

Benzoöndicarbonsäure nur in schlechter Ausbeute erhalten. Doch sollen diese Versuche wieder aufgenommen werden, um die Darstellung genauer auszuarbeiten. Phtalaldehydsäure wurde damals mit wenig Cyankalium (12—15 pCt.) in wässriger Lösung während 20—30 Minuten erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Substanz war in kohlensaurem Natron fast vollständig löslich. Durch Ueberführen in das Barytsalz gereinigt, wurde eine Säure erhalten, die Zahlen gab, welche der einfachsten Formel, $C_7H_6O_3$, entsprechen, also sowohl derjenigen der Phtalaldehydsäure als der Benzoöndicarbonsäure. Von ersterer unterscheidet sie sich aber bestimmt durch ihre Eigenschaften. Sie ist in kaltem Wasser und Aether unlöslich und löst sich nur wenig in heissem Wasser. Beim Erhitzen tritt bei 112° Zersetzung ein. Dass dieselbe sich von der Phtalaldehydsäure durch Verdoppelung des Moleküls herleitet und daher wohl als Orthobenzoöndicarbonsäure:



anzusehen ist, geht aus dem Verhalten gegen Oxydationsmittel hervor. Sie wird durch Permanganat zu Diphtalylsäure oxydiert.

Genf. Universitätslaboratorium.

369. C. Graebe und A. Philips: Ueber Oxydation des Alizaringrüns und des Alizarindigblaus.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit mittheilte¹⁾, lässt sich Alizarin durch Erwärmung mit Schwefelsäure höher hydroxyliren und bildet sich ein Gemenge von Tri- und Tetraoxanthrachinon (Chinalizarin). Dass die Hydroxylirung noch weiter getrieben werden kann, geht aus den Versuchen von Gattermann und Klimont²⁾ hervor, welche aus Chinalizarin ein Hexaoxyanthrachinon erhielten. Wir haben es nun unternommen, aus den aus Alizarinblau von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik dargestellten Farbstoffen, aus dem Alizaringrün und dem Alizarindigblau, die höher wie Alizarinblau hydroxylirten Derivate des Anthrachinolins zu isoliren, und wir sind bisher zu drei Hydroxylirungsstufen gelangt und zwar einem Tri-, einem Tetra- und einem Pentaoxanthrachinolin³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3739.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie 43, 250.

³⁾ Ein von Hrn. Dr. R. Bohn aus Anthragallol in gleicher Weise dargestellter Farbstoff ist der Analyse nach ein Tetraoxanthrachinon.

1. **Trioxanthrachinolin (Oxyalizarinblau)** erhielten wir nach zwei Methoden aus dem in Nitrobenzol unlöslichen Hauptbestandtheil des Alizaringrüns, und zwar aus dem rohen nicht mit Bisulfit verbundenen Farbstoff. Es entsteht direct durch Sublimation, wobei ziemlich viel verkohlt und das Oxyalizarinblau in Form blauvioletter Nadeln erhalten wird. Es bildet sich bierbei aus einer Sulfosäure, die nach früheren Analysen von Hrn. Dr. Muhlert eine Monosulfosäure sein muss und die beim Erhitzen gerade so zerfällt, wie die von dem Einen von uns beschriebene Alizarinsulfosäure¹⁾, welche auch bei den Sublimationsversuchen reines Alizarin lieferte. Das Trioxanthrachinolin entsteht ferner aus der im Alizaringrün enthaltenen Sulfosäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°.

2. **Tetraoxanthrachinolin.** Einen Farbstoff von dieser Zusammensetzung haben wir in geringer Menge aus Alizaringrün durch Ausziehen mit Nitrobenzol und ferner durch Sublimation des Alizarindigblaus erhalten, wobei das Meiste aber verkohlt. Ob derselbe mit dem von Robert E. Schmidt²⁾ aus Chinalizarin nach der Skraup-schen Chinolinsynthese erhaltenen Farbstoff übereinstimmt, können wir vorläufig nicht entscheiden.

3. Ein **Pentaoxyanthrachinolin (Trioxyalizarinblau)** bildet den Hauptbestandtheil des Alizarindigblaus. Wir haben sowohl die Krystalle, welche aus Nitrobenzol und Eisessig erhalten wurden, wie diejenigen, die wir durch Behandeln des rohen Farbstoffs (nicht die käufliche Sulfitverbindung) mit Benzoylchlorid und Zerlegen des Aethers mit Natronlauge erhielten, analysirt und Zahlen erhalten, die einem Körper entsprechen, der drei Atome Sauerstoff mehr enthält wie Alizarinblau.

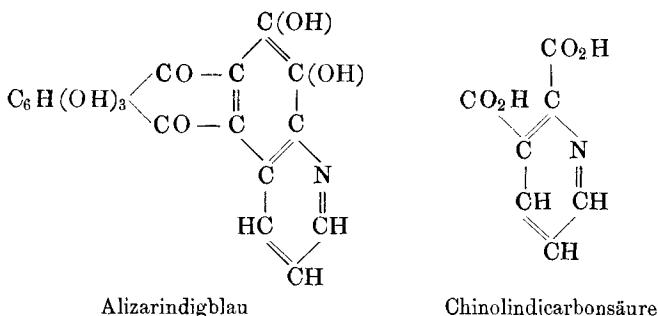
Da wir noch mit der Untersuchung dieser Farbstoffe und ihrer Derivate beschäftigt sind, so wollen wir später die Eigenschaften genau vergleichend zusammenstellen. Zweck dieser Mittheilung ist es, über das Verhalten dieser Körper gegen Oxydationsmittel zu berichten.

Die Frage, ob die Hydroxylirung des Alizarinblaus im Benzolkern oder im Pyridin stattfindet, hat bisher nur für das Tetraoxanthrachinolin, welches Schmidt aus Chinalizarin dargestellt hat, eine Lösung erhalten. Für den Hauptbestandtheil des Indigblaus sowie für das Alizaringrün war es wichtig, diese Frage gleichfalls zu entscheiden. Aussicht hierzu boten nun Oxydationsversuche. Alizarinblau wird bekanntlich sowohl durch Salpetersäure wie durch Kaliumpermanganat in Phtalsäure übergeführt; es wird also der hydroxylirte Benzolkern, sowie das Pyridin zerstört.

¹⁾ Graebe, diese Berichte XII, 573.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie 43, 241.

Alizaringrün und Alizarindigblau liefern dagegen in recht guter Ausbeute beim Oxydiren mit Salpetersäure (1.35 spec. Gew.) diejenige Pyridindicarbonsäure, welche auch aus Chinolin entsteht. Es ist also kein Sauerstoff in das Pyridin eingetreten. Bei der Oxydation werden beide Benzolkerne angegriffen, wobei der eine die beiden Carboxyle der Chinolinsäure liefert, wie folgende Formeln veranschaulichen. Wir wählen diejenige des Hauptbestandtheils des Alizarindigblaus.



Alizarindigblau

Chinolindicarbonsäure

Aus Alizarindigblau wurden 50 pCt rohe Chinolinsäure erhalten; reines Pentaoyanthrachinolin würde 52.5 pCt. bilden können.

Obige Thatsache liefert zugleich eine wichtige Ergänzung zu der Untersuchung des Einen von uns über Alizarinblau. Damals war es nicht gelungen, direct das Vorhandensein von einem Pyridinkern in diesem Farbstoff nachzuweisen. Die Ansicht, dass das Alizarinblau ein Chinolinderivat sei, stützte sich wesentlich auf die Eigenschaften und das Verhalten des aus demselben entstandenen Anthrachinolins und auf die von Königs aufgefundene Synthese des Chinolins aus Allylanilin. Die damals entwickelte Ansicht erhielt eine erwünschte Bestätigung durch die Skraup'sche Chinolinsynthese, welche es ermöglichte, das Anthrachinolin aus Amidoanthracen darzustellen. Immerhin scheint uns der directe Nachweis des Pyridinrings im Alizarinblau durch Umwandlung obiger Alizarinblauderivate in Pyridindicarbonsäure in theoretischer Beziehung wichtig zu sein.

Auch aus der Alizarinblauschwefelsäure¹⁾, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur auf Alizarinblau entsteht, haben wir durch Einwirkung von Salpetersäure Chinolinsäure erhalten.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 279 c.