

509. C. Liebermann und M. Römer: Ueber Alkannin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Der Farbstoff der Alkannawurzel, welche früher mehr als heute auch in der Färberei Verwendung fand, ist zwar vor fast 70 Jahren von Pelletier beschrieben und dann noch mehrmals untersucht worden, trotzdem ist aber über ihn wenig Genauereres, namentlich auch nicht darüber, welcher der bekannten Farbstoffgruppen er zugehört, festgestellt worden. Carnelutti und Nasini¹⁾, welche ihn zuletzt untersuchten, stellten für ihn die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ auf, welche nach ihnen 2 durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

Der Umstand, dass das Alkannin die Beizen mit lebhafteren Farbtönen anfärbt, die denen des von dem Einen von uns kürzlich beschriebenen Chinalizarins entfernt ähnlich seien, sowie der fernere Umstand, dass die prachtvoll blaue alkalische Lösung des Alkannins ein Spectrum zeigt, welches bis auf eine kleine Verschiebung nach Roth hin dem Spectrum der alkalischen Alizarinlösung gleicht, liess uns eine genauere Kenntniss des Alkannins wünschenswerth erscheinen.

Wir bedienten uns für unsere Versuche eines Alkanninpräparates, welches von Trommsdorff's chemischer Fabrik in den Handel gebracht wird, und durch Extraction der Alkannawurzeln mit leichten Petroleumproducten und Abdestilliren des Petrols aus dem filtrirten Extract gewonnen wird. Dasselbe stellt eine salbenartige, tief rothbraune, etwas metallisch glänzende Masse von unangenehm süßlichem Geruch dar. Wie sich ergab, besteht dieselbe zwar zum grösseren Theil aus fett- und wachsartigen Substanzen, ist aber auch recht reich an Alkannin, und würde für Gewinnung des Letzteren ein ganz vorzügliches Ausgangsmaterial sein, wenn nicht die genannten Begleiter, indem sie sehr vielen Lösungsmitteln gegenüber sich dem Alkannin ganz ähnlich verhalten, der Trennung und Reindarstellung grosse Schwierigkeiten entgegenstellten.

Zuletzt erwies sich zur Gewinnung des Alkannins aus diesem Präparat folgender Weg am geeignetsten: Je etwa 200 g Alkanningerste wurden in einer tiefen Porzellanschale mit verdünnter Alkalilösung in der Kälte mit dem Pistell gut durchgeknetet, die blaue Lösung, ohne sie allzulange der Luft auszusetzen, durch einen Spitzbeutel von Kattun gegossen und nachdem sie hier fast klar durchgelaufen, nochmals durch ein Sternfilter filtrirt.

Die alkalischen Lösungen werden sogleich mittelst Essigsäure gefällt; um dem hierbei in rothbraunen Flocken ausgefallten Alkannin

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1514.

den Aschengehalt besser zu entziehen, wird gleichzeitig etwas Salzsäure zugesetzt.

Mit Salzsäure allein lässt sich in diesem Stadium der Extraction die Fällung nicht vornehmen, weil man dabei nicht filtrirbare Flocken erhält.

Der bei dem ersten Auszug mit Alkali in der Reibschale gebliebene Rückstand wird mehrfach in derselben Weise mit kaltem Alkali ausgezogen und mit den alkalischen Lösungen wie oben verfahren. Ganz an Alkannin erschöpfen lässt sich der Rückstand nicht; man setzt das Ausziehen daher so lange fort als die Fällung mit Säure noch reichlich und nicht allzu feine Flocken des Farbstoffes abscheidet.

In der Reibschale bleibt zuletzt eine schwarze Masse, welche hauptsächlich aus Fetten und Wachsarten besteht.

Hierauf wird der Farbstoff noch mehrmals hinter einander in kaltem Alkali gelöst und mit Säure, wobei man jetzt zweckmässig Salzsäure benutzt, ausgefällt, dann auf Porzellan getrocknet, in wenig Benzol, in dem er schon in der Kälte sehr leicht löslich ist, gelöst,filtrirt und das Benzol verdunstet. In einzelnen Fällen wurde das Lösen in Benzol wiederholt und von Neuem in absolutem Aether gelöst und verdunstet. Der Farbstoff wird dabei stets in dunkelroth kantharidenglänzenden spröden Krusten, aber stets ohne Spur von Krystallisation erhalten. War das Auswaschen der letzten Fällung mit Salzsäure vollkommen, so ist der Farbstoff aschefrei, anderenfalls enthält er stets Asche.

Eine andere, aber umständlichere Methode zur Gewinnung des Farbstoffes beruht darauf, das käufliche Rohalkannin mit absol. Aether zu behandeln, wobei hauptsächlich der Farbstoff unter Zurücklassung der grössten Menge des Wachses in Lösung geht. Der nach Verjagung des Lösungsmittels aus der ätherischen Lösung erhaltene, noch harzige Farbstoff bildet jetzt ein wesentlich besseres Ausgangsmaterial zur Bearbeitung nach der erst angeführten Vorschrift.

Die Analysen des Farbstoffes liegen den von Carnelutti und Nasini erhaltenen ziemlich nahe und führen zur Formel $C_{15}H_{12}O_4$ oder $C_{15}H_{14}O_4$, welche letztere bereits Carnelutti und Nasini annehmen. Aus verschiedenen Darstellungen wurde, event. nach Abzug geringer Mengen Asche, erhalten:

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{15}H_{12}O_4$	für $C_{15}H_{14}O_4$
C	70.43 69.36 70.00 70.30	70.31	69.76 pCt.
H	4.73 5.39 5.41 5.46	4.69	5.42 ,

Für die Analyse geeignete Derivate des Alkannins liessen sich bisher nicht gewinnen. Dagegen gelangt man durch die Zinkstaub-reaction zu einem theilweisen Einblick in die Verbindung.

Ueber glühenden Zinkstaub geleitet giebt das Alkannin Kohlenwasserstoffe, welche beim Erkalten grossentheils erstarren.

Die Ausbeute und das Erstarrungsvermögen der Kohlenwasserstoffe hängen übrigens sehr wesentlich von der Leitung des Proesses ab; man muss das Zinkstaubrohr erst der ganzen Länge nach längere Zeit gelinde, dann von hinten nach vorn vorschreitend zum starken Glühen erhitzen. Der erstarrende Kohlenwasserstoff ist, wie unten gezeigt wird, Methylanthracen.

Dass letzteres bei der Reaction nicht allein für sich, sondern zugleich mit anderen Kohlenwasserstoffen auftritt, liegt nicht sowohl an der Uneinheitlichkeit des Alkannins, als vielmehr daran, dass letzteres eine verhältnissmässig sehr geringe Flüchtigkeit und Sublimationsfähigkeit besitzt, bei der Temperatur der Zinkstaubdestillation sich daher leicht vollständig zersetzt und Zerfallsproducte liefert.

Da die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ziemlich mangelhaft ist, so waren wir genöthigt, beträchtliche Mengen reinen Alkannins für den Versuch zu opfern. Auch darf hierbei eine Verbrennungsröhre mit nicht mehr als 1.5 g Alkannin beschickt werden.

Von den aufgefangenen Kohlenwasserstoffen ging bei ca. 280—290° ein wasserstoffreicher Kohlenwasserstoff über, dann stieg das Thermometer schnell über die Thermometergrenze, während ein gelber anthracenähnlicher Kohlenwasserstoff destillirte, und in der Vorlage erstarrte.

Beim schliesslichen Ueberhitzen der Wandungen des Destillirkölbchens geht dann noch ein zähflüssiges, gelbes Oel über, das mit aufzufangen man sich wohl hüten muss, da schon kleine Mengen desselben den anthracenartigen Kohlenwasserstoff wieder lösen.

Der feste Kohlenwasserstoff gereinigt verhält sich wie Methylanthracen, dem etwas Anthracen beigemischt ist. Dementsprechend ergab er bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet	
		f. C ₁₅ H ₁₂	f. C ₁₄ H ₁₀
C	94.16	93.74	94.38 pCt.
H	6.16	6.26	5.62 »

Der Schmelzpunkt lag bei ca. 203°. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig ergab der Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Anthrachinon, Methylanthrachinon und Anthrachinoncarbonsäure, welche zuerst gemeinsam aus dem Oxydationsgemisch durch Wasser gefällt werden. Die Anthrachinoncarbonsäure lässt sich dann von den beiden Chinonen durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak, die rückständigen Chinone durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen.

Das Methylanthrachinon zeigt den Schmelzpunkt 175—177°. Ein Theil der Chinone wurde durch Sulfurirung u. s. w. in Alizarin übergeführt.

Wenn auch der wenig glatte Verlauf der Zinkstaubreaction einige Vorsicht erheischt, so lässt sich hiernach doch das Alkannin wohl als ein Derivat des Methylanthracens betrachten und dürfte wohl als ein Dioxymethylanthrachinon oder als eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung anzusehen sein. Die Wiederaufnahme der Untersuchung nach den Ferien wird hoffentlich diese Frage entscheiden.

Sehr interessant wird es dann sein, zu erfahren, welcher Dioxyanthrachinonstellung diese Verbindung entspricht, die doch sowohl in ihren Löslichkeitsverhältnissen, wie namentlich in ihren Färbungen und Farbetönen sehr beträchtlich vom Alizarin abweicht.

Der Hauptbegleiter des Alkannins in unserem technischen Präparat erwies sich als eip schönes, farbloses Wachs, welches in reinem Zustande bei 76° schmilzt, sehr leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig, in Aether fast unlöslich ist, und über 760° unverändert destillirt.

Bei der Analyse ergab dasselbe:

C	82.22	81.22	82.47 pCt.
H	13.31	13.53	13.62 »

Durch langandauerndes Kochen mit starkem alkoholischem Kali lässt es sich in eine Säure und einen indifferenten Körper spalten.

Org. Lab. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

510. W. Bowman: Ueber die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Cotarnin.

(Eingegangen am 1. August.)

Wenn man entwässertes Cotarnin mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid ca. anderthalb Stunden am Rückflusskühler kocht, hierauf zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids die Mischung mit ihrem dreifachen Volumen Wasser versetzt und kurze Zeit aufkocht, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung ziemlich quantitativ eine Verbindung in kleinen, schwach gelblichen Nadeln aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure reinigen lassen. Die Verbindung verhält sich wie eine Säure, indem sie sich in Alkalien löst, und durch Säuren wieder ausfällt.