

Über den Diäthylalizarinäther.

Von J. Habermann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1884.)

Der überaus glatte Verlauf, welchen die Reactionen in der Regel bei der Darstellung von Chlor-, Brom-, Nitroderivaten etc. der Dialkyläther des Hydrochinons und Resorcins nehmen, hat in mir den Wunsch wachgerufen, auch die diesbezüglichen Abkömmlinge der Alizarinäther, und zwar zunächst Diäthylalizarins, darzustellen und zu studiren.

Über diese Substanz liegen Angaben von Schützenberger vor,¹ welcher den Äther durch Erhitzen von Natriumalizarin mit Jodäthyl in einem geschlossenen Gefässe auf 120° dargestellt hat, und ohne über die Reinigung desselben nähere Angaben zu machen, denselben als eine hellgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Substanz beschreibt. Die von ihm mitgetheilten Beleganalysen differiren sehr erheblich von dem berechneten Werthe, indem er den Kohlenstoffgehalt der Verbindung zu 71·4% ermittelte, während die Formel $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_5)_2$ 72·96% verlangt.

Es schien mir also auch nach dieser Richtung geboten, den Körper neuerdings zu untersuchen.

Mit Rücksicht auf das mir unmittelbar zu Gebote stehende Material habe ich seine Darstellung mit Alizarin, Äthylkaliumsulfat und Ätzkali unternommen und wurde dabei unter Berücksichtigung der Molecularverhältnisse nach dem für die Gewinnung der Hydrochinonäther² etc. eingehaltenen Vorgange verfahren.

¹ Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. II. Bd., p. 1735.
Auerbach, Das Anthracen. II. Aufl., p. 148. Schützenberger, Die Farbstoffe. II. Bd., p. 114.

² Ann. d. Chemie u. Pharm. 177. 340.

Nach mehrstündigem Erhitzen auf 160—170° zeigte sich der Röhreninhalt gesintert, manchmal auch theilweise verkohlt und an einzelnen Stellen fand sich meistens ein geringes Sublimat von goldgelben Krystallnadeln. Der Röhreninhalt wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, mit Wasser stark verdünnt, und mit sehr reichlichen, vielfach erneuerten Äthermengen kräftig geschüttelt.

Hiebei färbte sich der Äther anfangs dunkler, später heller gelb. Die Ätherauszüge wurden vom unveränderten Alizarin und dem etwa entstandenen Monoäther dadurch zu befreien gesucht, dass sie mit schwach alkalisch gemachtem Wasser wiederholt so lange geschüttelt wurden, als das Wasser sich noch deutlich violett färbte. Aus den ätherischen Auszügen wurde die Substanz sodann durch Abdestilliren und Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen und in einigen Fällen dadurch gereinigt, dass sie in einer reichen Menge von siedendem absoluten Alkohol gelöst, die heisse Lösung filtrirt und hierauf mit Wasser soweit verdünnt wurde, dass sie sich bleibend trübte. Beim Erkalten schied sich sodann ein Theil der Verbindung als krystallinischer Niederschlag aus, welcher auf Leinwand gesammelt, mässig stark gepresst und getrocknet wurde.

In anderen Fällen wurde der beim Abdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand zum Zwecke der Reinigung in Chloroform gelöst, die Lösung mit einer reichlichen Äthermenge verdünnt und mehrfach mit Wasser geschüttelt, welches vorher schwach, aber deutlich alkalisch gemacht worden war.

Schliesslich wurde die wässrige von der ätherischen Schichte mittelst Scheidetrichter geschieden, durch ein trockenes Filterchen filtrirt und in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase zum Abdunsten bei Seite gestellt. Die sich allmählig ausscheidenden Krystallisationen wurden in einzelnen Antheilen gesammelt und nur die erste Fraction analysirt, da sich insbesondere auch die zweite im Aussehen nicht verschieden zeigte.

Die nach der einen oder anderen Art gereinigte Substanz besteht aus satt goldgelben bis bräunlichgelben Aggregaten, die sich aus nadelförmigen, unter der Loupe durchsichtigen Krystälchen zusammensetzen.

Die Verbindung ist so gut wie unlöslich im kalten, etwas löslich im heissen Wasser. Die Lösung hat eine schwach gelbe Farbe, trübt sich beim Abkühlen und wird durch Zusatz von etwas Ätzlauge lebhaft roth. Reichlicher als im Wasser löst sich der Alizarinäther in starkem Weingeist, namentlich beim Erwärmen. Die Lösung ist reingelb gefärbt und wird durch Wasserzusatz stark getrübt. Fast ebenso reichlich wie im Weingeist löst sich der Körper im Äther und aus dieser Lösung scheidet er sich beim langsamen Abdunsten in sternförmig gruppirten Krystallnadelchen aus. Die Verbindung löst sich wenig im Petroleumäther, reichlicher in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol und am reichlichsten in Chloroform.

Von concentrirter Salpetersäure und von Salpeterschwefelsäure wird sie mit goldgelber Farbe gelöst und aus diesen Lösungen scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser nur wenige Flocken aus.

Aus der dunkelgelbbraunen Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheiden sich beim reichlichen Wasserzusatze hellgelbe Flocken aus, welche mit Ätzkali weder violett noch roth gefärbt werden.

Ebenso wie die concentrirte Schwefelsäure scheint auch das Brom namentlich in einer Chloroformlösung chemisch einzuwirken. Der Schmelzpunkt der Substanz konnte nicht ermittelt werden, da sie sich schon vor eintretendem Schmelzen zersetzt. Im Wasserstoffstrome verflüchtigt sie sich allem Anscheine nach unverändert.

Die Analyse ergab die folgenden Werthe :

- I. 0·1752 Grm. gaben 0·4657 Grm. Kohlensäure und 0·0781 Grm. Wasser.
- II. 0·1538 Grm. Substanz gaben 0·4094 Grm. Kohlensäure und 0·0605 Grm. Wasser.
- III. 0·1475 Grm. Substanz gaben 0·3960 Grm. Kohlensäure und 0·0760 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt, gibt das:

	I.	II.	III.	$\underbrace{C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2}$
Kohlenstoff. . . .	72·54	72·60	73·22	72·96
Wasserstoff. . . .	4·95	4·37	5·72	5·35

Lassen die Ergebnisse der Analyse keinen Zweifel über die Reinheit der Substanz bestehen, so ist doch leider die Ausbeute an reinem Producte so schlecht, dass sie zur Fortsetzung der Arbeit in dem ursprünglich geplanten Umfange nicht einladet.

Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.
