

144. Roland Scholl und A. Zinke: Über die Einwirkung von Ferricyankallium auf Alizarin in alkalischer Lösung und über die Konstitution der Oxy-anthrachinone in ihren Salzen.

[Aus den Chemischen Instituten der Universität Graz und der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 24. Mai 1918.)

Man sollte meinen, daß Alizarin als Verbindung von hervorragender wissenschaftlicher und technischer Bedeutung nach allen Richtungen, im besonderen auch auf sein Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln, gründlichst untersucht worden sei. Das ist indessen, wenigstens soweit alkalische Oxydationsmittel in Frage kommen, nicht der Fall, obwohl man man nach einer noch zu erörternden Auffassung von Dimroth gerade von solchen Untersuchungen Aufschlüsse zu der noch wenig geklärten Frage nach der Konstitution des Alizarins in alkalischer Lösung hätte erwarten dürfen.

Von oxydativen Abbauprodukten des Alizarins ist überhaupt nur die Phthalsäure bekannt. Zwischen beiden liegt ein weiter Weg mit gewiß zahlreichen, aber unbekanntem, weil unaufhaltsam durch-eilten Verbindungspunkten.

Aus anderen Oxy-anthrachinonen sind allerdings durch Oxydation in alkalischer Lösung näherstehende Abkömmlinge, u. a. solche des Naphthochinons, erhalten worden. Aus Anthragallol entsteht nach M. Bamberger und Praetorius¹⁾ bei der Autoxydation in alkalischer Lösung Oxynaphthochinonyl-essigsäure, aus Purpurin nach Dimroth und Schultze²⁾ durch alkalisches Wasserstoffsperoxyd mit Kobaltoxyd als Katalysator 3-Aceto-2-oxy-1.4-naphthochinon. Auch aus den dem Purpurin nahestehenden Carminfarbstoffen sind nach Dimroth und anderen³⁾ auf verschiedenen Wegen Abkömmlinge des Naphthochinons erhalten worden. Aber in allen diesen Fällen konnten die ersten Oxydationsstufen, deren Kenntnis für die Frage nach der Konstitution der Ausgangsstoffe in der alkalischen Lösung hätte wichtig sein können, nicht festgehalten werden. Die gefaßten Produkte enthielten stets weniger Kohlenstoffatome als die Ausgangsstoffe.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, daß bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf Alizarin in alkalischer Lösung ein Naphthochinonderivat entsteht, in dem alle Kohlenstoffatome des Alizarins noch enthalten sind, und soll die Bedeutung der neuen Verbindung

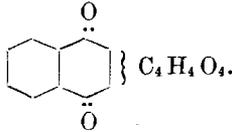
¹⁾ M. 23, 688 [1902]. ²⁾ A. 411, 339 [1916].

³⁾ A. 411, 339 [1916].

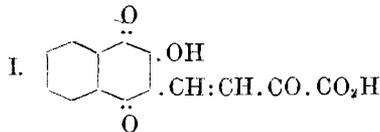
für die Frage nach der Konstitution des Alizarins in seinen Salzen erörtert werden.

Schon Chr. Dralle hat die Einwirkung von Ferricyan-
kalium auf Alizarin in alkalischer Lösung untersucht, dabei
aber keine krystallisierbaren Körper gewinnen können¹⁾.

Unsere Versuche haben Folgendes ergeben: Bringt man Ferri-
cyankalium zu einer alkalischen Alizarinlösung, so schlägt die violette
Farbe rasch in ein gelbstichiges Rot um. Mineralsäuren scheiden aus
dieser Lösung eine schmutzgelbe, amorphe Säure ab, deren Reini-
gung auf einfachem Wege nicht gelingt, aber über das Calciumsalz
und die Ester bewerkstelligt werden kann. Die reine, schön kry-
stallisierte, gelbe Säure hat in wasserfreiem Zustande die Zusammen-
setzung $C_{14}H_8O_6$, unterscheidet sich also vom Alizarin, $C_{14}H_8O_4$,
durch den Mehrgehalt von 2 Sauerstoffatomeu. Sie gibt mit alkali-
schem Natriumhydrosulfit eine küpenartige, luftempfindliche Lösung,
enthält also eine Chinongruppe und kann auf verschiedenen einfachen
Wegen in ein Naphthofuranchinon verwandelt werden. Sie ist also
ein Naphthochinon-Derivat, ihre Formel ist aufzulösen in:



Die Säure ist zweibasisch, leicht löslich in Natriumcarbonat und
Natriumacetat, bildet neutrale und saure Ester und zeigt in Form der
sauren Ester, wie am Monoäthylester festgestellt wurde, die Eisen-
chlorid-Reaktion der Phenole. Es liegt also ein Oxy-naphthochinon-
Derivat vor, dessen Seitenkette ein Carboxyl enthalten muß, was u. a.
durch die Abspaltung von Kohlendioxyd neben elementarem Silber
beim Erhitzen des Silbersalzes (unter Bildung eines Benzcumarin-
chinons) bestätigt wird. Die Formel ist daher weiter aufzulösen in
 $C_{10}H_4O_2(OH).C_3H_2O.CO_2H$. Da die Säure leicht Brom addiert, muß
der Rest C_3H_2O eine Äthylengruppe enthalten, sich also mit dem Rest
der Acrylsäure, $.CH:CH.CO_2$, decken. Die Verbindung dieses Restes
mit dem Carboxyl muß durch das Carbonyl vermittelt sein; eine
andere Möglichkeit ist wegen der Konstitution des Alizarins ausge-
schlossen. Die Säure hat nach alledem die folgende Struktur:



¹⁾ B. 17, 376 [1884].

einer 2-Oxy-1.4-naphthochinono-3-vinyl-glyoxylsäure¹⁾ (2-Oxy-3-naphthal-brenztraubensäure-1.4-chinon).

Da die Aufspaltung des hydroxylierten Kernes des Alizarins unter gelinden Reaktionsbedingungen erfolgt ist, darf angenommen werden, daß die Wasserstoffatome der Äthylengruppe sich in *cis*-Stellung befinden, wir also die maleinoide Form der Säure vor uns haben.

Diese Formel entspricht allen von uns bisher studierten Umsetzungen der Säure. Andererseits läßt sie unter gewissen Voraussetzungen Schlüsse zu auf die Konstitution des Alizarins in alkalischer Lösung.

Die Frage nach der Konstitution der Oxy-anthrachinone in Form ihrer Salze ist wiederholt erörtert worden. Nach A. G. Perkin²⁾ gehen sie bei der Salzbildung über Anlagerungsprodukte mit Alkalien oder alkalisch reagierenden Salzen in die *para*-chinoiden³⁾, nur in den Salzen beständigen Formen über. Ähnliche Annahmen macht v. Georgievics⁴⁾ und versucht, die Verschiedenheit⁵⁾ in der Farbstoffnatur des Alizarins und Purpurins vom Anthragallol damit zu erklären, daß erstere in den Salzen *ortho*-chinoid, Anthragallol dagegen *para*-chinoid konstituiert seien⁶⁾. Dimroth⁷⁾ hat die Beobachtungen von M. Bamberger und Praetorius über den Abbau des Anthragallols in alkalischer Lösung zu Oxynaphthochinonyl-essigsäure und seine eigenen über den Abbau des Purpurins mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd zu Aceto-oxy-naphthochinon mit der Auffassung von v. Georgievics in Einklang zu bringen gesucht, indem er voraussetzte, daß der seitliche chinoiden Ring an der Stelle aufgespalten werde, wo er durch eine Äthylengruppe dem mittleren Ringe angegliedert ist. Die Zulässigkeit dieser Betrachtungsweise ist allerdings, was auch Dimroth andeutet, eine bedingte, da eine experi-

¹⁾ Wir bevorzugen hier und in den späteren Mitteilungen für die Oxynaphthochinon-Derivate aus denselben Gründen wie Dimroth (A. 411, 341 [1916]) die *para*-chinoiden Formeln.

²⁾ Soc. 75, 433 [1899]; 83, 129 [1903]; J. Soc. Chem. Ind. 22, 600 [1903].

³⁾ »Chinoid« und »Benzoid« hier und im Folgenden stets auf den seitlichen Kern bezogen. Die Bezeichnung ist um so weniger mißverständlich, als die Carbonyle des Anthrachinons mehr die Eigenschaften von Keton-Carbonylen, als von Chinon-Carbonylen zeigen.

⁴⁾ Ztschr. f. Farben- und Text.-Chem. 1, 624 [1902].

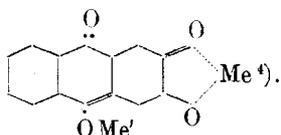
⁵⁾ Ztschr. f. Farben- und Text.-Ind. 4, 186 ff. [1905].

⁶⁾ Lehrb. d. Farben-Chem., S. 18 [1913]; Zusammenstellung M. 32, 329 [1911].

⁷⁾ A. 411, 340 [1916].

mentelle Begründung für die chinoider Formulierung der Oxy-anthra-
chinone in alkalischer Lösung bisher fehlt.

Es ist indessen schon seit längerer Zeit eine Tatsache bekannt, der nach unseren heutigen Auffassungen die gewöhnliche benzoide Auffassung der Oxy-anthrachinone in ihren Salzen nicht mehr genügt. Das ist die zuerst von Noeltig erkannte Beizenfarbstoffnatur des Hystazarins. Hystazarin wird von Möhlau und Steimig¹⁾ als ganz hervorragender Beizenfarbstoff bezeichnet, nach v. Georgievics²⁾ ist es nächst Alizarin der beste Beizenfarbstoff in der Reihe der Dioxy-anthrachinone. Diese Beizenfarbstoffnatur des Hystazarins scheint nach der Wernerschen Theorie der Beizenfarbstoffe³⁾, wonach diese Farbstoffe in ihrer großen Mehrzahl Bildner von inneren Metallkomplexsalzen sind, zunächst nur mit der chinoiden Struktur vereinbar zu sein:



Im Folgenden sollen die Konsequenzen einer solchen Auffassung entwickelt und geprüft werden, ob sie sich mit den bekannten Tatsachen in Einklang bringen lassen. Auf Grund der chinoiden Formulierung der Hystazarinlacke würde zunächst die Tatsache, daß Hystazarin zwar auf metallische Beizen zieht wie 1-Oxy-anthraquinon, Alizarin-2-methyläther⁴⁾ und andere Verbindungen mit *ortho*-Stellung von Carbonyl und Hydroxyl, im Gegensatz zu diesen aber nach P. Pfeiffer⁵⁾ mit wasserfreiem Zinntetrachlorid kein inneres Komplexsalz gibt, kaum anders gedeutet werden können, als daß es in freier Form ein echtes Brenzcatechinderivat ist, durch beizenbildende

¹⁾ Ztschr. f. Farben- und Text. Ind. 3, 366 [1904].

²⁾ Ztschr. f. Farben- und Text.-Chem. 1, 625 [1902].

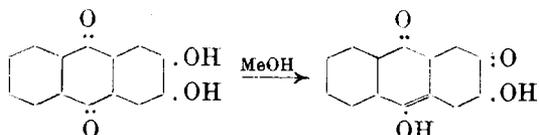
³⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 247 [1913]; B. 41, 1062 [1908]; s. auch P. Pfeiffer, A. 398, 151 [1913].

⁴⁾ Me, Me' = Äquivalente gleicher oder verschiedener metallischer Elemente.

⁵⁾ s. Möhlau und Steimig, Ztschr. f. Farben- und Text.-Ind. 3, 366 [1904].

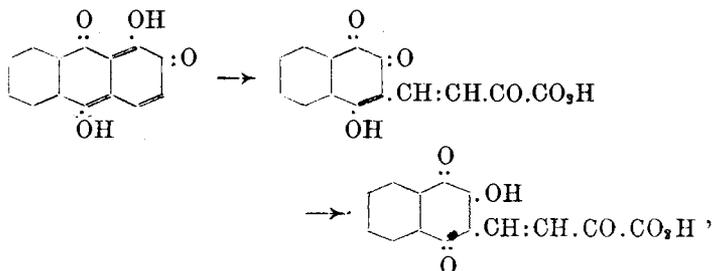
⁶⁾ A. 398, 159 [1913].

Metallhydroxyde aber in die chinoide Form mit *ortho*-Stellung von Chinon-Carbonyl und Hydroxyl umgelagert wird:



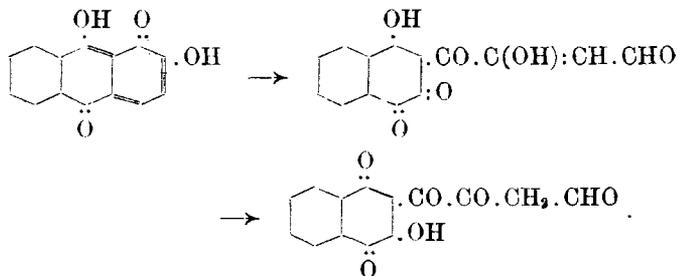
Diesem Schlusse würde, soweit die Oxy-anthrachinone hinsichtlich der Entstehungsweise ihrer Farblacke von Hystazarin nicht wesentlich abweichen, eine über den Einzelfall hinausgehende Bedeutung beizumessen sein. Auch die Salze mit starken Basen wären dann, zumal die Lackbildung mit einzelnen Beizen, wie beim Alizarin, vielfach nur bei Gegenwart von alkalisch wirkenden Hilfsbeizen erfolgt¹⁾, chinoid zu formulieren.

Durch die angeführten Tatsachen und Schlüsse würden die Betrachtungen Dimroths eine zunächst allerdings noch bedingte Grundlage erhalten. Ihre Anwendung auf den von uns mitgetheilten Abbau des Alizarins zu Oxynaphthochinono-vinylglyoxylsäure würde zu dem Schlusse führen, daß Alizarin in alkalischer Lösung nicht *ortho*-chinoide Struktur hat, wie v. Georgievics annimmt, sondern *para*-chinoide Struktur. Nur damit wären unsere Beobachtungen in Einklang zu bringen:



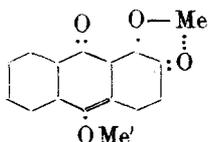
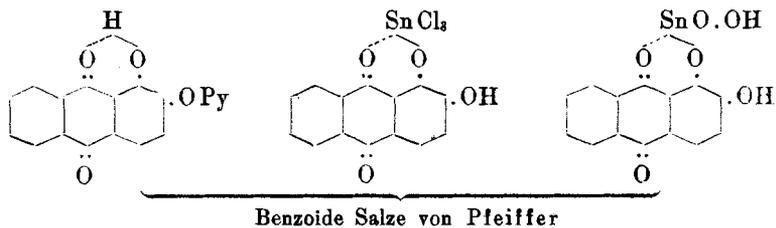
während bei *ortho*-chinoider Struktur Oxynaphthochinonyl- β , γ -diketobutyraldehyd hätte entstehen sollen:

¹⁾ s. v. Georgievics, Ztschr. f. Farben- und Text.-Chem. 1, 624 [1902]. Die hier gemeinte Wirkung der Hilfsbeizen ist nicht zu verwechseln mit ihrer Wirkung zur Erhöhung der Echtheit der mit anderen Beizen erzeugten Farblacke; s. v. Georgievics, Lehrb. d. chem. Technologie d. Gespinnstfasern, 2. Bd., S. 190 [1917]; Möhlau und Steimig, Ztschr. f. Farben- und Text.-Ind. 3, 275 [1904].



Wie erwähnt, würde sich die Auffassung der Oxy-anthracinone in ihren Salzen als chinoider Verbindungen nur auf solche Salze erstrecken können, die hinsichtlich ihrer Entstehungsweise mit den Hystazarinlacken übereinstimmen, nämlich durch Einwirkung von Metallhydroxyden (auch Ammoniumhydroxyden) gebildet werden. Dieser Voraussetzung entsprechen die von Pfeiffer¹⁾ beschriebenen Pyridinsalze, innerkomplexen SnCl_2 -Verbindungen und mit Wasser daraus entstehenden Zinnlacke der Oxy-anthracinone nicht. Das gilt im besonderen auch für die entsprechenden Verbindungen des Alizarins. Diese könnten der chinoiden Formel nicht untergeordnet werden, haben vielmehr nach Entstehung und Eigenschaften höchstwahrscheinlich die ihnen von Pfeiffer zugeschriebene benzoide Konstitution.

Aus der Umlagerungstheorie würde also zu folgern sein, daß Oxy-anthracinone benzoide und chinoider Salze nach tautomeren Formeln zu bilden vermöchten:



Durch Metall- oder Ammoniumhydroxyde erzeugte chinoider Salze²⁾.

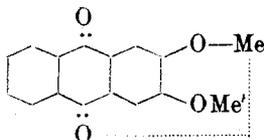
¹⁾ A. 398, 137 [1913].

²⁾ Die Annahme eines fünfgliedrigen Komplexringes in 1.2-Stellung könnte damit begründet werden, daß am Sauerstoff des Chinon carbonyls in Stellung 2 stärkere Restaffinitäten vorhanden sein müssen als am Sauerstoff des Keton-carbonyls in Stellung 9.

Obwohl eine solche Annahme für manche Erscheinungen auf diesem Gebiete eine gute Erklärung bietet, kann man ihr nicht ohne weiteres beipflichten. Bevor man aus der Auffassung der Hystazarinlacke als Verbindungen von chinoider Struktur so weittragende Schlüsse zieht, ist es angezeigt, zu prüfen, ob diese Auffassung die allein mögliche ist.

Die Beizenregel von Möhlan und Steimig¹⁾ sagt aus, daß eine hydroxylierte aromatische Verbindung dann ein Beizenfarbstoff ist, wenn sich ein Hydroxyl in benachbarter (*ortho*- oder *peri*-) Stellung zum Chromophor befindet. Dieser Begriffsbestimmung würde allerdings nur die chinoide Struktur der Hystazarinlacke gerecht werden. Die viel allgemeinere und gewiß zutreffendere Charakteristik von Werner²⁾ dagegen sagt lediglich, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann. Dieser Charakteristik würden noch andere Annahmen über die Hystazarinlacke entsprechen.

Durch die vorhin erwähnten Versuche von Pfeiffer istargetan, daß in α -hydroxylierten Anthrachinonen innere Komplexringe zwischen Hydroxyl-Wasserstoff bzw. Metall und *ortho*-ständigem Carbonyl geschlossen werden können. Da liegt es nahe, anzunehmen, daß in den Hystazarinlacken Komplexringe zwischen Metall und *para*-ständigem Carbonyl geschlossen seien, im Sinne der Formel



Beim 2-Oxy-anthrachinon, das nach v. Georgievics³⁾ gleichfalls, wenn auch in noch geringerem Maße als 1-Oxy-anthrachinon, beizenziehende Eigenschaften zeigt, würde die Bildung eines Komplexringes dieser Art sogar die allein mögliche Annahme sein.

Für das Hystazarin und alle anderen Di- bzw. Polyoxy-anthrachinone mit zu einander *ortho*-ständigen Hydroxylen, sowie für die Di- und Polyoxy-anthrachinone mit zu einander *para*-ständigen Hydroxylen kommt aber noch eine andere, der Wernerschen Charakteristik entsprechende Auffassung in Betracht. Die Schwermetall-Alkalisalze gewisser mehrwertiger Alkohole, z. B. die Kupfer-Alkali-Glycerate, sind nach ihren Eigenschaften und ihrer Analogie mit den offenbar

¹⁾ Z. f. Farben- u. Textil-Ind. 3, 361 [1904].

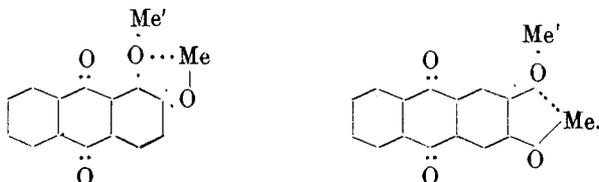
²⁾ B. 41, 1070 [1908].

³⁾ Z. f. Farben- u. Textil-Ind. 4, 186 [1905].

innerkomplexen Kupfersalzen der α -Oxy-carbonsäuren¹⁾ wahrscheinlich als innere Komplexsalze aufzufassen²⁾. Bei den von R. Weinland, Binder und Denzel dargestellten Di- und Tribrenzcatechin-ferris- und -aluminiumsäuren³⁾ ist das zweifellos der Fall; in ihnen liegen

innere Komplexe mit fünfgliedrigen Ringen vor. Dasselbe

trifft höchst wahrscheinlich für die Trializarin-ferrisäure von Weinland und Binder⁴⁾ zu, da diese nach den vorliegenden Angaben in ihrer Konstitution mit der Tribrenzcatechin-ferrisäure übereinstimmt. Es ist daher die Annahme gerechtfertigt, daß Dioxy-anthrachinone mit zu einander *ortho*-ständigen Hydroxylen, wie Alizarin und Hystazarin, auch nach Art des Brenzcatechins innere Komplexsalze bezw. innerkomplexe Anionen mit Komplexringen zwischen den Hydroxylen zu bilden vermögen, z. B.:



Dasselbe gilt für Polyoxy-anthrachinone mit *para*-ständigen Hydroxylen, wie Chinizarin. Denn auch Chinizarin bildet, wie wir festgestellt haben, komplexe Salze gleich dem Alizarin mit gegen Alkalilauge maskiertem Eisen, Salze einer Chinizarin-ferrisäure von allerdings noch nicht ermittelter Zusammensetzung⁵⁾. Überdies hat

Pfeiffer⁶⁾ ein Chinizarinsalz der Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{SnCl}_2$

dargestellt, in dem das Metall die Wasserstoffatome der *para*-ständigen Hydroxyle ersetzt. Also darf, da für den Ringschluß bei Koordinationsverbindungen dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten wie für den Ringschluß bei reinen Valenzverbindungen⁷⁾, angenommen werden,

¹⁾ s. Ley, Konstitution u. Farbe, S. 195 [1911], und Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, S. 241 [1913].

²⁾ Grün, Bockisch, B. 41, 3469 [1908]; s. auch Ley, Farbe u. Konstitution, S. 203 [1911].

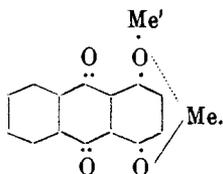
³⁾ B. 45, 148, 1116 [1912]; 47, 738 [1914]. ⁴⁾ B. 47, 977 [1914].

⁵⁾ Wir sind im Begriffe, auch andere Oxy-anthrachinone in dieser Richtung zu prüfen.

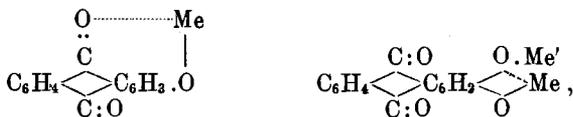
⁶⁾ A. 398, 159 [1913].

⁷⁾ s. Werners, B. 41, 1070 [1908].

daß Oxy-anthrachinone vom Typus des Chinizarins fähig sind, auch Derivate mit Komplexringen zwischen *para*-ständigen Hydroxylen zu bilden:



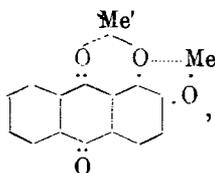
Da somit in Oxy-anthrachinonen die Möglichkeit der Bildung von Komplexringen sowohl zwischen Carbonyl und *ortho*- sowie *para*-ständigem Hydroxyl (1- und 2-Oxy-anthrachinon), als auch zwischen zu einander *ortho*- und *para*-ständigen Hydroxylen (Alizarin, Hystazarin, Chinizarin) besteht oder ins Auge gefaßt werden muß:



1- und 2-Oxy-anthrachinon Alizarin, Hystazarin, Chinizarin

kommt man zu der Überzeugung, daß der Versuch, die beizenziehenden Eigenschaften des Hystazarins und allgemein das Verhalten der Oxy-anthrachinone gegen Metallhydroxyde auf die Entstehung chinoider Formen zurückzuführen, überflüssig, weil durch näherliegende und einfachere Erklärungen ersetzbar ist.

In der Annahme, daß verschiedene Arten dieser inneren Komplexringe neben einander in einem Di- bzw. Polyoxyanthrachinon mit zu einander *ortho*- oder *para*-ständigen Hydroxylen auftreten können, z. B. im Alizarin nach dem Schema:



würde man eine Erklärung zu suchen haben sowohl für die starken Farbenwechsel beim Übergang dieser Oxy-anthrachinone in ihre höherwertigen Salze, als auch für die bevorzugte Stellung von Vertretern dieser Körperklasse als Beizenfarbstoffe.

Im Folgenden teilen wir zunächst unsere Versuche über die freie Oxynaphthochinono-[vinyl-glyoxylsäure], deren Salze und Ester mit. Über die Umsetzungen der freien, sehr reaktionsfähigen Säure hoffen wir demnächst berichten zu können, desgleichen über

Versuche mit Chinizarin und Purpurin. Versuche über die Einwirkung von Ferricyankalium auf alkalische Lösungen anderer Oxy-anthrachinone, insbesondere von α - und β -Monooxy-anthrachinon, sind in Vorbereitung.

Versuche.

2-Oxy-1.4-naphthochinono-3-vinyl-glyoxylsäure (2-Oxy-3-naphthal-brenztraubensäure-1.4-chinon, Formel I).

Als Ausgangsmaterial diente ein von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestelltes, »extra reines«, amorphes Alizarin, das von uns einmal aus der 66-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert worden war. Es schmolz bei 288°. Seine Reinheit wurde durch die Analyse bestätigt.

Man löst 20 g fein gepulvertes Alizarin mit 1800 g Wasser und 72 g Ätzkali durch Aufkochen, kühlt die Lösung auf Zimmertemperatur ab und fügt unter Kühlung mit Leitungswasser am Rührer 160 g Ferricyankalium in 350 g Wasser im Laufe von 5 Minuten hinzu. Die Lösung wird rot. Nach einer weiteren Viertelstunde fällt man unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit konzentrierter Salzsäure, filtriert, wäscht mit Wasser und behandelt den feuchten Rückstand mit wäßrigem Natriumacetat, worin er bis auf einen geringen Rest rasch in Lösung geht. Man filtriert sofort, da sich die Lösung bei längerem Stehen merklich zersetzt, fällt die Säure aus dem Filtrat durch konzentrierte Salzsäure wieder aus, wäscht sie gut mit Wasser und trocknet die — fernerhin als »Rohsäure« von uns bezeichnete — Verbindung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure. Braungelbes Pulver. Ausbeute 14—15 g.

Die rohe Oxynaphthochinono-vinylglyoxylsäure ist in dieser Form bei gewöhnlicher Temperatur unbeschränkt haltbar, beginnt aber schon bei 70—80° sich unter allmählicher Schwärzung zu zersetzen. Sie löst sich in heißem Wasser, erleidet aber in der siedenden Lösung in wenigen Minuten eine teilweise Zersetzung unter Umschlag der gelbrotten Lösungsfarbe in braun, Abspaltung von Kohlendioxyd und Abscheidung eines in Natronlauge löslichen Produktes der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_5$ (?).

Die durch schrittweises Behandeln der Rohsäure mit Äther im Soxhlet erhaltenen Fraktionen waren von annähernd gleicher empirischer Zusammensetzung, einzelne auch von krystallinischer Beschaffenheit. Eine Reinigung ließ sich aber weder auf diesem Wege, noch mit Hilfe anderer Lösungsmittel erzielen. Man schlägt hierfür den Weg über das Calciumsalz ein; in ganz reiner Form gewinnt man die Säure auf dem Umweg über die Ester.

Calciumsalze.

1. *Violettbraunes Salz*, $C_{14}H_6O_6Ca + 7H_2O$. — Entsteht durch Lösen der «Rohsäure» in verdünnter Natriumacetatlösung und Versetzen mit Calciumchlorid. Das Calciumsalz fällt bei nicht zu starken Verdünnungen sofort als rotbrauner, anscheinend amorpher Niederschlag, aus sehr verdünnter Lösung allmählich in schön krystallisierter Form. Chlorcalcium wirkt schon in sehr geringem Überschuße aussalzend. Man läßt dem Salze einige Stunden Zeit, sich abzuscheiden, filtriert, wäscht gut mit Wasser aus und krystallisiert aus etwa 300 Tln. siedendem Wasser, indem man nur wenige Minuten kocht und filtriert. Schmale, vielfach zu Büscheln verwachsene Stäbchen, braun mit violettem Schimmer, unter dem Mikroskop rotbraun durchscheinend. Die wäßrige Lösung ist gelbstichig-rot. Aus dem unten beschriebenen Monoäthylester erhält man durch Verseifen usw. dasselbe Salz.

0.2211 g Subst. (Lufttrocken): 0.0278 g CaO.

$C_{14}H_6O_6Ca + 7H_2O$ (436.23). Ber. Ca 9.19. Gef. Ca 8.99.

2. *Schwarzviolettes Salz*, $C_{14}H_6O_6Ca + 3H_2O$. — Das Salz mit $7H_2O$ verliert in siedendem Wasser $4H_2O$. Sehr verdünnte Lösungen bleiben dabei klar und scheiden beim Erkalten (unterhalb des von uns nicht bestimmten Umwandlungspunktes), bei sehr starker Verdünnung nach Zusatz von etwas Chlorcalcium, das Salz mit $7H_2O$ wieder aus. Konzentrierte Lösungen dagegen scheiden beim Sieden das schwerer lösliche Salz mit $3H_2O$ in schwarzvioletten, unter dem Mikroskop braunen, undurchsichtigen, schmalen, spindelförmigen, vielfach zu Büscheln verwachsenen Krystallen aus. Diese Art der Darstellung auf nassem Wege bedeutet zugleich eine Reinigung von etwa beigemengten, wasserlöslichen Begleitern. Am einfachsten gewinnt man das Salz durch Übersichten des violettbraunen Salzes mit Wasser und einstündiges Erhitzen bei aufgesetztem Luftkühler im siedenden Wasserbade. Die stäbchenförmigen Krystalle sind dann vollständig in die spindelförmigen umgewandelt. Man verdünnt rasch mit demselben Volumen heißen Wassers und filtriert. Etwa vorhandene, unter dem Mikroskop leicht erkennbare Beimengungen des violettbraunen, stäbchenförmigen Salzes lassen sich durch kurzes Aufkochen mit etwa 300 Tln. Wasser und Filtrieren in der Hitze leicht entfernen. Das Salz mit $3H_2O$ entsteht auch in dunkelbraunen, undurchsichtigen Pseudomorphosen nach den stäbchenförmigen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Chlorcalcium oder konzentrierter Schwefelsäure.

0.7434 g des violettbraunen Salzes verloren im Vakuum über Chlorcalcium 0.1275 g H_2O .

$C_{14}H_6O_6Ca + 7H_2O$ (436.23). Ber. $4H_2O$ 16.52. Gef. H_2O 17.15.

0.1153 g des im Vakuum getrockneten Salzes: 0.0177 g CaO. 0.3152 g des in siedendem Wasser ausgeschiedenen schwarzvioletten Salzes: 0.0466 g CaO.

$C_{14}H_6O_6Ca + 3H_2O$ (364.17). Ber. Ca 11.00. Gef. Ca 10.97, 10.57.

Löst man das schwarzviolette Salz mit $3H_2O$ in heißem Wasser und läßt erkalten, so krystallisiert — aus stark verdünnten Lösungen nach Zusatz von etwas Chlorcalcium — wieder das violettbraune Salz mit $7H_2O$.

3. *Schwarzvioletes Salz*, $C_{14}H_6O_6Ca + H_2O$. — Dieses Salz entsteht aus dem violettbraunen Salz mit $7H_2O$ oder dem schwarzvioletten mit $3H_2O$ bei $110-120^\circ$. — 0.7434 g violettbraunes Salz, lufttrocken, verloren bei 110° 0.1859 g H_2O .

$C_{14}H_6O_6Ca + 7H_2O$ (436.23). Ber. $6H_2O$ 24.78. Gef. H_2O 25.01.

0.2400 g des Salzes mit $3H_2O$ (aus dem violettbraunen Salz durch siedendes Wasser) verloren bei 120° 0.0238 g H_2O . — 0.6159 g desselben Salzes (aus dem violettbraunen Salz der Rohsäure im Vakuum über Chlorcalcium) verloren bei 110° 0.0584 g H_2O . — 0.2045 g desselben Salzes (aus dem Monoäthylester und Trocknen im Vakuum) verloren bei 110° 0.0202 g H_2O .

$C_{14}H_6O_6Ca + 3H_2O$ (364.17).

Ber. $2H_2O$ 9.89. Gef. H_2O 9.92, 9.48, 9.88.

0.1983 g Sbst. (einmal umkrystallisiertes und bei 110° getr. Salz aus der Rohsäure): 0.0328 g CaO. — 0.2115 g Sbst. (dreimal umkrystallisiertes und bei 110° getr. Salz aus der Rohsäure): 0.0361 g CaO. — 0.1273 g Sbst. (einmal umkrystallisiertes und bei 110° getr. Salz aus dem Monoäthylester): 0.0216 g CaO. — 0.0940 g Sbst., auf nassem Wege aus dem violettbraunen Salz, bei 120° getr.: 0.0395 g $CaSO_4$.

$C_{14}H_6O_6Ca + H_2O$ (328.13).

Ber. Ca 12.19. Gef. Ca 11.82, 12.20, 12.13, 12.37.

4. *Bronzeglänzendes Salz*, $C_{14}H_6O_6Ca + 2H_2O$. — Dieses schöne Salz entsteht nur aus ganz reinem, häufig umkrystallisiertem, oder aus dem reinen Monoäthylester erhaltenem, violettbraunem Salz mit $7H_2O$, wenn man dessen konzentrierte Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt¹⁾. Es scheidet sich dabei, in der Regel vermengt mit dem schwarzvioletten Salz mit $3H_2O$, in dünnen, braungelben, bronzeglänzenden, rhombischen, zur Zwillingbildung neigenden Blättchen, mit meist gerade oder krummlinig abgeschnittenen, stumpfen Winkeln (spitzovale, vielfach zu Büscheln verwachsene, bisweilen auch unregelmäßig umgrenzte Blättchen) ab und kann von dem leichter in Lösung gehenden schwarzvioletten Salz mit $3H_2O$ durch heißes Wasser getrennt werden. Das Salz verliert bei $110-130^\circ$ etwa $1\frac{1}{2}\%$ mechanisch eingeschlossenes Wasser.

0.1037 g Sbst. (bei $125-130^\circ$ getr.): 0.0411 g $CaSO_4$. — 0.1163 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0188 g CaO.

$C_{14}H_6O_6Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 11.56. Gef. Ca 11.65, 11.55.

Das bronzeglänzende Salz geht in siedendem Wasser viel langsamer in Lösung als die schwarzvioletten Salze. Aus den erkaltenden oder abgekühlten, filtrierten Lösungen krystallisiert auch hier, bei sehr starken Verdünnungen nach Zusatz von etwas Chlorcalcium, das violettbraune Salz mit $7H_2O$.

¹⁾ Wir erhielten das Salz einmal in besonders schöner, reiner Form, als wir die Oxydation des Alizarins nur mit der 4—8-fachen Menge Ferricyan-kalium bei $0-5^\circ$ ausgeführt hatten.

Für die Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der vier Salze, insbesondere der Salze mit 2 und $3\text{H}_2\text{O}$ ist von Bedeutung, daß die aus den vier Salzen mit kalter, verdünnter Salzsäure entstehenden Säuren sich alle leicht bei gewöhnlicher Temperatur in das violettbraune Salz mit $7\text{H}_2\text{O}$ überführen lassen, was auf folgendem Wege festgestellt wurde: Man zersetzt eine kleine Probe des Salzes mit kalter verdünnter Salzsäure, filtriert, wäscht aus, löst die Säure auf dem Filter mit verdünntem Natriumacetat und versetzt das klare, braunrote Filtrat in solcher Verdünnung mit ein oder mehreren Tropfen Chlorcalcium (wobei die Lösung dunkler rot wird), daß das Calciumsalz sich erst im Verlaufe einiger Stunden ausscheidet. Die auf diesem Wege in schönen Krystallen ausgeschiedenen Salze erwiesen sich durch mikroskopischen Befund unter sich gleichwertig und identisch mit dem violettbraunen Salze mit $7\text{H}_2\text{O}$. Nach diesem Befunde, der Entstehungsweise und Zusammensetzung der Salze und unter Mitberücksichtigung der Tatsache, daß die aus den Salzen durch Salzsäure gefällte freie Säure Wasser in chemischer Bindung enthält, darf man annehmen, daß das violettbraune Salz mit $7\text{H}_2\text{O}$ und das bronzeglänzende mit $2\text{H}_2\text{O}$ eine hydratisierte, die schwarzvioletten Salze mit 3 und $1\text{H}_2\text{O}$ dagegen eine reine Ketongruppe enthalten, und daß in dem nicht ganz reinen violettbraunen Salze eine die Dehydratisierung der Ketonhydratgruppe katalytisch beschleunigende Verunreinigung enthalten ist, so daß hier mit siedendem Wasser kein bronzeglänzendes, sondern nur schwarzvioletttes Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ entsteht. Vielleicht liegen in den dunklen Salzen innere Komplexsalze vor.

Freie 2-Oxy-1.4-naphthochinono-3-vinyl-glyoxylsäure.

Die aus den Calciumsalzen (aus der Rohsäure) durch Salzsäure frei gemachten Säuren (aus 100 g Alizarin etwa 35 g Säure) stimmen untereinander und mit der Rohsäure im wesentlichen überein. Die reinsten Fällungen werden aus dem bronzeglänzenden Salz erhalten und sind gelb, weniger reine Fällungen sind braungelb. Durch Eindunsten der acetonischen Lösungen erhält man die Säure zum Teil in krystallisierter Form, aber noch nicht ganz rein.

In ganz reiner Form erhält man sie durch Verseifen des Diäthylesters vom Schmp. $85.5-87^\circ$ und des Monoäthylesters vom Schmp. 149° mit alkoholischer Kalilauge, Lösen der alsbald ausgeschiedenen und mit Alkohol und Äther gewaschenen Kaliumsalze in Wasser und Fällen dieser Lösungen mit Salzsäure. Die in Äther aufgenommene Säure bleibt beim Verdunsten des mit wasserfreiem Glaubersalz getrockneten Äthers oder beim Eindunsten der Lösung in Essigester in

gut ausgebildeten, honiggelben, durchsichtigen, wasserhaltigen Blättchen zurück, die an der Luft verwittern, aber das wahrscheinlich in einer Ketonhydratgruppe gebundene Wasser selbst im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure vollständig erst im Laufe mehrerer Tage verlieren.

Die reine gelbe Säure wird oberhalb 150° braun, oberhalb 200° schwarz und schmilzt bei etwa 230° unter Gasentwicklung. Sie löst sich nicht unerheblich schon in kaltem Wasser gelb, in heißem ziemlich leicht mit gelblich roter Farbe, die mit wenig Salzsäure wieder in gelb umschlägt. Die Lösung scheidet im Gegensatz zu der der Rohsäure (s. o.) auch bei längerem Kochen, namentlich bei Gegenwart von etwas Salzsäure, nur geringe Mengen oder keinen Niederschlag aus. Oxalsäure kann in der gekochten Lösung nicht, Ameisensäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. In Alkohol und Aceton ist die Säure leicht löslich, schwerer in Äther, schwer löslich oder unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther und Benzol. Die rotgelben, konzentrierten, alkoholischen Lösungen werden durch Wasser rot, durch wenig verdünnte Salzsäure gelb. In den roten Lösungen liegen vielleicht innere Komplexverbindungen vor. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Säure gelb. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot.

Für die Analysen wurde die Säure im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

3.564 mg-Sbst. (aus dem einmal umkrystallisierten Calciumsalz mit 7 H₂O der Rohsäure): 8.09 mg CO₂, 1.06 mg H₂O. — 4.525 mg Sbst. (aus dem Calciumsalz mit 3 H₂O der Rohsäure): 10.29 mg CO₂, 1.28 mg H₂O. — 3.907 mg derselben Sbst. (nach zweimaligem Fällen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure): 8.85 mg CO₂, 1.19 mg H₂O. — 4.462 mg Sbst. (aus dem Diäthylester vom Schmp. 85.5—87°): 10.125 mg CO₂, 1.26 mg H₂O. — 4.491 mg Sbst. (aus dem Monoäthylester vom Schmp. 149°): 10.17 mg CO₂, 1.27 mg H₂O.

C₁₄H₈O₆ (272.06).

Ber. C 61.75,

H 2.96.

Gef. » 61.91, 62.02, 61.78, 61.89, 61.76, » 3.33, 3.17, 3.41, 3.16, 3.16.

Die Salze der Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure sind, abgesehen von den Alkalisalzen, in kaltem Wasser schwer löslich oder unlöslich. Die in heißem Wasser mehr oder weniger löslichen Salze der Erdalkalien, des Magnesiums, Mangans oder Cadmiums können in krystallisierter Form erhalten werden. Am schönsten krystallisieren die oben beschriebenen Calciumsalze.

In Alkalien und Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumacetat löst sich die Säure leicht gelbstichig rot. Zusatz von Natriumhydro-sulfit zur kaltbereiteten alkalischen Lösung gibt eine in dünner Schicht

grüne, in dicker Schicht violette luftempfindliche Lösung. Diese Lösung wird beim Erhitzen allmählich hellgelb und dann durch Luftoxydation rot. Dem entspricht vielleicht die an der reinen Säure noch nachzuprüfende Beobachtung, daß die Rohsäure von kalter Natronlauge 2, von siedender Natronlauge 3 Äquivalente bis zum Eintritt der neutralen Reaktion verbraucht. Vielleicht hängt auch die gleichfalls mit der Rohsäure gemachte und schon erwähnte Beobachtung der Zersetzung ihrer siedenden wäßrigen Lösung unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Abscheidung eines Produktes $C_{13}H_6O_6$ (?) damit zusammen. Die kalte Lösung der Säure in Natronlauge wird durch Zinkstaub erst smaragdgrün, dann gelbgrün; Erhitzen ändert diese Farbe nicht. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr wird Oxynaphthochinono-vinyl-glyoxylsäure zu Phthalsäure abgebaut.

Für alle weiteren Versuche wurde die aus dem einmal umkristallisierten Calciumsalz mit $7H_2O$ in Freiheit gesetzte Säure verwendet.

Alkalisalze.

Das *Natriumsalz* läßt sich aus der Lösung der Säure in Natriumacetat durch viel festes Natriumacetat in braunroten, vielfach zu Büscheln vereinigten Nadeln aussalzen.

Dikaliumsalz. Die Säure wurde mit einer $6\frac{1}{2}$ proz. Lösung von Kaliumacetat in Methylalkohol, worin das Kaliumsalz unlöslich ist, aufgeköcht und die siedende Flüssigkeit tropfenweise mit Wasser versetzt, bis das Salz fast in Lösung gegangen war. Die heiß filtrierte und erkaltete Lösung scheidet das Salz im Laufe von 24 Stunden in braunen Krystallen aus. Diese wurden mit wäßrigem, dann mit reinem Methylalkohol gewaschen. Die Ausbeute ist gering.

0.696 g Sbst., lufttrocken, verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0286 g H_2O ; bei 80° erfolgte keine weitere Gewichtsabnahme. — 0.1332 g Sbst., im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet: 0.0629 g K_2SO_4 .

$C_{14}H_6O_6K_2 + 2H_2O$ (384.28). Ber. für $1H_2O$ 4.69. Gef. 4.11.

$C_{14}H_6O_6K_2 + H_2O$ (366.26). > > K 21.32. > 21.19.

Ester der Oxy-naphthochinono-vinyl-glyoxylsäure.

Die Ester wurden aus dem Silbersalze und Äthyljodid gewonnen. Zur Bereitung des Silbersalzes wurde die Säure durch methylalkoholische Kalilauge in das rotbraune, amorphe Kaliumsalz verwandelt, dieses mit Methylalkohol und Äther ausgewaschen, dann in Wasser gelöst und die wäßrige Lösung mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz fällt als braunroter, amorpher Niederschlag aus. Es wurde mit Wasser gewaschen und erst auf Ton, dann im Vakuum über Schwefel-

säure getrocknet. Es ist in heißem Wasser und Alkohol etwas löslich, aber nicht in kristallinischer Form daraus zu erhalten¹⁾.

Zur Darstellung der Äthylester wurde das Silbersalz mit einem großen Überschuß von Äthyljodid in Schwefelkohlenstoff eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Man filtriert und kocht den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aus. Die vereinigten Filtrate schüttelt man rasch mit einer 1/2-proz. wäßrigen Lösung von (kristallisiertem) Natriumacetat, wobei der Monoester mit roter Farbe in die wäßrige Lösung geht, trennt die Schichten, fällt den Monoäthylester sofort durch verdünnte Schwefelsäure und nimmt ihn durch Schütteln in Chloroform auf. Er soll zur Vermeidung von Verseifung nicht länger als 5—10 Minuten in der wäßrigen Lösung sein. Die Schwefelkohlenstoff-Schicht hinterläßt beim Eindunsten Diäthylester.

Monoäthylester, $C_{10}H_{12}O_2(OH).CH:CH.CO.COOC_2H_5$.

Man verdunstet das Chloroform und kristallisiert den Rückstand, nachdem man ihm etwa anhaftende harzige Anteile durch Anrühren mit wenig Äther entzogen hat, am besten aus Äthyljodid. Der Ester bildet gelbe, feine, eisblumenartige Krystallgebilde oder zu Kugelbüscheln vereinigte Krystallfasern oder derbere, braungelbe Nadeln und schmilzt bei 149°.

4.520 mg Sbst.: 10.64 mg CO_2 , 1.60 mg H_2O . — 3.975 mg Sbst. (bei 110° getr.): 9.32 mg CO_2 , 1.47 mg H_2O . — 3.868 mg Sbst. gaben bei der Äthoxyl-Bestimmung nach Pregl 2.71 mg AgJ.

$C_{16}H_{12}O_6$ (300.1). Ber. C 63.98, H 4.03, OC_2H_5 15.01.
Gef. » 64.20, 63.95, » 3.96, 4.14, » 13.44.

Der Ester löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol mit gelbroter, leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigester mit gelber Farbe, schwer in kaltem, leicht in heißem Äthyljodid. Konzentrierte Schwefelsäure löst grünlichgelb. In Natriumcarbonat und Natriumacetat löst er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit roter Farbe. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid violettrot, er enthält also ein freies Phenolhydroxyl.

Durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali, Lösen des abgeschiedenen Kaliumsalzes in Wasser und Versetzen der Lösung mit Calciumchlorid erhält man das oben beschriebene violettbraune

¹⁾ Das Salz wurde nicht analysiert. Es bestand vielleicht aus einer Mischung von *prim.* und *sek.* Salz. Zur Bereitung von reinem *sek.* Salz würde man besser die mit Salpetersäure neutralisierte Lösung der Säure in Natronlauge in überschüssiges Silbernitrat eingießen.

Calciumsalz mit $7\text{H}_2\text{O}$. Der Ester hat somit wahrscheinlich dieselbe Konfiguration (*cis*-Form) wie Calciumsalz und zugehörige Säure.

Diäthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Dem beim Eindunsten der mit Natriumacetat ausgeschüttelten (s. o.) Schwefelkohlenstoff-Äthyljodid-Lösung zurückbleibenden rohen Diäthylester entzieht man durch Anrühren mit wenig Äther harzige Beimengungen. Der Rückstand enthält zwei verschiedene Diäthylester, vom Schmp. $85.5\text{--}87^\circ$ und 188° , die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht voneinander getrennt werden können. Der höher schmelzende ist durchweg schwerer löslich, im Gegensatz zum niedrig schmelzenden, insbesondere unlöslich in Äther und kaltem Essigester.

Diäthylester vom Schmp. $85.5\text{--}87^\circ$. Er krystallisiert aus erkaltendem Alkohol (am besten) oder Schwefelkohlenstoff in gelben, rhomboedrischen Tafeln, beim langsamen Eindunsten seiner Lösungen in Prismen oder prismatischen Nadeln.

4.260 mg Sbst.: 10.33 mg CO_2 , 1.86 mg H_2O . — 4.064 mg Sbst. gaben bei der Äthoxyl-Bestimmung nach Pregl 5.10 mg AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (328.13). Ber. C 65.83, H 4.92, OC_2H_5 27.45.
Gef. » 66.13, » 4.89, » 24.07.

Der Ester ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotgelb. Im Gegensatz zum Monoäthylester ist er unlöslich in kaltem Natriumcarbonat und Natriumacetat. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

Diäthylester vom Schmp. 188° . Dieser Ester krystallisiert in gelben, zum Teil gebogenen und dendritisch geordneten prismatischen Nadeln.

4.222 mg Sbst.: 10.245 mg CO_2 , 1.82 mg H_2O . — 4.005 mg Sbst.: 9.69 mg CO_2 , 1.82 mg H_2O . — 4.00 mg Sbst. gaben bei der Äthoxyl-Bestimmung nach Pregl 5.08 mg AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (328.13). Ber. C 65.83, H 4.92, OC_2H_5 27.45.
Gef. » 66.18, 65.99, » 4.82, 5.09, » 24.36.

Auch die alkoholische Lösung dieses Esters gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Seine Verseifung zu der ihm zugrunde liegenden Säure bedarf noch der Untersuchung.

Die beiden Diäthylester stehen vielleicht zueinander im Verhältnis der Äthylen-Isomerie.