

Autoxydationsproducte des Anthragallols

(II. Mittheilung)

von

M. Bamberger und A. Praetorius.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1902.)

In unserer ersten, diesen Gegenstand betreffenden Mittheilung¹ haben wir gezeigt, dass beim Durchleiten von Luft durch eine alkalische Lösung von Anthragallol ein schön krystallisierendes Product erhalten wird, das große Übereinstimmung mit der von C. Liebermann auf dem Wege der Synthese erhaltenen Oxy- α -naphtochinonessigsäure² zeigt, ein Umstand, der uns veranlasste, zu untersuchen, ob unser Product mit der Liebermann'schen Substanz identisch sei, und es wurde zur Entscheidung dieser Frage eine größere Menge des Autoxydationsproductes dargestellt.

Zur Gewinnung des letzteren löst man Anthragallol in der ungefähr hundertfachen Menge einer 3- bis 3·5procentigen Kalilauge auf und lässt die Flüssigkeit im Apparate so lange circulieren, bis die grüne Farbe der Lösung in eine schön rothe übergegangen ist. Die Zeitdauer bis zum Eintritte der Rothfärbung hängt neben der Schnelligkeit der Circulation noch insbesondere von der Belichtung ab. Außerordentlich beschleunigend wirkt directes Sonnenlicht, in welchem die Reaction

¹ Monatshefte für Chemie, 22 (1901), 587.

² B., 33 (1900), 572.

schon in einigen Minuten beendet ist. Bei diffuser Beleuchtung tritt die vollständige Rothfärbung nach mehreren Stunden ein, beim Stehen in offener Schale unter gleicher Belichtung nach ungefähr einem Tage.

Längeres Verweilen im Apparate schadet nicht sonderlich, da es sich zeigte, dass die alkalische Lösung der Säure in Sauerstoffatmosphäre diesen während eines Tages nicht merklich absorbierte.

Höhere Alkaliconcentrationen vermindern erheblich die Ausbeute an Oxydationsproduct. Mit einer zehnprocentigen Kalilauge entstand schon in der alkalischen Lösung ein feinnadeliger Niederschlag eines grünlichen Körpers, der jedoch nicht weiter untersucht wurde. Zur Oxydation diente der in Fig. 1 ersichtlich gemachte Apparat, dessen Zusammenstellung aus der Zeichnung ohneweiters zu entnehmen ist.

Nachdem das Rohr *P* mit der Pumpe verbunden ist und gesaugt wird, steigt aus dem die alkalische Lösung enthaltenden Reservoir *R* die Flüssigkeit in den Röhren *A*, *D* und *F* gleich hoch und so lange, bis soviel der Flüssigkeit aus dem Reservoir aufgesaugt ist, dass der untere Theil von *A* den Flüssigkeitsspiegel berührt, von welchem Augenblicke an nun Flüssigkeit und Luft durch *A* zugleich eingesaugt

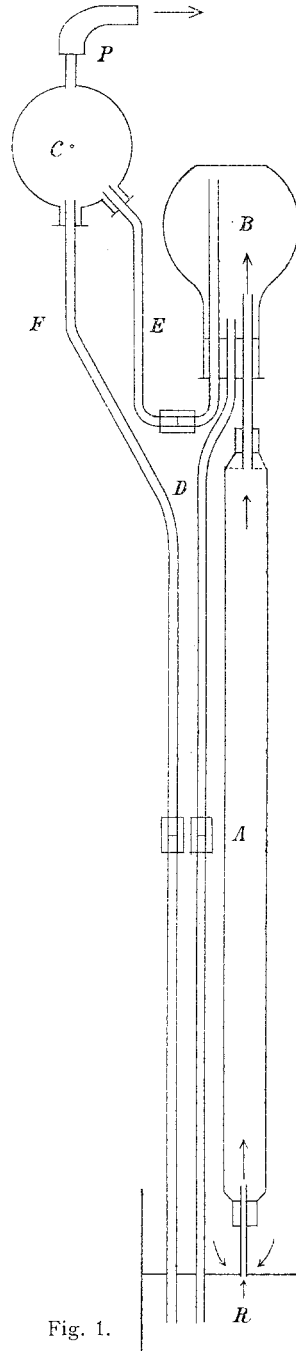


Fig. 1.

werden. Durch in *A* befindliche, kurz abgeschnittene Glasröhrchen wird die Luft zu feiner Vertheilung gebracht.

Im Gefäße *B* trennt sich das Flüssigkeit-Luftgemisch; die Flüssigkeit rinnt durch *D* ins Reservoir zurück, weil die volle Flüssigkeitssäule in *D* specifisch schwerer ist als die in *A* befindliche Säule des Luft-Flüssigkeitsgemisches.

Durch *E* wird die Luft nach *C* gesaugt und gelangt von da aus in die Pumpe. Wenn die Schaumentwicklung stark ist, wird *B* damit vollständig gefüllt und der Schaum nach *C* übergerissen, wird hier wieder zu Flüssigkeit, welche durch *F* ebenfalls nach *R* abfließt.

Bei schwachem Saugen »athmet« der Apparat, die Flüssigkeit fließt durch *D* stoßweise ab und man kann das Schwingen der Flüssigkeitsoberfläche in *R* deutlich sehen. Bei stärkerem Saugen functioniert der Apparat gleichmäßig. Der Abfluss durch *D* ist verhältnismäßig stark, was man beobachten kann, wenn man *D* wenig über den Spiegel im Reservoir hebt.

Die durch die Function des vorstehend beschriebenen Apparates erhaltene oxydierte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf sich Flocken eines braunen, nicht krystallisiert zu erhaltenden Körpers ausscheiden, der vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Es hat sich hiebei als sehr zweckmäßig erwiesen, die angesäuerte Lösung behufs gründlicher Abscheidung dieses braunen Körpers mehrere Tage stehen zu lassen, da das Autoxydationsproduct sich von dem braunen, harzigen Körper, wenn man sofort filtriert und ausäthert, nicht oder nur schwierig trennen lässt.

Mit Beobachtung dieser Vorsicht gelingt es, durch Ausschütteln mit Äther ungefähr 8% der angewandten Anthragallolmenge an dem Autoxydationsproducte zu erhalten, das, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zahlen ergab:

0·3426 g Substanz gaben 0·7770 g Kohlensäure und 0·1154 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O_5$
C	61·85	62·07
H	3·74	3·45

Daraus ergibt sich die Richtigkeit der Formel $C_{12}H_8O_5$.

Auch die in der ersten Abhandlung angegebenen Verbrennungen stimmen mit den aus der Formel $C_{12}H_8O_5$ berechneten Resultaten besser überein als mit den aus $C_{12}H_{10}O_5$ erhaltenen, wie folgt:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{12}H_{10}O_5$	$C_{12}H_8O_5$
C	61·84	61·81	61·54	62·07
H	4·05	4·00	4·27	3·45

Der mit Dimethylsulfat bereitete Ester, dessen Darstellung bereits in der I. Mittheilung beschrieben wurde, schmolz vollständig gereinigt bei 144° und gab, der Analyse unterzogen, nachstehende Zahlen:

- I. 0·3009 g Substanz gaben 0·6937 g Kohlensäure und 0·1287 g Wasser.
- II. 0·3460 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3182 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{12}H_7O_5 \cdot CH_3$
C	62·9	—	—	63·41
H	4·06	—	—	4·07
CH ₃	—	5·87	5·67 ¹	6·09

Ferner wurde die Bestimmung der Basicität der in Frage stehenden Substanz nach der Methode von Fuchs vorgenommen, welche folgende Zahlen ergab:

¹ Die Zahl 5·67 stammt von einer Bestimmung, die bereits in der I. Mittheilung angeführt wurde.

- I. 0·0558 g Substanz, aus Anthragallol gewonnen, entwickeln bei einem Drucke $B = 740\cdot5$ mm und einer Temperatur $T = 19^\circ$ an feuchtem Schwefelwasserstoff 12 cm³.
- II. 0·0906 g Substanz, aus Anthragallol gewonnen, entwickeln bei einem Drucke $B = 756$ mm und einer Temperatur $T = 20^\circ$ an feuchtem Schwefelwasserstoff $18\cdot8$ cm³.
- III. 0·0424 g Substanz, nach Liebermann synthetisch dargestellt, entwickeln bei einem Drucke $B = 748$ mm und einer Temperatur $T = 18\cdot6^\circ$ an feuchtem Schwefelwasserstoff $9\cdot00$ cm³.

Gefunden in Procenten ersetzbaren Wasserstoff (Autoxydationsproduct)		Gefunden in Procenten ersetzbaren Wasserstoff (Liebermann'sche Substanz)		Berechnet für $C_{12}H_8O_5$
I.	II.	III.		
0·87	0·84	0·85		0·86 ¹

Die auf die Formel $C_{12}H_6O_5Ag_2$ umgerechnete Analyse des Silbersalzes, welche in der ersten Mittheilung auf die muthmaßliche Formel $C_{12}H_8O_5Ag_2$ bezogen war, ergibt:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6O_5\cdot Ag_2$
Ag	48·4	48·4

Weiters wurde durch Kochen der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat das Bleisalz, ein schön rothes Pulver, dargestellt und ergab, der Analyse unterzogen, nachstehende Zahlen:

0·5622 g Substanz gaben 0·3915 g Bleisulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6O_5\cdot Pb$
Pb	47·57	47·37

¹ Soweit Fuchs die Untersuchung über Oxysäuren durchgeführt hat (Monatshefte für Chemie, 9 [1888], 1143), wird bei denselben bei der Einwirkung von Alkalisulhydraten nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe ersetzt. Nach obigen Resultaten ist man gezwungen, anzunehmen, dass in diesem Falle auch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe substituiert wird, was wohl dem Einflusse der Ketogruppen zuzuschreiben wäre.

Um die Identität des aus Anthragallol durch Autoxydation erhaltenen Körpers mit der von C. Liebermann¹ aus Bromnaphtochinonmalonester dargestellten Oxy- α -naphtochinonessigsäure völlig sicher zu stellen, wurde letztere von uns synthetisch dargestellt und aus Alkohol in sehr schönen Krystallen erhalten, welche krystallographisch zu untersuchen und mit unserem Autoxydationsproducte zu vergleichen Herr Prof. Becke die große Güte hatte.

Auf unsere Anfrage hat Herr Prof. C. Liebermann seine Zustimmung zur krystallographischen und spectroscopischen Untersuchung seiner Oxy- α -naphtochinonessigsäure zum Zwecke der Identifizierung mit dem Autoxydationsproducte gegeben und uns zugleich eine Probe seiner Substanz übersendet, wofür wir ihm den besten Dank aussprechen.

Herr Prof. Becke theilt Folgendes mit:

»Die beiden übergebenen Proben sind krystallographisch gleichartig.

Die Krystalle sind monoklin prismatisch. Die vorherrschenden Formen (100), (110), (011); untergeordnet, und nur an den

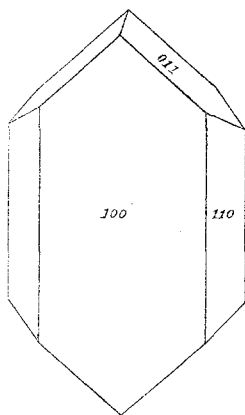


Fig. 2.

größeren durch Autoxydation dargestellten Krystallen treten auf: (010), (001), ($\bar{1}11$), (012). Der Habitus der Krystalle ist tafelig nach (100).

¹ B., 33 (1900), 572.

Die Elemente, abgeleitet aus folgenden Mittelwerten:

$$100.110 = 39^\circ 13', \quad 010.011 = 50^\circ 32', \quad 100.011 = 75^\circ 48'$$

sind:

$$\beta = 108^\circ 32', \quad a : b : c = 0.8558 : 1 : 0.8635.$$

Winkeltabelle.

	Gemessen	Berechnet
100.110.....	39° 7'	39° 13'
110.010.....	50 53	50 47
110.110.....	78 36	78 26
110.110.....	101 15	101 34
010.011.....	50 47	50 32
001.011.....	39 28	39 28
011.011.....	79 12	78 56
011.011.....	100 30	101 4
100.011.....	75 54	75 48
100.011.....	104 18	104 12
100.111.....	61 41	61 11
111.011.....	42 42	43 1
100.111.....	118 34	118 49

Die Krystalle zeigen keine merkliche Spaltbarkeit. In optischer Beziehung zeigt sich auf 100 gerade Auslöschung und im Konoskope ein monosymmetrisches Interferenzbild, welches darauf schließen lässt, dass die Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene liegt. Im Raume zwischen den Flächen 100 und 001 tritt eine der optischen Axen, zwischen 100 und 001 die Mittellinie α aus. Der Abstand der Axe von der Normalen 100 ist so groß, dass das Axenbild erst mit dem Fuess'schen Axenwinkelobjective sichtbar wird.

Die Doppelbrechung ist sehr stark; Pleochroismus ist durch 100 nicht erkennbar. Farbe dunkel honiggelb.«

Ferner hatte Herr Hofrath J. M. Eder die große Güte, beide Substanzen spectroscopisch zu untersuchen. Er theilt Folgendes mit:

»Die von den Herren M. Bamberger und A. Praetorius durch Autoxydation hergestellte Oxy- α -naphtochinonessig-

säure wurde von mir spectralanalytisch untersucht und speciell mit dem von Herrn Prof. Liebermann synthetisch erhaltenen Präparate verglichen. Da die freie Säure in ihren hellgelben Lösungen kein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt, so gieng ich zum Kalisalze dieser Verbindung über. Es wurde durch Auflösen von 0·05 g der Oxynaphtochinonessigsäure in 24 cm^3 Ätzkalilösung (1 : 1000) hergestellt. Diese concentrirte, intensiv orangeröthe Lösung wurde mit Wasser verdünnt und auf diese Weise klare orangegelbe Lösungen von der Concentration 1 : 1000 (d. i. 1 g Substanz im Gesamtvolumen von 1 l), 1 : 5000 und 1 : 10.000 hergestellt.

Zunächst wurden die beiden verschiedenen Präparate colorimetrisch in einem Colorimeter nach C. H. Wolf (bezogen von Krüss in Hamburg) untersucht¹ und keinerlei Unterschied im Färbevermögen constatirt, sondern es zeigte sich Farbengleichheit.

Das Absorptionsspectrum der wässerigen Lösung des oxynaphtochinonessigsäuren Kaliums zeigt mäßige Absorption im Gelbgrün; die Lichtabsorption steigt gegen Grün und Blaugrün rasch an und ist im Blau und Violett bei einigermaßen stärkerer Concentration vollkommen, was mittels Spectrumphotographie bei Sonnenlicht constatirt wurde.

Da die Lösungen der genannten Substanzen keinerlei charakteristische Absorptionsbänder, sondern nur einseitige Absorption aufweisen, so schritt ich zu der Bestimmung des Extinctionscoefficienten mittels quantitativer Spectralanalyse, um die spectralanalytische Eigenschaft derselben charakterisieren zu können. Hiezu wurde ein Krüss'scher Spectralapparat mit symmetrisch sich öffnendem Doppelspalte unter Anwendung der Vierordt'schen Methode benützt.² Die Lösung des oxynaphtochinonessigsäuren Kaliums wurde in der Concentration 1 : 5000 und 1 : 10.000 zur Bestimmung der Lichtstärke des durch die Lösung gegangenen Lichtes (J'), des Extinctionscoefficienten (e) und des Absorptionsverhältnisses (a) nach

¹ Krüss, Colorimetrie und Spectralanalyse, 1891, S. 9.

² Krüss, Colorimetrie und Spectralanalyse, 1891, S. 79. — Traube, Physikalisch-chemische Methoden, 1893, S. 186.

Vierordt benützt.¹ Als Lichtquelle für die spectrocolorimetrische Untersuchung diene Petroleumlicht.

Die quantitative Lichtabsorption bestimmte ich in Spectralzonen von der Wellenlänge $\lambda = 583$ bis 543 , d. i. in jenen Spectralbezirken, wo die Absorption vom schwachen Beginne bis zur bedeutenden Größe anwächst.

Zur Einstellung auf gleiche Helligkeit wurde zu Beginn der Messung die obere Spalthälfte des Doppelspaltes auf den Trommeltheil $90\cdot5$ verengt, wenn der untere Spalt auf 100 Theile eingestellt war, um den Einfluss des Lösungsmittels auf den Wert J' infolge der Lichtabsorptions- und Reflexionsverluste zu corrigieren. In nachfolgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt:

Absorptionsspectrum des oxy- α -naphtochinonessig-sauren Kaliums.

Concentration c	Spectral- bezirk λ	Durch Autoxydation nach Bamberger und Praetorius			Synthetisch nach Liebermann		
		Licht- stärke J'	Extinc- tions- Coeffi- cient e	Absorp- tionsver- hältnis $a = \frac{c}{e}$	Licht- stärke J'	Extinc- tions- Coeffi- cient e	Absorp- tionsver- hältnis $a = \frac{c}{e}$
$c = 1:5.000$	583—577	0·671	0·1733	0·001154	0·650	0·1872	0·001069
	577—571	0·489	0·3100	0·000645	0·460	0·3372	0·000593
	571—565	0·559	0·2525	0·000396	0·549	0·2610	0·000383
$c = 1:10.000$	565—559	0·400	0·3980	0·000251	0·389	0·4100	0·000244
	559—554	0·309	0·5100	0·000196	0·309	0·5101	0·000196
	554—549	0·233	0·6327	0·000158	0·228	0·6420	0·000156
	549—543	0·168	0·7747	0·000129	0·179	0·7471	0·000134

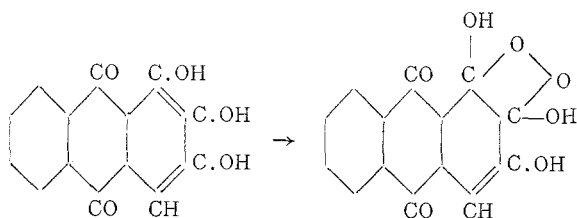
¹ Wird die Intensität des Lichtes (Lichtstärke), welche übrig bleibt, wenn Licht von der Lichtstärke = 1 durch eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm Dicke hindurchgeht, mit J' bezeichnet, so ist der »Extinctionscoefficient« $e = -\log J'$; bezeichnet man als Concentration c der Lösung die in 1 cm³ Lösung enthaltene

Vergleicht man die Extinctionscoefficienten und das Absorptionsverhältnis des durch Autoxydation und andererseits des synthetisch nach Liebermann hergestellten oxy- α -naphtochinonessigsäuren Kaliums, so ergibt sich für den Spectralbezirk $\lambda = 583 - 543$ ein annähernd gleicher Gang der Zunahme des Extinctionscoefficienten, respective Abnahme des Absorptionsverhältnisses mit abnehmender Wellenlänge des zur Absorption gelangenden Spectralbezirkes. Die vorhandenen Abweichungen liegen innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze der angewandten Methode.

Somit ist es höchst wahrscheinlich, dass beiderlei Präparate der Oxy- α -naphtochinonessigsäure identisch sind.«

Aus den bisher angeführten analytischen, krystallographischen und spectroscopischen Daten ergibt sich zweifellos, dass unsere durch Autoxydation des Anthragallols erhaltene Substanz mit der von C. Liebermann aus Bromnaphtochinonmalonester dargestellten Oxy- α -naphtochinonessigsäure identisch ist.

Was den Vorgang des Autoxydationsprocesses anbelangt, so können wir nur Vermuthungen aussprechen, da sich leider keine Zwischenproducte fassen ließen. Der Vorgang dürfte nach folgenden Grundzügen verlaufen: Die erste Phase bestünde in der Bildung eines superoxydartigen Körpers nach dem Schema:



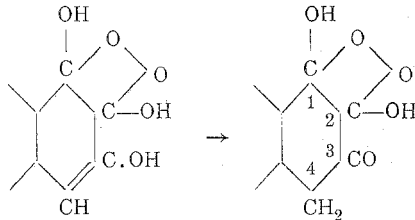
Die Bildung superoxydartiger Körper ist bereits in zahlreichen Fällen beobachtet worden.¹

Anzahl Gramme der gelösten Substanz, so ist das »Absorptionsverhältnis«

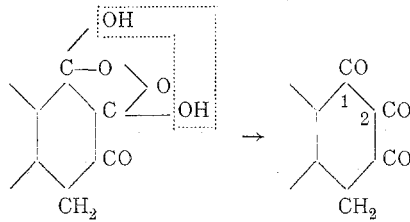
$$a = \frac{c}{e} \cdot$$

¹ Baeyer und Villiger, B., 33 (1900), 1575; C. Engler, B., 33 (1900), 1097.

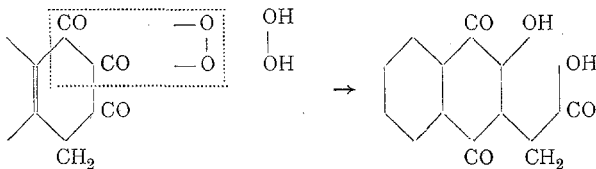
Der peroxydierte Kern, der zufolge seiner Constitution aliphatisch reagiert und in dem die Hydroxylgruppe neben der Doppelbindung nicht beständig ist, müsste folgende Umlagerung erleiden:



Unter Abspaltung von Hydroperoxyd, welches nachgewiesen wurde, gieng der Kern in ein cyclisches Triketon über, von dem aus die Ringspaltung leicht vor sich gehen könnte.

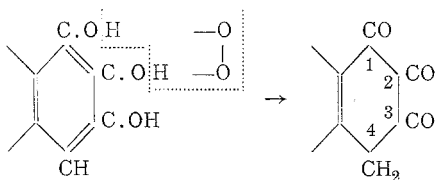


Der Complex der Kohlenstoffatome 1 und 2 kann durch Oxydation als Oxal- oder Kohlensäure abgespalten werden, und zur Absättigung der zwei freien Valenzen des nun gesprengten Kernes liefert ein Molecül Hydroperoxyd die beiden Hydroxylgruppen, eine Reaction, die man bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Benzaldehyd beobachtet hat.



Das sonst noch nachweisbare Hydroperoxyd dürfte von Nebenreactionen herrühren.

Möglicherweise verläuft auch der Process so, dass sich der Sauerstoff mit dem labilen Wasserstoffe des Autoxydators (Anthragallo) zu Hydroperoxyd vereinigt.



Bei der Abspaltung des Wasserstoffsperoxyds entstünde vorerst das cyclische Orthodiketon, worauf dann die Umlagerung an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 stattfindet.

Der weitere Process vollzieht sich, wie früher beschrieben.

Wir sind weit entfernt, diese Erklärung als einwurfsfrei hinzustellen, doch vermag sie den überaus complicierten Vorgang der Autoxydation des Anthragallols befriedigend zu erklären.

Zum Schlusse möge es uns gestattet sein, den Herren Prof. F. Becke und Hofrath Eder für ihre freundlichen Beiträge den wärmsten Dank auszusprechen.
