

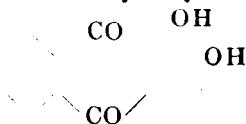
Thiophenoläther reagiren in der gleichen Weise und haben wir bereits mehrere dahingehörige Thiosäuren dargestellt. Phenole, wie Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Thiophenole, Oxyaldehyde, Alizarin reagiren sämmtlich mit dem Harnstoffchlorid und wir sind zur Zeit mit einer eingehenden Untersuchung der Reactionsproducte beschäftigt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

183. C. Liebermann und W. Wense: Zur Kenntniss der färbenden Oxyanthrachinone.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar von Hrn. Liebermann.)

Der Eine von uns hat gemeinsam mit v. Kostanecki¹⁾ früher gezeigt, dass die Constitutionsunterschiede der färbenden Oxyanthrachinone von den nicht färbenden isomeren darin bestehen, dass die färbenden sämmtlich zwei ihrer Hydroxyle in der Alizarinstellung:



die nicht färbenden dagegen andere Hydroxylstellungen mit Ausschluss der Alizarinstellung besitzen. Eine Reihe von Versuchen, welche im Hinblick auf diese Theorie auf Veranlassung des Einen von uns von v. Kostanecki und Niementowski²⁾, Noah³⁾, Cahn⁴⁾, Birukoff⁵⁾ und Wende⁵⁾ ausgeführt wurden, haben durchweg zur Bestätigung der Theorie geführt. Da durch diese Versuche aber vornehmlich nur theils nicht färbende Oxyanthrachinone, theils Anthragallolabkömmlinge berührt wurden, so schien es von Interesse, noch einige andere Fälle herbeizuziehen, welche zu dem Alizarin selber in näherer Beziehung ständen.

Eine solche Gelegenheit zur Prüfung der Theorie schien folgende Betrachtung darzubieten:

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2145.

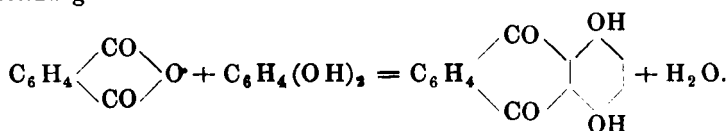
²⁾ Diese Berichte XVIII, 2138.

³⁾ Diese Berichte XIX, 332, 751, 2337.

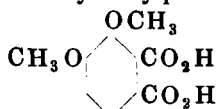
⁴⁾ Diese Berichte XIX, 755, 2333.

⁵⁾ Siehe die folgenden Abhandlungen.

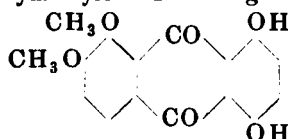
Durch Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und concentrirter Schwefelsäure erhielt Baeyer Chinizarin nach folgender Gleichung:



Da Hemipinsäure eine Dioxymethylphthalsäure von der Constitution



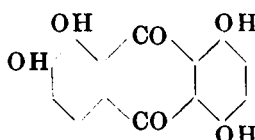
ist, so sollte dieselbe unter gleichen Bedingungen sich mit Hydrochinon zu einem Dioxymethylchinizarin folgender Constitution:



paaren lassen.

Da Chinizarin nicht oder doch nur spurenweise¹⁾ Beizen anfärbt, und ebensowenig die Aether der Oxyanthrachinone²⁾, denen das Dioxymethylchinizarin vermöge seiner beiden Oxymethyle zugehören würde, an sich eine Färbung der Beizen veranlassen, so sollte auch Dioxymethylchinizarin Beizen nicht färben.

Gelingt es aber dann, die Methylgruppen abzuspalten, so würde die neue Verbindung



gleichzeitig ein Alizarin- und ein Chinizarin sein und diese müsste, wenn die erwähnte Färbetheorie richtig ist, dann die färbenden Eigenschaften des Alizarins, vielleicht etwas modificirt durch die Anwesenheit der Chinizingruppe, zeigen.

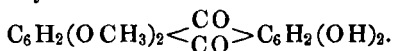
¹⁾ Wohl von einer meist vorhandenen geringen Verunreinigung mit Purpurin herrührend.

²⁾ Nicht allein Alizarindiäthyläther $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ färbt Beizen nicht, sondern ebensowenig Alizarinmonomethyläther, obwohl dieser sich in Alkalien mit schön rother Farbe löst und also Säurenatur besitzt. Die Ursache des Nichtfärbens liegt auch hier wieder darin, dass für die Salzbildung, und dem entsprechend die Beizfärberei auch im Alizarinmonomethyläther nur eins der Hydroxyle der Alizarinstellung frei ist.

Die Versuche liessen sich in der That zum Theil in der gewünschten Weise ausführen.

Die Hemipinsäure condensirt sich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure leicht mit Hydrochinon¹⁾. Als bestes Verhältniss wendet man auf 10 g Hemipinsäure 6 g Hydrochinon und 25 g concentrirte reine Schwefelsäure an und erhitzt die Mischung 2 Stunden lang auf 130°. Bei der Reaction ist eine schwache Entwicklung von schwefliger Säure nicht zu vermeiden. Das Product wird in Wasser gegossen, die ausfallende Substanz abfiltrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, einmal mit Eisessig und einigemal aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung erhält man so in mikroskopischen länglichen Blättchen von braunrother Farbe, bei 225—230° schmelzend. Die Ausbeute ist gering; sie beträgt nur 5 pCt. der theoretischen. Aus den angegebenen Gründen bezeichnen wir die Verbindung als

Dimethyläther des Chinalizarins:



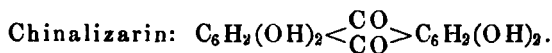
Sie ist ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, etwas weniger in heissem Alkohol oder heissem Benzol. Alkalien lösen sie mit blauvioletter Farbe, ähnlich der der Chinizarinlösung, auf. Mit Baryt- und Kalkwasser, sowie mit Bleiessig giebt die alkoholische Lösung blaue Niederschläge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schön königsblauer Farbe und unterscheidet sich dadurch vom Chinizarin, welches eine rothe Lösung mit orangefarbiger Fluorescenz giebt. Das Spectrum dieser Lösungen weicht, in Folge der vorhandenen Oxymethylgruppen, von dem der Chinizarinlösung beträchtlich ab. Beizen färbt die Substanz nur spurenweise und zwar mit den Farben des unten beschriebenen Chinalizarins an. Diese geringe Färbung rührt offenbar von kleinen Mengen Chinalizarins her, welche bei der Bildung der Substanz durch gleichzeitige Abspaltung von Methylgruppen entstehen und welchen die oben bei der Darstellung erwähnte Gasentwicklung zuzuschreiben ist. Unsern Dimethyläther ganz vollständig von Chinalizarin zu befreien, gelang uns bei den geringen Mengen verfügbaren Materials und der Schwierigkeit der Trennung beider Verbindungen nicht vollständig; doch zeigte die geringe Färbekraft des Methyläthers gegenüber der äusserst kräftigen gleicher Mengen des Chinalizarins, dass man es in ersterem mit einer nur mit Spuren Farbstoffs verunreinigten nicht färbenden Verbindung zu thun hat.

¹⁾ Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass das Product nicht etwa ein Reactionsproduct der Hemipinsäure an sich ist, sondern nur durch Zusammenwirken von Hemipinsäure und Hydrochinon entsteht.

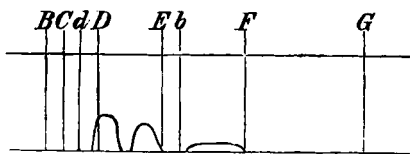
Auf eine solche Beimischung deuten auch die Analysen hin.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{12}O_6$
C	63.38	63.23	64.00 pCt.
H	3.46	3.75	4.00 „

Eine Acetylverbindung erhält man durch Behandeln der Substanz mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid in Form von kleinen Nadelchen, die durch Fällung ihrer Lösung in Chloroform mit Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei $210-211^{\circ}$. Sie löste sich kaum in kaltem Alkohol, Aceton oder Ligroin, leichter in kaltem Benzol, heissem Alkohol oder Aceton, und zerfloss mit wenig Chloroform. Aus den Analysenzahlen ergab sich, dass bei der Reaction theilweise Abspaltung von Methylgruppen stattgefunden hatte.



Zur Abspaltung der Methylgruppen wurde die heiss gesättigte Lösung des Methyläthers in Eisessig auf etwa 15° abgekühlt und mit Salzsäuregas gesättigt. Die Mischung wurde darauf im Einschlussrohr 3—4 Stunden auf 200° erhitzt. In den Röhren befindet sich dann die neue Substanz in schönen langen tiefrothen Nadeln abgeschieden. Sie ist in allen Lösungsmitteln viel weniger löslich als der Dimethyläther, sodass man sie z. B. durch Auskochen mit wenig Eisessig von ihm befreien kann. Am leichtesten löst sie sich noch in siedendem Eisessig, weniger leicht in heissem Benzol oder Alkohol. Sie krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in dünnen Nadelchen. Die Färbungen ihrer Lösungen in Alkali und in concentrirter Schwefelsäure sind denen ihres Dimethyläthers fast gleich, die Lösung in Schwefelsäure auch bei spectroscopischer Betrachtung. Das Baryt- und das Kalksalz sind in Wasser unlöslich. — Das Chinalizarin sublimirt in schön dunkelrothen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Bei 275° ist es noch ungeschmolzen. Mit Zinkstaub destillirt gab es reichlich Anthracen, das einmal umkrystallisirt bei 210° schmolz und bei der Oxydation Anthrachinon vom richtigen Schmelzpunkte lieferte.



Bei der Analyse ergab das Chinalizarin:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_6$
C	62.05	61.76 pCt.
H	3.18	2.84 „

Chinalizarin färbt die Beizen sehr schön und kräftig an. Anfangs konnten wir diese Eigenschaft nur schlecht beobachten, bis wir erkannten, dass der Farbstoff lediglich seiner grossen Schwerlöslichkeit

in Wasser¹⁾ wegen in der gewöhnlichen Weise nicht färbte. Für die Färberei muss daher Alkohol als Lösungsmittel dem Wasser zugesetzt werden. Die Färbungen der einzelnen Beizen nähern sich denen des Alizarins, sind aber sowohl im Roth als im Violett um ein beträchtliches blauer und gleichen am meisten den bei denselben Beizen mit Cochenille erzielbaren.

Tetraacetylchinalizarin, $C_{14}H_4(OC_2H_3O)_4O_2$,

krystallisirt beim Versetzen seiner Lösung in Chloroform mit Alkohol in Nadelchen, die bei ca. 201° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	59.48	60.00 pCt.
H	3.74	3.36 »

Dieselbe Reihenfolge der Erscheinungen, welche die Reaction der Hemipinsäure gegen Hydrochinon darbietet, wurde auch bei der Einwirkung von Hemipinsäure auf *p*-Kresol unter ähnlichen Bedingungen erhalten. Die Zwischenstufe des nichtfärbenden Oxymethylalizarindimethyläthers ist hier jedoch noch schwerer festzuhalten, so dass auch das erste Reactionsproduct meist gleich ziemlich stark färbt. Nur selten gelang es, durch möglichst niedrig gehaltene Bildungstemperatur, diese Verbindung rein, d. h. ganz ohne Färbevermögen zu erhalten. Als dieselbe darauf zur Abspaltung der Methyle in Eisessiglösung mit rauchender Salzsäure auf 170° erhitzt wurde, entstand nun sogleich der erwartete, sehr intensiv färbende Farbstoff, offenbar ein Oxyalizarin, von bestimmter Constitution. Da diese Verbindungen aber bisher noch nicht analysirt worden sind, so muss die ausführlichere Mittheilung über dieselben bis auf Weiteres verschoben werden.

¹⁾ Bei der Beurtheilung der Oxyanthrachinone und ähnlicher Farbstoffe in Wasser muss man bei Verwendung der gegenwärtig meist im Handel befindlichen Reagentgläser und Glassorten sehr vorsichtig sein. Diese Gläser sind nämlich häufig so basisch, dass sie bei blossem Kochen mit vorgenannten Farbstoffen heftig angegriffen werden, wobei gefärbte Lösungen, scheinbar des Farbstoffs, in Wahrheit seiner Alkali- und Erdalkalisalze entstehen.