

Die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit dienten nur zur Orientierung. Sie wurden in einem mit Platin-Elektroden und Rückflußkühler versehenen Gefäß im Stickstoff-Strom ausgeführt. Erst wurde die Leitfähigkeit einer Lösung von 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin bestimmt, dann wurde die Lösung erwärmt, und nach dem Erkalten wurden die Messungen der intensiv gefärbten Lösung durchgeführt.

Die Kapazität des Gefäßes betrug 0.1982; die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Ameisensäure in den Lösungen war $\lambda = 0.00006943$.

Konzentration 1 Mol. in	Spezif. elektr. Leitfähigkeit		Molekulare elektr. Leitfähigkeit der gefärbten Lösung
	vor d. Erwärmen (farblose Lösung)	nach d. Erwärmen (gefärbte Lösung)	
200 l	185×10^{-7}	533×10^{-7}	11.4
250 l	177×10^{-7}	455×10^{-7}	11.35
378 l	146×10^{-7}	329×10^{-7}	12.17
500 l	115×10^{-7}	311×10^{-7}	15.3
1000 l	92×10^{-7}	115×10^{-7}	15.16

97. Roland Scholl, Oskar Böttger und Sigfrid Hass: Verschiedenfarbige Zustände von Anthrahydrochinon-carbonsäuren und über Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 29. Januar 1929.)

1. Die Veranlassung zu unseren Versuchen gaben Beobachtungen an den Hydrosulfit-Reduktionsprodukten der Anthrachinon-carbonsäuren, die in Entstehung und Farbe in auffallender Weise an die vor einigen Jahren von dem einen von uns beschriebenen sog. Aroyl-oxanthronyle erinnerten, dunkelblaue, freie organische Radikale, über deren Natur das letzte Wort noch zu sprechen ist. Diese freien organischen Radikale stehen bezüglich ihres Reduktions- bzw. Oxydations-Grades zwischen den α -Aroyl-anthrachinonen und α -Aroyl-anthrahydrochinonen und entstehen u. a. bei der Einwirkung von Säuren auf die Aroyl-anthrahydrochinone, indem diese nach zwei entgegengesetzten Reaktionen aufgeteilt werden¹⁾. Sie geben, wenn fein dispers, mit alkalischem Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur rotbraune Küpen und bilden sich aus diesen an der Luft zurück²⁾.

2. Vergleichen wir damit unsere Beobachtungen an den Reduktionsprodukten der Anthrachinon-carbonsäuren: Wenn man die rote, kalt bereitete Hydrosulfit-Küpe der Anthrachinon-1-carbonsäure mit Salzsäure versetzt, scheidet sich die Küpensäure als rote Gallerte aus, wird aber, auch unter Stickstoff, alsbald braunviolett. In ähnlicher Weise wird z. B. die aus der Küpe der Anthrachinon-2.6-dicarbonensäure³⁾

¹⁾ B. 56, 1065, 1633 [1923].

²⁾ B. 56, 1075 [1923].

³⁾ Seer, Monatsh. Chem. 32, 147 [1911].

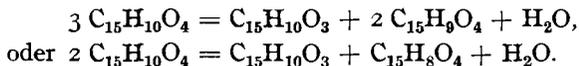
durch Salzsäure rot ausgeschiedene Kúpensäure nach einiger Zeit violett. Die rote wäßrig-alkalische Kúpe der Anthrachinon-1.5-dicarbonssäure gibt mit Salzsäure sofort einen violetten Niederschlag.

3. Die fast farblose, neutrale, wäßrige Lösung von anthrachinon-1.5-dicarbonssaurem Natrium wird durch Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur in eine orangerote Kúpenslösung verwandelt. Schüttelt man diese Lösung bei Überschuß von Hydrosulfit mit Luft, so entsteht ein violetter Niederschlag.

4. Schlämmt man die fast farblose, freie, amorphe Anthrachinon-1.5- oder -2.6-dicarbonssäure oder die 1.3.5.7-Tetracarbonssäure in Wasser auf und fügt Natriumhydrosulfit im Überschuß zu, so entstehen erst gelbrote oder gelbbraune Lösungen, bei darauffolgendem Durchschütteln mit Luft violette Niederschläge. Bei mangelndem Überschuß an Hydrosulfit oder Anwesenheit freier Mineralsäure können die aufgeschlammten Anthrachinon-carbonsäuren unmittelbar in violette Niederschläge übergehen.

Die unter 2., 3. und 4. beobachteten Erscheinungen erinnern somit auffallend an entsprechende Erscheinungen bei den Oxanthronylen. Dennoch sind die violetten Verbindungen aus Anthrachinon-carbonsäuren, wie wir durch Untersuchung an der Anthrachinon-1-carbonsäure und Anthrachinon-1.5-dicarbonssäure festgestellt haben, keine freien Radikale wie die Aroyl-oxanthronyle⁴⁾.

5. Wir haben die Kúpensäure aus der roten alkalischen Hydrosulfitkúpe der Anthrachinon-1-carbonsäure unter peinlichem Ausschluß von Luft und unter Bedingungen dargestellt, unter denen eine Aufteilung in oxydierte und reduzierte Anteile bei Anthrahydrochinon und seinen Derivaten nicht eintritt. Wir erhielten sie dabei in guter Ausbeute in braunstichig-violetten, in der Durchsicht fast ziegelroten Krystallen vom Aussehen des KMnO_4 , die völlig einheitlich waren. Anthrahydrochinon-carbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$, würde bei der Dismutation unter Bildung von Wasser in die um 1 O ärmere Anthranol-carbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$, einerseits und das um 1 H ärmere Radikal $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4$ oder die um 2 H ärmere Anthrachinon-carbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4$, andererseits aufgeteilt werden:

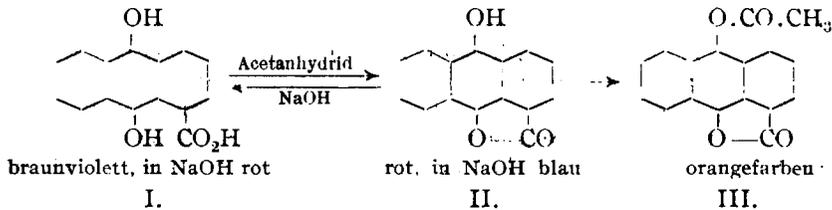


Die Elementaranalyse spricht aber eindeutig gegen das Vorliegen einer solchen Mischung. Sie spricht vielmehr eindeutig für das Vorliegen von reiner Anthrahydrochinon-carbonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (I). Daß die violetten Krystalle wirklich aus dieser Säure bestehen, beweist ihr Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid. Dieses Mittel, das selbst bei seinem Siedepunkt die einfachen Aroyl-oxanthronyle nicht verändert⁵⁾, anhydriert die violetten Krystalle ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$) schon bei geringer Temperatur-Erhöhung zu

⁴⁾ Carbonsäuren von α -Aroyl-anthrachinonen können indessen, wie später gezeigt werden soll, in violette, in Lösung stark fluoreszierende, freie Radikale von der Art der Aroyl-oxanthronyle verwandelt werden, die in der Zusammensetzung von den hier behandelten violetten Verbindungen nur wenig verschieden sind.

⁵⁾ Scholl, B. 54, 2378 [1921], 56, 1635ff. [1923].

einer roten Verbindung $C_{15}H_8O_3$ und verwandelt diese weiterhin in ein orangefarbenes Acetylderivat $C_{15}H_7O_3(CO.CH_3)$. Die rote Verbindung $C_{15}H_8O_3$ hat phenolische und zugleich lactonische Eigenschaften. Sie löst sich in verd. Alkalilauge blau und geht in diesen blauen Lösungen bei Luft-Ausschluß unter Wasser-Aufnahme alsbald wieder in die rot löslichen Salze der Anthrahydrochinon-carbonsäure über. Die rote Verbindung $C_{15}H_8O_3$ ist somit Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton (II)⁶⁾, das orangefarbene Acetylderivat entspricht der Formel III. Die Übergänge werden durch das Schema wiedergegeben:



Die Verbindungen II und III sind die ersten Vertreter der bisher unbekanntem Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone.

6. Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure in Natronlauge gibt mit Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur eine rote Küpe. Wird diese mit Salzsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht, so entsteht sofort ein violetter Niederschlag. Die Übereinstimmung von Küpe und Niederschlag in Entstehung und Farbe mit der roten Küpe der Anthrachinon-1-carbonsäure und den daraus erhältlichen, braunstichig permanganatfarbenen, Krystallen der Anthrahydrochinon-1-carbonsäure legt die Annahme nahe, daß in dem violetten Niederschlag Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäure enthalten sei. Beweisend sind aber diese Analogiegründe nicht. Die violette Küpensäure kann wegen ihrer geringen Löslichkeit in organischen Mitteln bei gewöhnlicher Temperatur und ihrer großen Veränderlichkeit bei erhöhter Temperatur nicht in kristallisierter Form erhalten werden. Es fehlt der Beweis gegen den Einwand, daß ihre Farbe durch Beimengung einer tiefarbigem, radikalischen oder chinhydrontartigen⁷⁾ Reduktions-Zwischenstufe verursacht sei. Bei der Bedeutung, die dieser Frage zukommt, haben wir sowohl die roten alkalischen Küpen der Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, als auch den violetten Niederschlag nach Entstehung und Eigenschaften quantitativ untersucht.

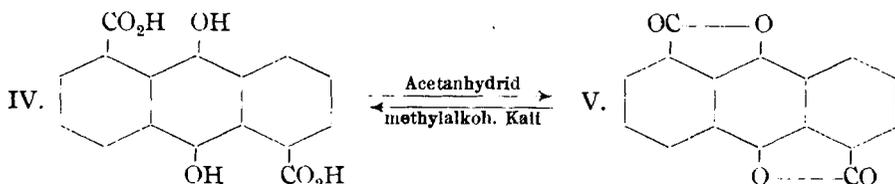
a) Die rote Küpe: Die Aufgabe bestand darin, durch genaue quantitative Messung festzustellen, ob und gegebenenfalls in welcher Menge in der kalt bereiteten roten Küpe neben Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäure andere Reduktionsstufen enthalten sind. Wir lösten die Aufgabe einerseits durch katalytische Reduktion von Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure in Natronlauge mit Wasserstoff und wasserstoffvorbehandeltem Platinmohr und Messung des verbrauchten Wasserstoffs, anderer-

⁶⁾ Das Lacton wurde schon von Scholl, Hass und Meyer, B. **62**, 108, 114 [1929], als Einwirkungsprodukt von Natriumhydrosulfit auf einfaches und gemischtes Anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid erwähnt.

⁷⁾ siehe das Chinhydrin des Indochinonanthrens, Scholl, K. Meyer, B. **61**, 2550 [1928].

seits durch titrimetrische Oxydation der alkalischen Zinkstaub-Küpe mit Hypochlorit.

Erforderlich hierfür war eine vollkommen reine, von stickstoff-haltigen Nebenprodukten freie Anthrachinon-1,5-dicarbonssäure. Die mit konz. Salpetersäure vorgereinigte Säure⁸⁾ wurde zu diesem Zweck über das leicht und schön krystallisierende Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonssäure-dilacton (V)⁹⁾ endgültig gereinigt. Dieses Dilacton entsteht durch Erhitzen mit Acetanhydrid aus der violetten Küpensäure, die hiernach mindestens zum erheblichen Teil aus Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonssäure (IV) bestehen muß:



Das Dilacton läßt sich durch methylalkoholisches Kali leicht zum anthrahydrochinon-1,5-dicarbonssäuren Kalium verseifen, das in der roten alkalischen Lösung mit Luft rasch in anthrachinon-1,5-dicarbonssäures Kalium übergeht, aus dem die freie Säure in reiner Form erhalten werden kann.

Die Reduktion der alkalischen Lösung des anthrachinon-1,5-dicarbonssäuren Natriums wurde bei Gegenwart von wasserstoff-gesättigtem Platinmohr, im übrigen nach dem Verfahren von Manchot¹⁰⁾ und Hall zur Reduktion von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon, unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. 1 Mol Anthrachinon-dicarbonssäure verbrauchte dabei in einem ersten Versuche 2.08, in einem zweiten Versuche 2.09 g-At. Wasserstoff. Die dabei erhaltene dunkelrote Küpenlösung gab, vom Platinmohr im Wasserstoffstrom abfiltriert und mit verd. H₂SO₄ bei 0° bei peinlichem Luft-Ausschluß vorsichtig angesäuert, einen violetten Niederschlag, der mit Natronlauge unter Wasserstoff wieder mit dunkelroter Farbe in Lösung ging, somit höchstwahrscheinlich aus reiner Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonssäure (IV) bestand.

Die Titration wurde an einer im Wasserstoffstrom bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten und filtrierten alkalischen Zinkstaub-Küpe mit Natriumhypochlorit durchgeführt. Die dunkelrote Küpenfarbe geht dabei über grünlichgelb in hellgoldgelb über, was bei einiger Übung gut zu beobachten ist. Die bei jedem Versuch angewandte Substanzmenge wurde nach der Titration durch Fällen und Wägen als Anthrachinon-1,5-carbonsäure ermittelt. Danach hatte 1 Mol Anthrachinon-1,5-dicarbonssäure bei einem ersten Versuche beim Verküpen 1.99 g-At., bei einem zweiten Versuche 2.01 g-At. Wasserstoff aufgenommen.

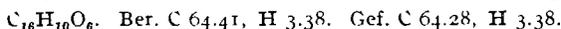
Auch hier gab die unter peinlichen Vorsichtsmaßregeln im Wasserstoffstrom bereitete und filtrierte, dunkelrote Küpe bei vorsichtigem Ansäuern

⁸⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 111 [1929].

⁹⁾ Zum ersten Male von Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 113 [1929], als Einwirkungsprodukt von Natriumhydrosulfid auf einfaches und gemischtes Anthrachinon-1,5-dicarbonssäure-anhydrid erwähnt. ¹⁰⁾ B. 58, 487 [1925].

mit verd. H_2SO_4 bei 0° einen violetten Niederschlag, der mit Natronlauge unter Wasserstoff wieder in dunkelrote Lösung ging und nach den vorstehenden Titrations-Ergebnissen aus reiner Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure bestehen mußte.

b) Der violette Niederschlag: Zur Darstellung und Untersuchung der der roten Küpe der Anthrachinon-1.5-dicarbonensäure entsprechenden violetten Kúpensäure in reinsten Form sind wir wiederum vom reinen Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure-dilacton (V) ausgegangen. Wir verseiften das Dilacton unter Wasserstoff durch kurzes Kochen mit methylalkoholischem Kali und säuerten die rote Küpe nach dem Verdünnen mit ausgekochtem Wasser vorsichtig mit ausgekochter verd. H_2SO_4 an. Da der violette Niederschlag wegen seiner geringen Löslichkeit bei gewöhnlicher und Zersetzlichkeit bei erhöhter Temperatur nicht unkrystallisiert werden kann, wurde er ohne weiteres analysiert. Die Werte weisen auf Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure von hohem Reinheitsgrade hin:



Zur weiteren Prüfung auf Reinheit wurde die violette Kúpensäure durch Essigsäure-anhydrid in das rote Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure-dilacton zurückverwandelt. Die Ausbeute an reinem Dilacton betrug, auf Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure berechnet, rund 90% d. Th.

Nach all diesen Beobachtungen dürfte kein Zweifel mehr bestehen können, daß die aus der roten Küpe der Anthrachinon-1.5-dicarbonensäure gefällte violette Kúpensäure reine Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure ist, und die violette Farbe nicht durch radikalische oder chinhydron-artige Beimengungen bedingt wird.

Es kann nun zunächst eine Erklärung für die eingangs unter 3. und 4. mitgeteilten auffallenden Erscheinungen gegeben werden, daß die mit neutralem anthrachinon-dicarbon-saurem Natrium oder mit freier Anthrachinon-dicarbon-säure ohne Natronlauge bereiteten Hydrosulfit-Küpen, bei Überschuß von Natriumhydrosulfit mit Luft geschüttelt, violette Niederschläge geben.

Das neutrale anthrachinon-1.5-dicarbon-saure Natrium wird durch das Natriumhydrosulfit zum orangeroten anthrahydrochinon-1.5-dicarbon-sauren Natrium (sek. Salz) verküpt. Beim Luft-Einschütteln fängt das Natriumhydrosulfit, wenn im Überschuß angewandt, den Luft-Sauerstoff ab unter Bildung von primärem Sulfit und Sulfat nach der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4$, was auf ein langsames Ansäuern hinausläuft und die Fällung der freien violetten Anthrahydrochinon-dicarbon-säure zur Folge hat. Die Entstehung eines violetten Luft-Oxydationsproduktes wird also nur vorgetäuscht.

Eine ähnliche Erklärung gilt für die unter 4. angeführten Beobachtungen. Die freien Anthrachinon-dicarbon-säuren als verhältnismäßig starke Säuren werden zunächst durch das Natriumhydrosulfit als Natriumsalze in Lösung gebracht, hierauf zu gelbroten bzw. gelbbraunen anthrahydrochinon-dicarbon-sauren Salzen verküpt. Schütteln mit Luft wirkt bei überschüssigem Hydrosulfit wiederum wie Zusatz von starker Mineral-säure und scheidet die freien violetten Anthrahydrochinon-dicarbon-säuren aus. Ist von Anfang an freie Salzsäure oder H_2SO_4 vorhanden, so

gehen die aufgeschlammten Anthrachinon-dicarbonensäuren unmittelbar in die freien violetten Anthrahydrochinon-dicarbonensäuren über.

c) Rote Form der Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure. Die aus der kalt bereiteten, wäßrig-alkalischen Küpe der Anthrachinon-1.5-dicarbonensäure ausgefällte Küpensäure ist stets violett. Versetzt man jedoch die durch Aufspalten des Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure-dilactons (V) mit methylalkoholischem Kali erhaltene rote Küpenlösung ohne vorherigen Wasser-Zusatz (vergl. oben unter b) mit nicht zu verd. H_2SO_4 , so fällt im ersten Augenblick eine gallertartige rote Küpensäure, die auch in einigen seltenen Fällen, deren Bedingungen wir nicht festlegen konnten, nach dem Verdünnen mit Wasser bestehen blieb, abfiltriert und getrocknet werden konnte. In den meisten Fällen verfärbt sie sich aber schon während des Ausfällens von selbst nach violettstichigen Tönen hin, so daß man bei Isolierungsversuchen Gemische erhält.

Die rote Küpensäure löst sie wie die violette in Alkalilauge rot, ist jedoch im Gegensatz zur sehr schwer löslichen violetten Säure in manchen organischen Mitteln, z. B. Nitro-benzol, Essigsäure-anhydrid, Dioxan, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Löst man sie in wäßriger Lauge unter Luft-Ausschluß, so scheiden Salzsäure oder Schwefelsäure, auch wenn die Lösung kalt bereitet war, sofort die violette Säure aus. Die Lösungen in organischen Mitteln werden durch Brom schon in der Kälte entfärbt und sind luft-empfindlich wie Anthrahydrochinon. Die dunkelrote Lösung in Essigsäure-anhydrid wird beim Erhitzen ziegelrot und scheidet beim Erkalten Krystalle des Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure-dilactons aus. Die rote Küpensäure besteht danach wie die violette aus Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure.

7. Die Beantwortung der Frage nach der Ursache des verschiedenfarbigen Auftretens der Anthrahydrochinon-carbonsäuren hat vor allem die Tatsache zu berücksichtigen, daß die rote Farbe sowohl im festen als auch im Zustande der Lösung auftritt, die violette Farbe aber an den festen Zustand gebunden ist und in rot übergeht, sobald man die violetten Säuren in indifferenten organischen Mitteln oder in Alkalilauge in Lösung bringt¹¹⁾. Es ist unwahrscheinlich, daß es sich dabei um chemische Verschiedenheiten handele. Daß die violette Farbe etwa der Oxanthron-Form, die rote, weil den alkalischen Lösungen eigen, der Anthrahydrochinon-Form entspreche, ist so gut wie ausgeschlossen. Oxanthron ist farblos, Oxanthron-carbonsäure könnte daher nicht violett sein. Daß die Farbvertiefung von rot nach violett durch eine Art Radikal-Dissoziation mit Annäherung der *meso*-Kohlenstoffatome an den dreiwertigen Zustand bedingt sei, wie sie von Schlenk und Mitarbeitern wiederholt bei Anthrahydrochinon-Derivaten angenommen worden ist¹²⁾, kommt schon deshalb nicht in Frage, weil ein solcher Dissoziationsvorgang durch das Inlösingehen der violetten Form nicht zurückgedrängt, sondern befördert

¹¹⁾ Die rotviolette Farbe der alkalischen Hydrosulfit-Küpe der Anthrachinon-1.3.5.7-tetracarbonsäure (Seer, Monatsh. Chem. **33**, 33 [1912]) rührt höchstwahrscheinlich von einer hydroxylierten oder amidierten Verunreinigung der durch 24-stdg. Erhitzen von 1.3.5.7-Tetramethyl-anthrachinon mit verd. Salpetersäure auf etwa 200° erhaltenen, nicht krystallisierbaren und daher in rohem Zustand untersuchten Säure her.

¹²⁾ Schlenk, Weickel, B. **44**, 1188 [1911]; Schlenk, Bergmann, A. **463**, 179 [1928].

würde, die Lösungen daher tieferfarbig sein müßten als die festen Formen. In den violetten Formen kann aber auch deshalb kein dem dreiwertigen Zustande angenäherter *meso*-Kohlenstoff angenommen werden, weil sie durch große Luft-Beständigkeit ausgezeichnet sind¹³). Daß das Auftreten der violetten Formen durch Nebervalenz-Bindungen zwischen Carboxyl und den *meso*-C.OH-Gruppen verursacht sei, ist deshalb unwahrscheinlich, weil auch Anthrahydrochinon- β -carbonsäuren wie die 2,6-Dicarbonsäure (siehe eingangs unter 2.) in fester Form violett sein können, und die Annahme solcher Nebervalenz-Bindungen hier auf Schwierigkeiten stößt.

All das weist darauf hin, daß die in Frage stehende Erscheinung nicht-chemischen Ursprungs ist. Dieser Schluß wird schon durch das optische Verhalten der von uns in reiner krystallisierter Form dargestellten Anthrahydrochinon-1-carbonsäure nahegelegt. Diese Säure erscheint in feinkrystallinischem Zustande als violettes Pulver, gut ausgebildete Krystalle bilden permanganat-farbene Prismen, sind aber im durchfallenden Lichte fast ziegelrot. Das Violett ist somit hier eine Oberflächen-Farbe, wie bei metallischer Reflexion annähernd komplementär dem durchfallenden Lichte¹⁴).

Aus ihren roten alkalischen Lösungen wird die Anthrahydrochinon-1-carbonsäure durch Salzsäure wie schon unter 2. angeführt, als rote Gallerte gefällt, die bei gewöhnlicher Temperatur nach 10–15 Min. (auch unter Stickstoff) in einen braunvioletten, leicht filtrierbaren Niederschlag übergeht¹⁵). Die Frage, ob dieser Niederschlag krystallinisch ist und der Vorgang etwa dem von v. Weimarn beobachteten Krystallisations-Vorgang¹⁶) an dem aus konz. Salzlösungen gefällten gallertartigen BaSO₄ entspricht, läßt sich nicht bestimmt beantworten. Man darf aber annehmen, daß auch hier das Violett eine Erscheinung starker Oberflächen-Reflexion, sei es nun krystalliner oder nicht-krystalliner, gröber disperser Teilchen ist. Auf jeden Fall handelt es sich dabei nicht, wie die Erscheinungen vortäuschen können, um eine Dismutation wie bei der Entstehung der Aroyl-oxanthrone aus den entsprechenden Anthrahydrochinonen.

Dasselbe gilt, da aus gleichen Erscheinungen auf gleiche Ursachen geschlossen werden muß, für die Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäure. Auch diese Säure ist in Lösung rot. Aus ihrer alkoholisch-alkalischen Lösung scheidet sie sich bei vorsichtigem Zusatz von mäßig verdünnter Schwefelsäure zuerst als rote Gallerte aus und konnte aus dieser in einigen seltenen Fällen auch als trocknes rotes Gel erhalten werden, das in einigen organischen Mitteln bei gewöhnlicher Temperatur leicht in (kolloide?) Lösung geht. In den allermeisten Fällen geht die rote Gallerte spontan in einen

¹³) Die sogen. Aroyl-oxanthrone sind, wie später gezeigt werden soll, Radikale mit einwertigem Sauerstoff. Siehe Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (Leipzig 1929), S. 490, 792.

¹⁴) Siehe Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. 4, 255 [1908]; Zsigmondy, Kolloidchemie (5. Aufl., 1927), II 182.

¹⁵) CH₃ in 2- oder 4-Stellung und C₆H₅O in 4-Stellung zu CO₂H wirken, wie wir festgestellt haben, stark hypsochrom; vergl. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen (Stuttgart 1927), S. 286; Fierz-David, Künstl. organ. Farbstoffe (Berlin 1926), S. 39; Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (Leipzig 1929), S. 17. 2-Methylanthrahydrochinon-1-carbonsäure z. B. ist frisch gefällt eine gelbe Gallerte und wird beim Erhitzen blaß braungrau.

¹⁶) Siehe Zsigmondy, Kolloidchemie (5. Aufl., 1925), I 59.

violetten, wahrscheinlich krystallinen Niederschlag über, der auch in der roten alkoholisch-alkalischen Lösung, falls man sie vor dem Ansäuern mit Wasser verdünnt hat, sofort entsteht. Dieses violette Pulver gibt, mit einem Glasstab (nicht Metallspatel) auf porösem Ton gründlich zerrieben, einen rotbraunen Strich und erscheint, wenn fein zerrieben, unter dem Mikroskop in ganz dünnen Schichten im durchfallenden Lichte violettstichig rot, andernfalls schwarz. Es ist bei gewöhnlicher und wenig erhöhter Temperatur mit roter Farbe sehr schwer löslich in indifferenten organischen Mitteln, leicht löslich mit roter Farbe in Alkalilauge und Ammoniak¹⁷⁾.

Auch die Verschiedenheit in der Farbe der Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure ist somit wahrscheinlich bedingt durch die Verschiedenheit im Dispersitätsgrade. Die rote Form ist die feiner disperse, auch in den roten Lösungen enthaltene, und geht durch Teilchen-Aggregation in die violette über.

Die hier erörterten Erscheinungen erinnern an die Beobachtungen von Wo. Ostwald am Kongorubin. Die wäßrige Lösung dieses Farbstoffes ist purpurrot und wird bei Zusatz von Neutralsalzen, Säuren und Alkalien durch Verringerung des Dispersitätsgrades blauviolett¹⁸⁾.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Anthrahydrochinon-1-carbonsäure und -1.5-dicarbonensäure aus ihren alkalischen Lösungen als rote Gele erhalten werden können. Diese haben große Neigung, in dichteren Zustand überzugehen, und sind dann durch violette Oberflächenfarbe, geringere Löslichkeit in organischen Mitteln und große Luft-Beständigkeit gekennzeichnet. Die Lösungen beider Formen in organischen Mitteln, in Natronlauge und in Ammoniak sind identisch, von roter Farbe und großer Luft-Empfindlichkeit. Andere Anthrahydrochinon-carbonsäuren zeigen ein ähnliches Verhalten.

Da Anthrahydrochinon in indifferenten Lösungsmitteln gelb ist¹⁹⁾, wirkt Eintritt von Carboxyl hier, ähnlich der Sulfogruppe in Azofarbstoffen²⁰⁾, auxochrom.

Auf hier noch nicht erörterte mögliche, den der Chinhydrone bzw. der Hantzschschen Acidiumsälze^{20a)} nachgebildete dimere Formulierungen zur Erklärung der violetten Farbe der festen Anthrahydrochinon-carbonsäuren kann bei späterer Gelegenheit eingegangen werden.

Beschreibung der Versuche.

Anthrahydrochinon-1-carbonsäure (I).

Anthrachinon-1-carbonsäure wird durch Natriumhydrosulfit sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in alkalischer Lösung rot (tertiäres Salz), in neutraler Lösung orange-gelb (primäres Salz) verküpt, auch schon in wäßrig-mineralsaurer Suspension durch Natriumhydrosulfit leicht zu Anthrahydrochinon-carbonsäure reduziert. Die Lösung der Anthrachinon-carbonsäure in Eisessig wird durch Zinkstaub orangerot und

¹⁷⁾ Daß die reine, feste, permanganat-farbene Anthrahydrochinon-1-carbonsäure und die reine violette Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure im durchfallenden Licht rot erscheinen, beweist übrigens, daß die Farbe der roten Formen, die nicht analysiert werden konnten, nicht durch festgehaltenes Lösungsmittel bedingt ist.

¹⁸⁾ Koll.-Ztschr. 24, 67 [1919]; Zsigmondy, Kolloidchemie (5. Aufl., 1927), II 183.

¹⁹⁾ K. H. Meyer, A. 379, 60 [1911].

²⁰⁾ Fierz-David, Künstliche organ. Farbstoffe (Berlin 1926), S. 38.

^{20a)} B. 61, 1328 [1928].

enthält nun, nach ihren Reaktionen zu schließen, Anthrahydrochinon-carbonsäure neben Oxantron-carbonsäure²¹⁾.

Aus Vorversuchen haben sich folgende Bedingungen als günstig für die Gewinnung reiner krystallisierter Anthrahydrochinon-1-carbonsäure ergeben: Man löst 3 g (1 Mol.) reine Anthrachinon-1-carbonsäure in 200 g Wasser und 0.8 g Natriumhydroxyd, neutralisiert mit verd. H_2SO_4 bis zur eben eintretenden Trübung und versetzt mit 3 g (1.4 Mol.) Natriumhydrosulfit. Die Reduktion tritt sofort ein, und die Lösung wird orangefarben durch Entstehung des primären Salzes. Nach einigen Minuten fügt man 50 ccm 5-proz. Schwefelsäure hinzu, überschichtet mit 250 ccm Äther und schaltet den Kolben in eine von Kohlensäure durchströmte, luft-dichte Apparatur ein. Nachdem die Luft vollkommen verdrängt ist, schüttelt man um, bis die wäßrige Schicht fast farblos ist, und drückt die rote, ätherische Schicht durch das Kohlendioxyd in einen benachbarten zweiten, mit Kohlendioxyd gefüllten und mit Chlorcalcium beschickten Kolben, in dem sie zum Trocknen, vor direktem Tageslicht geschützt, mehrere Stunden stehen bleibt. Nun drückt man die ätherische Lösung in einen dritten, mit Kohlendioxyd gefüllten, zum Umkrystallisieren bestimmten Kolben. Sein Gummistopfen trägt das Eindrucksrohr, einen Scheidetrichter für die Zugabe von Lösungsmittel und ein unmittelbar am unteren Stopfenrande mündendes weites Knierohr, das mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. Der leicht lösende Äther wird zum größeren Teil abdestilliert, durch den Scheidetrichter Benzol hinzugefügt und die Lösung durch weiteres Abdestillieren von Äther wieder etwas eingeeengt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich über Nacht ein großer Teil der Anthrahydrochinon-carbonsäure in permanganat-farbenen Krystallen aus, eine weitere Menge kann man durch Petroläther als mikro-krystallines violettes Pulver abscheiden. Der Kühler wird nun durch ein gasdicht anschließendes Filtriergefäß mit Glasfritte ersetzt, die Flüssigkeit im Kohlendioxyd-Strom durch Absaugen filtriert, der Filter-Rückstand mit Petroläther gewaschen und in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator getrocknet.

Die so erhaltene Anthrahydrochinon-1-carbonsäure bildet basalt-artig aneinandergelagerte, braunstichig-permanganat-farbene Prismen. Gut ausgebildete Krystalle sind im durchfallenden Licht fast ziegelrot. Alle Handhabungen wurden unter peinlichem Ausschluß von Luft ausgeführt.

0.1201 g Sbst.: 0.3124 g CO_2 , 0.0429 g H_2O .

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.84, H 3.97. Gef. C 70.94, H 4.00.

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur fast spielend in Äther, leicht in Alkohol und Pyridin, schwer in Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Benzol, nicht in Ligroin. Die konzentrierteren Lösungen sind dunkelbraunrot (Äther), rot (Alkohol) bis orangerot, die verdünnten orange gelb und zeigen keine Fluorescenz. Durch Luft werden alle Lösungen entfärbt. In verd. Natronlauge und Natriumcarbonat löst sich die Säure braunrot, in Ammoniak kirschrot und wird aus diesen Lösungen, die nur bei Ausschluß von Luft oder Gegenwart von Hydrosulfit haltbar sind, durch Salzsäure als rote Gallerte gefällt, die nach 10–15 Min. auch unter Stickstoff in einen braunvioletten, leicht filtrierbaren Niederschlag übergeht. Die alkalischen Lösungen werden durch Luft über grüngelb entfärbt. Die Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 ist zuerst olivgelb, wird aber rasch gelb. Durch Essigsäure-anhydrid wird die Anthrahydrochinon-carbonsäure lactonisiert.

Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton²²⁾ (II).

Erhitzt man reine Anthrahydrochinon-1-carbonsäure mit Essigsäure-anhydrid, so wird die Flüssigkeit plötzlich tiefrot. Kocht man die konz.

²¹⁾ vergl. hierzu Scholl, Hähle, B. 56, 1067 [1923].

²²⁾ Über dieses Lacton hinweg dürfte auch das von de Barry Barnett, Cook und Grainger, B. 57, 1778 [1924], beschriebene 9.10-Dihydro-9-anthrauo1-1-carbon-

Lösung kurz auf, so krystallisiert beim Abkühlen das Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton in roten Nadeln. In Natronlauge oder Ammoniak löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur dunkelblau. In den Eigenschaften stimmt dieses merkwürdige Lacton mit seinem in einer späteren Mitteilung zu beschreibenden Homologen, dem 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton, vollkommen überein, weshalb auf die dortigen Angaben verwiesen werden kann.

10-Acetyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton (III).

Kocht man dagegen die konz. Lösung der reinen Anthrahydrochinon-1-carbonsäure in Essigsäure-anhydrid einige Minuten, dann schlägt die rote Farbe in gelb um, und beim Abkühlen krystallisiert das Acetyl-derivat (III) in orangefarbenen Nadeln.

Da es von wäßrigem Ammoniak auch in der Hitze schwer angegriffen wird und in Aceton leicht löslich ist, kann man die in Ammoniak leicht, in Aceton unlöslichen Fremdkörper leicht entfernen. Man reinigt den Acetyl-körper schließlich durch Umkrystallisieren aus verd. Aceton oder verd. Essigsäure. Schmp. 196°.

0.1467 g Sbst.: 0.3944 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C₁₇H₁₀O₄. Ber. C 73.36, H 3.62. Gef. C 73.32, H 3.92.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht orangegelb und ohne Fluorescenz in den gebräuchlichen organischen Mitteln. Die Lösungsfarbe in konz. H₂SO₄ ist dunkelrot, geht aber alsbald in gelb über infolge der Rückbildung von Anthrachinon-1-carbonsäure. Von wäßriger Natronlauge wird das Acetyl-derivat nur langsam zur roten, alkalischen, luft-empfindlichen Lösung der Anthrahydrochinon-carbonsäure hydrolysiert, durch alkoholische Lauge sofort.

Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure (IV, roh).

Die blaßgelbe Lösung der Anthrachinon-1.5-dicarbonensäure²³⁾ in Natronlauge (1:10) wird durch wenig Hydrosulfit olivgelb, durch viel Hydrosulfit rot (quartäres Salz), die rote Lösung durch Luft über olivgelb wieder nahezu entfärbt. Verd. Salzsäure scheidet aus der roten Küpenlösung die Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure als violetten Niederschlag aus. Die neutrale wäßrige Lösung des anthrachinon-1.5-dicarbon-sauren Natriums wird durch Hydrosulfit orangerot (sekundäres Salz der Anthrahydrochinon-dicarbonensäure), die orangefarbene Lösung scheidet, wenn Hydrosulfit im Überschuß war, mit Luft geschüttelt, die Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure als violetten Niederschlag aus, indem das überschüssige Hydrosulfit den Luft-Sauerstoff unter Bildung von primärem Sulfit und Sulfat abfängt, was auf ein langsames Ansäuern hinausläuft (s. eingangs unter 6 b.).

Die Suspension der amorphen Anthrachinon-1.5-dicarbonensäure in stark verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird durch Hydrosulfit gleichfalls violett (Anthrahydrochinon-dicarbonensäure). Der bei gewöhnlicher Temperatur gebildete violette Niederschlag

säure-lacton entstanden sein. Darauf deutet die von den Genannten zu Beginn der Reaktion beobachtete „blutrote“ Lösungsfarbe hin.

²³⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 107 [1929].

ist noch sehr fein dispers und schwer filtrierbar. Durch Eingießen der roten alkalischen Hydrosulfit-Küpe in konz. Salzsäure von 50° gefällt, läßt er sich dagegen leicht filtrieren und auswaschen.

Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton (V).

0.5 g Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in 20 ccm 6-proz. Natronlauge werden mit 1.2 g Natriumhydrosulfit unter Stickstoff bei 30–40° verküpt und die rote Lösung nach 10 Min. in ein gleiches Volumen konz. Salzsäure von 50° eingetragen. Die so in violetten Flocken gefällte, leicht filtrierbare Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure wird, um die Beimengung von Schwefel hintanzuhalten, sofort von der Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt, mit Wasser rasch ausgewaschen, auf porösem Ton abgepreßt und in Essigsäure-anhydrid eingetragen. Schon bei gelindem Erwärmen entsteht die rote Lösung des Dilactons, aus konz. Lösungen scheidet sich dieses als ziegelroter Niederschlag aus. Man gibt soviel Essigsäure-anhydrid zu, daß der Niederschlag bei Siedhitze in Lösung geht, und filtriert nötigenfalls. Beim Erkalten krystallisiert das Dilacton in ziegelroten Prismen, wird erst durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff von etwa noch beigemengtem Schwefel befreit und dann durch Umkrystallisieren aus heißem Nitrobenzol (rote Nadeln) gereinigt. Es zersetzt sich bei etwa 380°, ohne zu schmelzen.

3.483 mg Sbst.: 9.313 mg CO₂, 0.801 mg H₂O²⁴⁾.

C₁₆H₆O₄. Ber. C 73.27, H 2.3. Gef. C 72.92, H 2.5.

Die Verbindung löst sich sehr schwer in siedendem, so gut wie gar nicht in kaltem Essigsäure-anhydrid, schwer in Nitrobenzol. In konz. H₂SO₄ löst sie sich rot mit schwacher blauer Fluorescenz und wird aus der nicht-erhitzten Lösung durch Wasser unverändert ausgeschieden. Wäßrige Natronlauge wirkt kalt fast gar nicht, beim Erwärmen spaltet sie die Lactonringe langsam auf und bildet die rote Küpe der Anthrahydrochinon-dicarbonsäure zurück. Methylalkoholisches Kali bewirkt diese Aufspaltung beim Erwärmen sofort und scheidet bei Zutritt von Luft das Kaliumsalz der Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in gelben, schimmernden Krystallen aus (s. u.).

Brom greift das Dilacton in der Kälte schwer an; bei längerer Einwirkung, z. B. in Nitrobenzol, entweicht Bromwasserstoff.

Violette Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure- (IV, rein).

Wir kochten 0.3 g reines Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton unter Wasserstoff einige Minuten mit 8 ccm 10-proz. methylalkoholischem Kali, ließen durch einen Tropftrichter erst das 3-fache Volumen Wasser und dann in der Kälte in geringem Überschuß verd. Schwefelsäure zufließen. Die gefällte Säure war violett. Sie wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf dem Filter gesammelt, gut gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dunkelviolette Pulver.

0.1541 g Sbst.: 0.3632 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₆. Ber. C 64.41, H 3.38. Gef. C 64.28, H 3.38.

²⁴⁾ Die Mikro-analyse wurde von Dr. Max Boetius am hiesigen Institute ausgeführt.

Die Säure ist in den meisten indifferenten Mitteln bei gewöhnlicher und wenig erhöhter Temperatur fast unlöslich, wie ja auch die Anthrachinon-1,5-dicarbonensäure. In Äther löst sie sich sehr schwer mit roter Farbe. In fester Form ist sie auffallend luft-beständig, die roten Lösungen in Pyridin, Natronlauge und Ammoniak werden dagegen an der Luft sehr leicht oxydiert.

In kaltem Essigsäure-anhydrid ist die Säure unlöslich, geht beim Anwärmen damit in gelbstichig rote Lösung und dann wieder in Dilacton über.

0.278 g violette Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonensäure wurden mit etwa 10 ccm Essigsäure-anhydrid gekocht, bis das Ungelöste nur noch aus den roten Krystallen des Dilactons bestand. Ausbeute: 0.219 g Dilacton, d. s. 89.6% d. Th. Die Reinheit des Dilactons wurde durch die Analyse bestätigt.

0.1505 g Sbst.: 0.4041 g CO₂, 0.0309 g H₂O.

C₁₆H₆O₄. Ber. C 73.27, H 2.31. Gef. C 73.23, H 2.30.

Anthrachinon-1,5-dicarbonensäure (rein) aus Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonensäure-dilacton.

Man löst 1 g reines Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonensäure-dilacton in 100 ccm 2-proz. methylalkoholischen Kalis, oxydiert die entstehende rote Küpe nach Abtreiben des Alkohols und Verdünnen mit Wasser auf 250 ccm durch Luft, filtriert von Ungelöstem und säuert heiß mit Salzsäure an. Die in schönen Nadeln ausfallende Anthrachinon-1,5-dicarbonensäure wurde in 200 ccm 0.3-proz. Natronlauge nochmals gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht, nach dem Filtrieren mit 200 ccm Methylalkohol zum Zwecke langsameren Krystallisierens und dann mit Salzsäure im Überschuß versetzt. Die Anthrachinon-dicarbonensäure scheidet sich dabei in schönen, schwach gelblichen Nadeln aus und ist vollkommen rein.

Reduktion in alkalischer Lösung mit Wasserstoff und Platinmohr.

Wir schüttelten in einer Apparatur, an die eine Vorrichtung zum Filtrieren im Wasserstoffstrom angebracht werden konnte, 0.1 g Platinmohr²⁵⁾ in etwas Wasser zunächst für sich 1 Stde. mit Wasserstoff, ließen noch einige Stunden unter geringem Wasserstoff Überdruck stehen und brachten nach Absitzen des Platinmohrs die luft-freie, alkalische Lösung der reinen Anthrachinon-1,5-dicarbonensäure hinzu. Nach erneutem Beginn des Schüttelns setzte die Wasserstoff-Absorption sofort ein und war nach 30–45 Min. beendet, das Wasserstoff-Volumen blieb für die Dauer von weiteren 30–45 Min. konstant.

0.510 g Anthrachinon-1,5-dicarbonensäure verbrauchten 40.05 ccm Wasserstoff (statt ber. 38.6 ccm), 0.296 g Säure 23.4 ccm Wasserstoff (statt ber. 22.4 ccm) von 0° und 760 mm, d. s. im ersten Versuch auf 1 Mol Säure 2.08 g-At., im zweiten Versuch 2.09 g-At. Wasserstoff.

Die erhaltene rote alkalische Lösung gibt, vom Platinmohr im Wasserstoffstrom abfiltriert und bei 0° bei peinlichem Luft-Ausschluß mit verd. Schwefelsäure vorsichtig angesäuert, sofort einen violetten Niederschlag von Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonensäure, der mit luft-freier Natronlauge unter Wasserstoff wieder in rote Lösung geht.

²⁵⁾ Nach Willstätter, B. 54, 122 [1921], dargestellt.

Titrimetrische Oxydation der alkalischen Zinkstaub-Küpe mit Natriumhypochlorit.

Wir verküpten 0.4 g reine Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in 40 ccm 2-proz. Natronlauge mit Zinkstaub im Überschuß durch Schütteln im Wasserstoffstrom bei gewöhnlicher Temperatur, bis die Lösung rein rot geworden war, schüttelten noch 5 Min., filtrierten im Wasserstoffstrom in ein mit Bürette versehenes Gefäß und titrierten mit einer nach Graebe²⁶⁾ dargestellten, mit arseniger Säure eingestellten, etwa $n/5$ -Natriumhypochlorit-Lösung, bis die ursprünglich rote, kurz vor Schluß der Titration grünlichgelbe Farbe in das Gelb des anthrachinon-1.5-dicarbonsauren Natriums übergegangen war, alles unter peinlichem Ausschluß von Luft. Die Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure wurde dann in der Hitze (wegen des leichteren Filtrierens) mit konz. Salzsäure ausgefällt, gut gewaschen und gewogen.

0.327 g Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure verbrauchten beim ersten Versuch 11.83 ccm Hypochlorit, wovon 1 ccm = 0.1862×10^{-3} Äquiv., 0.324 g Säure beim zweiten Versuch 11.80 ccm Hypochlorit; das entspricht beim ersten Versuch auf 1 Mol Dicarbonsäure 1.99, beim zweiten Versuch 2.01 g-At. Wasserstoff.

Die wie oben bereitete, für die Titration verwendete, rote Zinkstaub-Küpe gibt, wie die mit Wasserstoff und Platinmohr bereitete Küpe, mit verd. Schwefelsäure bei 0° sofort einen violetten Niederschlag von Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure, der mit Natronlauge unter Wasserstoff wieder in rote Lösung geht.

Für die dem einen von uns (Hass) von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellten Mittel sprechen wir auch an dieser Stelle verbindlichen Dank aus.

98. Felix Ehrlich und Kurt Rehorst: Zur Kenntnis der *d*-Glykuronsäure (II. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Biochemie und Landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Januar 1929.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir über die Auffindung der bis dahin unbekanntten freien *d*-Glykuronsäure in kristallisierter Form berichtet. Es zeigte sich, daß man diese Verbindung leicht und in guter Ausbeute gewinnen kann, wenn man Menthol-glykuronsäure bei Wasserbad-Wärme vorsichtig mit Schwefelsäure spaltet und die über das Bariumsalz gereinigte und daraus bei Zimmer-Temperatur freigemachte Säure zur Vermeidung der Lacton-Bildung bei möglichst niedriger Temperatur eindampft. Die viel leichter als das *d*-Glykuron schön kristallisierende *d*-Glykuronsäure läßt sich durch Umlösen aus Alkohol gut reinigen und in Krystallen gewinnen, die in typischer Weise eine aufsteigende Mutarotation zeigen; $[\alpha]_D = +11.7^0$ bis $+36.3^0$.

²⁶⁾ B. 35, 2754 [1902].

¹⁾ F. Ehrlich und K. Rehorst, B. 58, 1989 [1925].