichen Trializarin-ferrisäure identisch ist mit dem säurebeständigen Farblack der Faser,

<sup>1)</sup> B. 46, 443 [1913].

und es daher nicht als Farblack bezeichnen. Bei einem solchen muß es sich um anders konstituierte, säure-beständige Komplexe handeln.

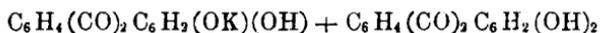
Die Konstitution eines inneren Komplexsalzes, als welche A. Werner<sup>1)</sup> die Farblacke ansieht, ist auch eine andre, als diejenige der komplexen Säuren von der Art der Tribrenzcatechin-(alizarin)-ferrisäure, welche zu den komplexen Säuren vom Typus der grünen Ferrioxalsäure oder der Ferricyanwasserstoffsäure gehört. Als Beispiel eines inneren Komplexsalzes sei dagegen das rote Ferri-acetylacetonat angeführt:



Endlich ist nach den Untersuchungen von Fr. Kornfeld<sup>2)</sup> bei dem Türkischrot-Lack, der allerdings Oxyfettsäure enthält, das Verhältnis von Aluminium zu Alizarin zu Calcium ein ganz anderes als bei den Salzen der Trializarin-ferrisäure. Es kommen nämlich beim Türkischrot-Lack auf 2 Atome Aluminium 1 Mol. Alizarin und 1 Atom Calcium, während in jenen auf 1 Atom Eisen 3 Mol. Alizarin und 1.5 Atome Calcium enthalten sind.

#### A n h a n g.

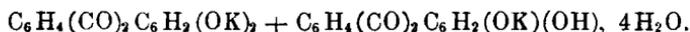
Bei den Versuchen, das für die Darstellung des Calciumsalzes der Trializarin-ferrisäure nach Möhlau und Maetzel nötige Monokalium-alizarat aus alkoholischen Lösungen von Alizarin und Kaliumacetat darzustellen, fanden wir, daß bei Anwendung der von den Autoren angegebenen Mengen der Komponenten ein bisher unbekanntes, sehr gut krystallisiertes, braunrotes, übersaures Kalium-alizarat<sup>3)</sup> der Zusammensetzung:



sich ausscheidet.

Das ebenfalls braunrote Monokalium-alizarat erhält man dagegen, wenn man für dieselbe Menge Kaliumacetat nur den zehnten Teil der angegebenen Menge Alizarin nimmt.

In der Absicht, ein Dikalium-alizarat darzustellen, versetzten wir alkoholische Lösungen von Alizarin mit alkoholischer Kalilauge. Hierbei erhielten wir aber nicht dieses, sondern ein Trikalium-dializarat:



<sup>1)</sup> B. 41, 1062 [1908].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 1912, 29, 42, 58.

<sup>3)</sup> Daß das Brenzcatechin gleichfalls derartige übersaure Alkalisalze bildet, hat der eine von uns neuerdings im Verein mit W. Denzel beobachtet, B. 47, 741, 748 [1914].

Über die Farbe der alkoholischen wäßrigen Lösung dieser Alkalisalze haben wir das Folgende beobachtet: Das übersaure Salz löst sich in Alkohol rot, das Monokalium-alizarat tief rotviolett und das Trikalium-alizarat violett. Die wäßrige Lösung aller drei Salze ist rot. Diese Lösung wird beim Verdünnen ziemlich rasch unter Abscheidung von Alizarin entfärbt. Diese augenfällige Hydrolyse kann sehr gut zu ihrer Demonstration dienen.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Kaliumsalz der Trializarin-ferrisäure.

Zu einer filtrierten, heißen Lösung von 2.4 g Alizarin in 500 ccm 96-prozentigem Alkohol fügt man eine filtrierte, in der Hitze bereitete Lösung von 0.55 g Ferriacetat<sup>1)</sup> in 20 ccm Alkohol hinzu. Zu der noch warmen Mischung, in welcher eine äußerst feine Suspension sich gebildet hat, setzt man, ohne auf diese Rücksicht zu nehmen, so viel titrierter 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge hinzu, als 3.0 g KOH entspricht (Fe: Alizarin: KOH = 1:4:21). Man läßt im verschlossenen Kolben etwa einen Tag stehen, saugt das ausgeschiedene Salz ab und wäscht es einmal mit Alkohol. Man läßt das Salz an der Luft trocknen und legt es kurze Zeit über Schwefelsäure.

Schwarzrot-braunes, krystallinisches, glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop kleine, rot durchscheinende Kryställchen von spitz-ovaler Form, die häufig büschelförmig aggregiert sind. Das Salz ist in kaltem Wasser langsam löslich, schneller in heißem mit violetter Farbe, ebenso löst es sich in heißem Alkohol (vergl. S. 978).

0.5414 g Subst.: 0.3776 g Alizarin<sup>2)</sup>, 0.0414 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1466 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
— 0.5385 g Subst.: 0.3774 g Alizarin, 0.0423 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1451 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[Fe(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>K<sub>3</sub>, 8H<sub>2</sub>O (1031.4).

Ber. Fe 5.41, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 69.24, K 11.37.

Gef. » 5.35, 5.49, » 69.16, 69.49, » 12.15, 12.09.

#### 2. Natriumsalz.

Man löst 2.1 g Alizarin in 500 ccm siedendem Alkohol, filtriert und fügt zu der noch heißen Lösung eine solche von 0.55 g Ferriacetat in 20 ccm Alkohol und hierauf so viel einer etwa 10-prozentigen, alkoholischen Natronlauge

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

<sup>2)</sup> Zur Bestimmung des Alizarins suspendierten wir die Salze in ca. 50 ccm Wasser, fügten etwa 5 ccm verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, erwärmten kurze Zeit gelinde, filtrierten das ausgeschiedene Alizarin auf einem Neubauer-Tiegel ab, wuschen es mit Wasser und trockneten es im Wasserdampf-Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Zuweilen ist das so abgeschiedene Alizarin durch einen sehr kleinen Gehalt an Eisenalizarat dunkel gefärbt. In diesem Falle verascht man und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd. Im Filtrat vom Alizarin bestimmten wir Eisen und Alkali bezw. Calcium.

hinzu, als 0.62 g NaOH entspricht (Fe : Alizarin : NaOH = 1 : 3.5 : 6.15). Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz in kurzer Zeit aus. Man isoliert es wie das Kaliumsalz und trocknet es wie jenes.

Rotbraunes Pulver, unter dem Mikroskop kurze, keulenförmige, rot durchscheinende Stäbchen. Im übrigen verhält sich das Salz wie das Kaliumsalz.

0.6394 g Sbst.: 0.4303 g Alizarin, 0.0470 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1316 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
— 0.5808 g Sbst.: 0.3932 g Alizarin, 0.0422 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1230 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[Fe(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Na<sub>3</sub>, 12H<sub>2</sub>O (1055.2).

Ber. Fe 5.29, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 67.68, Na 6.54.

Gef. » 5.14, 5.08, » 66.73, 67.13, » 6.66, 6.86.

### 3. Ammoniumsalz.

Man löst 2.4 g Alizarin in 500 ccm heißem Alkohol und fügt zur filtrierten, heißen Lösung eine solche von 0.5 g Ferriacetat in 20 ccm Alkohol und hierauf 20 ccm 10-prozentiges alkoholisches Ammoniak (Fe : Alizarin : NH<sub>3</sub> = 1 : 4.4 : ca. 40) hinzu. Nach einigen Stunden isoliert man das abgeschiedene Salz wie das Kaliumsalz (s. S. 981). Man darf das Salz nur kurze Zeit über Schwefelsäure trocknen, da es sonst verwittert.

Bronzeglänzendes Pulver, unter dem Mikroskop violettrot durchscheinende, lanzettlich zugespitzte, häufig büschelig aggregierte dünne Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol wie die anderen Salze.

0.3352 g Sbst.: 0.0302 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>. — 0.4355 g Sbst.: 7.38 ccm <sup>1</sup>/<sub>5</sub>-HCl. — 0.2612 g Sbst.: 0.0234 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>. — 0.3351 g Sbst.: 0.2666 g Alizarin. — 0.4355 g Sbst.: 7.00 ccm <sup>1</sup>/<sub>5</sub>-HCl. — 0.2651 g Sbst.: 0.0241 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>. — 0.3170 g Sbst.: 0.2538 g Alizarin. — 0.4137 g Sbst.: 6.67 ccm <sup>1</sup>/<sub>5</sub>-HCl.

[Fe(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O (896.2).

Ber. Fe 6.23, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 79.69, NH<sub>4</sub> 6.04.

Gef. » 6.30, 6.27, 6.36, » 78.89, 79.39, » 6.11, 5.80, 5.82.

### 4. Calciumsalz.

Dieses zuerst von Möhlau und Mactzel dargestellte Salz haben wir einerseits nach den Angaben dieser Autoren und außerdem noch nach einem anderen Verfahren dargestellt. Wir beschreiben zunächst das letztere.

a) Wir lösten 2.4 g Alizarin in 500 ccm siedendem Alkohol und fügten zur filtrierten, heißen Lösung zunächst eine solche von 0.55 g Ferriacetat in 20 ccm Alkohol, und hierauf 20 ccm 10-prozentiges alkoholisches Ammoniak und ohne Verzug eine Lösung von 0.68 g Calciumacetat in 15 ccm Wasser (Fe : Alizarin : Ca = 1 : 4 : 1.5). Sogleich beginnt die Abscheidung eines äußerst feinen, dunkel gefärbten Niederschlages, welcher das in Rede stehende Calciumsalz vorstellt. Man saugt nach einigen Stunden auf gehärtetem Filter ab, wäscht mit Alkohol, preßt auf Ton ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad. So enthält das Salz 3 Mol. Wasser.

<sup>1)</sup> Durch Veraschen bestimmt.

b) Nach dem Verfahren von Möhlau und Maetzel wird zunächst Monokaliumalizarat dargestellt, aus diesem mittels Eisenchlorids Ferrializarat und hieraus in ammoniakalischer Lösung mittels Calciumacetats die gesuchte Eisen-Calcium-Alizarinverbindung. Über die Darstellung der Monokaliumalizarats siehe S. 980.

Um aus diesem das Ferrializarat zu bereiten, soll man nach Möhlau und Maetzel 3 g in 60 ccm Wasser lösen, und mit einer Lösung der berechneten Menge  $\text{FeCl}_3$  versetzen. Wir fanden, daß zur Lösung des Monokaliumalizarats mehr Wasser nötig ist und verfahren folgendermassen: Wir lösten 1.5 g desselben in 250 ccm Wasser in der Hitze, filtrierten und fügten 96 ccm einer Lösung von 3.0 g  $\text{FeCl}_3$  in 100 ccm Wasser hinzu, und erwärmten einige Zeit auf dem Wasserbad. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Von da an verfahren wir nach den Angaben von Möhlau und Maetzel weiter. Wir trockneten auch dieses Salz im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz, worauf es wie das nach dem ersten Verfahren dargestellte Salz 3 Mol. Wasser enthielt. Im Gegensatz hierzu geben Möhlau und Maetzel an, daß das bei  $110^\circ$  getrocknete Salz wasserfrei ist.

Das Salz bildet ein braunrot-schwarzes, glanzloses Pulver. Unter dem Mikroskop bemerkt man keine Krystallform. Einzelne Teilchen sind rot durchscheinend wie die Kryställchen des Kalium- und Natriumsalzes. In Wasser ist es nur spurenweise löslich mit blaßroter Farbe.  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure und  $\frac{1}{2}$ -Essigsäure zersetzen es rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Alizarin.  $\frac{1}{10}$ -Lauge löst mit violetter Farbe.

a) 0.3898 g Sbst.: 0.0356 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.3118 g Alizarin, 0.0402 g CaO. —  
0.1992 g Sbst.: 0.0186 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.1594 g Alizarin, 0.0202 g CaO.

b) 0.4205 g Sbst.: 0.3458 g Alizarin, 0.0354 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2726 g Sbst.:  
0.2242 g Alizarin (korr. 0.2232 g Alizarin), 0.0228 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (korr. 0.0242 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 0.0244 g CaO.

$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)_2] 1.5 \text{ Ca}, 3 \text{ H}_2\text{O} (884.1).$

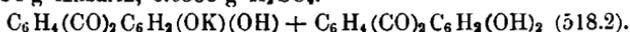
Ber.	Fe	6.32,	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$	80.78,	Ca	6.80.
Gef. a)	»	6.39, 6.53,	»	79.32, 79.35,	»	7.37, 7.25.
» b)	»	5.89,	»	81.54,	»	—
» »	»	5.85, uncorr.,	»	81.55, uncorr.,	»	6.40.
» »	»	6.21, korr.,	»	81.19, korr.,	»	—

##### 5. Übersaures Kalium-alizarat (vergl. oben S. 980).

Man löst 5 g Alizarin in 1 l Alkohol in der Hitze, filtriert und fügt zu der heißen Lösung eine solche von 2 g Kaliumacetat in 20 ccm Alkohol. Hierauf destilliert man von der roten Lösung etwa  $\frac{2}{3}$  des Alkohols ab, worauf beim Erkalten eine reichliche Menge des Salzes sich abscheidet. Die Mutterlauge liefert nach abermaliger Verdampfung von Alkohol eine neue Menge des Salzes. Man wäscht es mit absolutem Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Bronzeglänzendes, schwarzrotes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop hellrot durchscheinende, rechtwinklige, lange Tafeln, welche häufig aggregiert sind. Zerrieben ist das Salz rotbraun. In wenig kaltem und heißem Wasser löst sich das Salz mit roter Farbe. Verdünnt man diese Lösung, so erleidet das Salz völlige Hydrolyse unter Abscheidung von Alizarin.

0.3359 g Subst.: 0.3106 g Alizarin, 0.0560 g  $K_2SO_4$ . — 0.3389 g Subst.: 0.3124 g Alizarin, 0.0558 g  $K_2SO_4$ .



Ber. K 7.55,  $C_{14}H_6O_4$  91.88.

Gef. » 7.48, 7.39, » 91.69, 91.40.

#### 6. Monokalium-alizarat.

Zur Darstellung des Monokalium-alizarats soll man nach Möhrlau und Maetzel<sup>1)</sup> 20 g Alizarin in etwa 2 l absolutem Alkohol lösen und hierzu eine Lösung von 8 g Kaliumacetat in Alkohol hinzufügen. Wir fanden, daß man unter diesen Umständen nicht Monokalium-alizarat, sondern das obige übersaure Kaliumalizarat erhält. Dagegen bekommt man nach unseren Beobachtungen das Monokalium-alizarat aus Lösungen, welche viel mehr Kaliumacetat enthalten. Wir lösten z. B. 2 g Alizarin in 400 ccm heißem Alkohol, filtrierten und fügten eine Lösung von 8 g Kaliumacetat in 60 ccm Alkohol hinzu. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz als bronzeglänzendes, schwarzbraunes Krystallpulver aus, unter dem Mikroskop rot durchscheinende, langgestreckte, derbe, häufig büschelig aggregierte Nadeln. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol s. oben S. 981.

0.3750 g Subst.: 0.3191 g Alizarin, 0.1123 g  $K_2SO_4$ .

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OK)(OH)$  (278.2). Ber. K 14.05,  $C_{14}H_6O_4$  85.57.

Gef. » 13.44, » 84.38.

#### 7. Trikalium-dializarat.

Man löst 2.5 g Alizarin in 500 ccm Alkohol in der Hitze, filtriert und fügt hierzu 20 ccm einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 90 g Alkohol. Das ausgeschiedene Salz wird zweimal mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

<sup>1)</sup> Die Darstellung dieses Salzes aus Alizarin und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung hat erstmals A. G. Perkin, Soc. **75**, 434 [1899], ausgeführt, aber er gibt keine Mengen an. Er beschreibt das Salz als in kaltem Wasser beinahe unlöslich, was nach unseren Befunden durchaus nicht der Fall ist.

Dunkelviolettes Pulver, unter dem Mikroskop kugelige Aggregate.  
Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol s. oben S. 981.

0.2606 g Sbst.: 0.1884 g Alizarin, 0.1043 g  $K_2SO_4$ . — 0.4437 g Sbst.:  
0.1778 g  $K_2SO_4$ .

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OK)_2 + C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OK)(OH), 4 H_2O$  (666.5).

Ber. K 17.60,  $C_{14}H_6O_4$  71.43.

Gef. » 17.96, 17.98, » 71.69.

Tübingen, 14. März 1914.

#### 147. Leo F. Iljin:

##### Über die Zusammensetzung des Tannins. III<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. März 1914.)

In vorliegender Abhandlung will ich über die Resultate meiner Untersuchungen berichten, welche im vorigen Jahre in Form einer äußerst kurzen, vorläufigen Mitteilung in dem Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft teilweise erschienen sind<sup>2)</sup>.

Bereits vor vier Jahren machte ich die Beobachtung, daß die besten Sorten des käuflichen Tannins der Firmen C. A. F. Kahlbaum und E. Schering bei der Reinigung nach verschiedenen Methoden keine Präparate von der Zusammensetzung der Digallussäure lieferten, sondern daß die hierbei erhaltenen Verbindungen im Mittel einen um ungefähr anderthalb Prozent höheren Kohlenstoffgehalt aufwiesen. Wie bekannt, wurde meine Beobachtung anfangs angefochten, so z. B. von W. Steinkopf und I. Sargarian<sup>3)</sup>, doch fand sie in der Folge durch die schönen Untersuchungen von E. Fischer und K. Freudenberg<sup>4)</sup> Bestätigung. Bei der Wiederholung einer und derselben Reinigungsmethode, nach welcher ich das Tannin bearbeitete, gewann ich bereits bei meinen ersten Versuchen, die ich vor vier Jahren ausführte, den Eindruck, daß die spezifische Drehung der von mir erhaltenen Präparate allmählich ansteigt, und daß je höher dieser Wert erhalten wird, diese Steigerung um so langsamer vor sich geht, doch nie einen konstanten Wert erreicht. Infolge dieser Beobachtung konnte vorausgesetzt werden, daß bei einer nach einander mehrere Male ausgeführten Reinigung ein Präparat resultieren könnte, welches ein höheres Drehungsvermögen besitzt, als es der für das Tannin bis jetzt angenommene Maximalwert ist. Auf Grund dieser Voraussetzung wies ich bereits in meiner ersten Abhandlung<sup>5)</sup> darauf hin, daß meiner

<sup>1)</sup> B. 42, 1731 [1909]; 44, 3318 [1911].

<sup>2)</sup> Ж. 45, 157 [1913].

<sup>3)</sup> B. 44, 2904 [1911].

<sup>4)</sup> B. 45, 915 [1912].

<sup>5)</sup> l. c. S. 1731.