

**440. Roland Scholl, Peter Dahll und Fritz Hansgirg: Über die Einwirkung von Ferricyankalium auf Chinizarin in alkalischer Lösung.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 22. September 1923.)

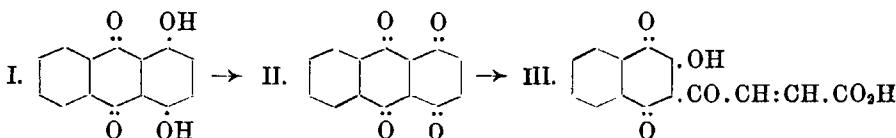
Alizarin wird, wie Scholl und Zinke<sup>1)</sup> gezeigt haben, in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium im hydroxylierten Kerne aufgespalten und in Oxynaphthochinono-vinylglyoxylsäure,  $C_{10}H_4O_2(OH).CH:CH.CO.CO_2H$ , verwandelt. Dralle, der als erster das Chinizarin in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium behandelte, hat dabei lediglich die Entstehung von Phthalsäure beobachtet<sup>2)</sup>. Als erstes faßbares Reaktionsprodukt bildet aber das Chinizarin hierbei, wie wir gefunden haben, unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff eine der Oxynaphthochinono-vinylglyoxylsäure isomere Verbindung, in der also noch sämtliche 14 C-Atome des Chinizarins enthalten sind. Die Reaktion nimmt somit im ganzen denselben Verlauf wie beim Alizarin:  $C_{14}H_8O_4 + 2O = C_{14}H_8O_6$ . Das Oxydationsprodukt ist wie dort eine starke zweibasische Säure von gelber Farbe. Mit dem in Wasser neutral löslichen sek. Kaliumsalz konnte das Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege bestimmt werden und wurde in bester Übereinstimmung mit vorstehender Formel gefunden. Aus der Zusammensetzung und Stärke der Säure folgt, daß auch beim Chinizarin einer der drei Kerne aufgespalten worden ist. Da die Säure mit alkalischem Natriumhydroxulfit unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff eine fuchsinrote, küpenartige Lösung gibt, muß der mittlere Kern des Chinizarins noch darin enthalten, der seitliche hydroxylierte Kern also aufgespalten worden sein, unter Bildung eines Abkömmlings des  $\alpha$ -Naphthochinons von der Zusammensetzung  $C_6H_4 \begin{array}{c} CO.C \\ \swarrow \quad \searrow \\ CO.C \end{array} \left\{ C_4H_4O_4 \right.$ . Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid entsteht ein mit kaltem Alkali leicht verseifbarer Monomethyl-ester  $C_{15}H_{10}O_6$ , der die Eisenchlorid-Reaktion der Phenole zeigt. Der dem Naphthochinon-Kern angegliederte Molekülrest  $C_4H_4O_4$  muß daher ein Carboxyl und ein Phenol-Hydroxyl enthalten, die Formel der Säure ist weiter aufzulösen in  $C_{10}H_4O_2(OH).C_3H_2O.CO_2H$ . Während die freie Säure in organischen Mitteln kein Brom addiert, nimmt der genannte Phenolcarbonsäure-ester in chloroformischer Lösung 2 At. Brom auf. Der mit dem Carboxyl verbundene 2-wertige Rest  $C_3H_2O$  ist somit aufzulösen in  $-CO.CH:CH-$ . Über die Art der Verknüpfung dieses Restes mit dem Carboxyl einerseits, dem Oxynaphthochinonyl-Rest anderseits kann wegen der Stellung der Hydroxyle in Chinizarin kein Zweifel bestehen. Das Oxydationsprodukt kann nur nach der Formel III konstituiert sein und ist zu bezeichnen als 1,4-Chinon der  $\beta$ -[2-Oxy-3-naphthoyl]-acrylsäure oder  $\beta$ -[2-Oxy-1,4-naphthochinonyl-(3)]-acrylsäure.

Der innere Verlauf der Reaktion läßt sich am einfachsten so deuten, daß das Chinizarin (I) erst in das von Dimroth<sup>3)</sup> beschriebene 1,4,9,10-Anthradichinon (II) verwandelt und dieses doppelte  $\beta$ -Diketon an einer der für die  $\beta$ -Diketone charakteristischen schwachen Bindestellen oxydativ aufgespalten wird:

<sup>1)</sup> B. 51, 1419 [1918], 52, 1142 [1919].

<sup>2)</sup> B. 17, 376 [1884].

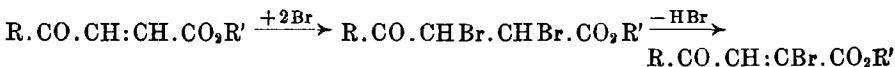
<sup>3)</sup> A. 411, 346 [1916].



Auch die Oxydation des Alizarins in alkalischer Lösung mit Ferri-cyankalium zur Oxynaphthochinonono-vinylglyoxalsäure verläuft nach unserer Auffassung in dieser Weise<sup>4)</sup>, über das zwar nicht isolierte, aber von Dimroth<sup>5)</sup> in Lösung nachgewiesene 1,2,9,10-Anthradichinon.

Die Oxynaphthochinonoyl-acrylsäure wird in Lösung langsam schon unter 100°, für sich erhitzt bei 180—190° unter Schwärzung rasch zersetzt. Zur Kennzeichnung haben wir die 2 Monomethylester, den Phenol-carbonsäure-ester  $C_{10}H_4O_2(OH)\cdot CO\cdot CH\cdot CH\cdot COOCH_3$  (Schmp. 158°) und die Phenoläther-carbonsäure  $C_{10}H_4O_2(OCH_3)\cdot CO\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$  (Schmp. 165°), sowie den Dimethylester in Form eines Methylalkoholates  $C_{10}H_4O_2(OCH_3)\cdot CO\cdot CH\cdot CH\cdot COOCH_3, CH_3OH$  (Schmp. 130—131°) dargestellt, ferner die in der fuchsinroten Küpe enthaltene schön krystallisierende  $\beta$ -[1.2.4-Trioxo-3-naphthoyl]-acrylsäure,  $C_{10}H_4(OH)_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$ .

Die Oxynaphthochinonoyl-acrylsäure und die Phenoläther-carbonsäure vom Schmp. 165° gehören zu den Äthylen-Derivaten bzw. Olefin-carbonsäuren, die infolge der starken Beanspruchung der Affinität der Äthylen-Kohlenstoffatome durch ungesättigte Nachbaratome in chloroformischer Lösung kein Brom addieren, diese Eigenschaft aber durch Veresterung des Carboxyls erlangen können<sup>6)</sup>. Der Phenol-carbonsäure-ester vom Schmp. 158° nimmt in Chloroform in 24 Stdn. bei Zimmertemperatur im Dunkeln 2 At. Brom auf und gibt eines davon als Bromwasserstoff wieder ab, was einem Reaktionsverlauf:



unter Bildung einer Brom-olefin-carbonsäure entspricht, wobei die Annahme  $\alpha$ -ständigen Broms im Endpunkt einigermaßen willkürlich ist.

Bemerkenswert ist das Verhalten der freien Säure und des Phenol-carbonsäure-esters (Schmp. 158°) gegen heiße Natronlauge. Die anfangs rotbraunen bzw. orangegelben Lösungen werden alsbald dunkelblau und scheiden dann mit verd. Schwefelsäure eine dunkelviolette Säure aus. Wir haben diese bisher nicht in krystallisiertem, reinem Zustande erhalten, können uns aber trotzdem über ihre Konstitution eine einleuchtende Vorstellung machen. Da die Phenoester-carbonsäure (Schmp. 165°), mit Natronlauge erhitzt, keine blaue Lösung gibt, dürfte das freie Phenol-Hydroxyl an der Bildung der blauen Lösung beteiligt sein. Nach den Untersuchungen von v. Auwers<sup>7)</sup> über die Bildung von Chromanoen aus Keto-phenolen mit ungesättigter Seitenkette unter dem Einfluß von Lauge liegt die Annahme nahe, daß auch in unserem Falle durch Anlagerung des Phenol-

<sup>4)</sup> vergl. die hiervon abweichende Auffassung über den Oxydationsverlauf von Dimroth, A. 411, 340 [1916], und dazu Scholl und Zinke, B. 51, 1421 [1918], und Scholl, B. 52, 565 [1919].

<sup>5)</sup> A. 411, 349 [1916].

<sup>6)</sup> Zusammenstellung bei H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl., [1922], S. 1101, 1102.

<sup>7)</sup> A. 421, 111 [1920].

Hydroxyls an die Äthylen-Bindung ein Chromanon-Derivat<sup>8)</sup>, Benzchromanonchinon-carbonsäure (IV), entstanden ist<sup>9)</sup>.

Ein bemerkenswertes Verhalten zeigt der Phenol-carbonsäure-ester (Schmp. 158°) auch gegen wäßriges Ammoniak, indem er damit schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit in einen dicken, blauschwarzen Niederschlag verwandelt wird, während die freie Oxynaphtho-chinonyl-acrylsäure und die Phenoläther-carbonsäure (Schmp. 165°) durch Ammoniak auch in der Hitze nicht in dieser Weise verändert werden. Dieses gegensätzliche Verhalten entspricht dem von Ester und Säure gegen Brom. Offenbar vermag der Ester Ammoniak wie Brom an die Äthylen-Bindung zu addieren, die freie Säure dagegen nicht. Wenn die Addition von Ammoniak in derselben Weise erfolgt, wie bei der Benzoyl-acrylsäure nach Bougault<sup>10)</sup>, dann sind die Bedingungen gegeben für die Bildung eines Benz-dihydro-γ-oxychinolinchinon-carbonsäure-esters (V), den wir in dem blauschwarzen Produkt vor uns zu haben glauben.



Vielelleicht spielen bei der Entstehung dieser zwei dunkelfarbigen Substanzen auch chinhydron-artige Produkte eine Rolle.

#### Beschreibung der Versuche.

(Unter Mitwirkung von Peter Hasenclever und Fritz Fleischmann.)

Das zu den Versuchen benutzte technische Chinizarin wurde im Soxhlet mit siedendem Xylol extrahiert, bis dieses fast farblos abließ, wobei die größten Verunreinigungen als sehr dunkler Rückstand (etwa 7%) ungelöst blieben, das in Lösung Gegangene nach Entfernung des Xylols in Anteilen von etwa 20 g 2-mal destilliert und das Destillat aus etwa der 14-fachen Menge Eisessig umkristallisiert. Wir erhielten es so in gelbroten Krystallblättern vom Schmp. 198°.

#### 1.4-Chinon der β-[2-Oxy-3-naphthoyl]-acrylsäure oder β-[2-Oxy-1.4-naphthochinonyl-(3)]-acrylsäure (III).

Bringt man eine Lösung von 1 Mol. Chinizarin in Kalilauge mit Ferricyankalium zusammen, so bleibt das Chinizarin nicht nur bei Verwendung von 2 Molen (= 1 g-At. Sauerstoff), sondern auch von 4 Molen Ferricyankalium zum Teil unverändert, ist dagegen bei Verwendung von 6 Molen Ferricyankalium ganz verschwunden. Auch ist in letzterem Falle die Ausbeute an Oxy-carbonsäure am besten. Durch zahlreiche Versuche wurden außerdem die günstigsten Temperatur- und Zeitbedingungen festgestellt.

Man bringt 35 g gepulvertes Chinizarin (1 Mol.) mit 4 l Wasser und 105 g Kaliumhydrat durch 1/4-stdg. Kochen in Lösung, kühlt auf 25° ab und gießt an der Turbine eine Lösung von 280 g (5.83 Mol.) Ferricyankalium in 1200 g Wasser rasch hinzu. Nach 3 Min. werden 350 ccm eiskalte konz. Salzsäure rasch eingerührt. Man läßt 1/2 Stde. stehen, dekantiert die klare Flüssigkeit ab, saugt den hellgelben Niederschlag an der Nutsche

<sup>8)</sup> Vielleicht auch ein Cumaranon-Derivat.

<sup>9)</sup> Ringe ähnlicher Art sind in einigen Lapachol-Derivaten angenommen worden.

<sup>10)</sup> A. ch. [8] 15, 491 [1908]; C. 1909, I 530.

ab<sup>11)</sup>) und wäscht gut mit Wasser, bis das Filtrat ganz hell läuft. Der Filterrückstand wird in einer Schale mit 200 g Aceton verrieben, wobei Nebenprodukte mit dunkler Farbe in Lösung gehen, und dieser Vorgang einige Male wiederholt, bis das Aceton hellgelb läuft. Das Ungelöste bringt man zum Trocknen auf porösem Ton (Ausbeute 17 g) und reinigt durch 2-maliges Umkristallisieren aus je 50 Tlu. Eisessig, wobei wegen der Zersetzung nur kurz aufgekocht werden soll. Gelbe, z. T. büschelförmig angeordnete Nadeln. Besonders leicht rein erhält man die Säure aus dem mit Aceton vorgereinigten Gut über das unten beschriebene, schön kristallisierende Dikaliumsalz, indem man dessen wässrige Lösungen mit Salzsäure fällt. Die zweite der folgenden Elementaranalysen ist mit solcher Säure ausgeführt.

0.1466 g Sbst.: 0.3322 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O. — 4.576 mg (im Toluolbad getr.) Sbst.: 10.35 mg CO<sub>2</sub>, 1.25 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (273.13). Ber. C 61.76, H 2.96. Gef. C 61.82, 61.70, H 3.02, 3.06.

Für die Titration wurde die feinst gepulverte Säure in Wasser aufgeschlämmt, nach Zugabe von Phenol-phthalein mit 1/10-n. Natronlauge versetzt, bis alles in Lösung gegangen war, und mit 1/10-n. Salzsäure zurücktitriert. 0.136 g Sbst. verbrauchten 10.2 ccm 1/10-n. NaOH. Ber. f. 2 Äq. 9.99 ccm.

Die Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig, zersetzt und schwärzt sich aber rasch bei etwa 190°, langsam schon bei viel tieferer Temperatur, zumal in Lösung, so daß beim Umkristallisieren aus Eisessig oder Aceton nur kurz erhitzt werden darf. Sie löst sich sehr schwer in kaltem, schwer in heißem Wasser, viel leichter, besonders in der Wärme, in wässriger, selbst gesättigter Chlorcalcium-Lösung und wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt<sup>12)</sup>. Schwer löslich ist sie auch in den tiefer siedenden organischen Mitteln, leicht dagegen schon in kaltem Pyridin, scheidet sich aber aus dieser Lösung sofort als Pyridiniumsalz wieder aus. Starke Natronlauge gibt ein darin fast unlösliches Natriumsalz, verd. Lauge, verd. Natriumacetat, Natriumbicarbonat und Soda nehmen die Säure leicht mit gelber Farbe in Lösung. Sehr leicht löst sich die Säure in Ammoniak. Die erhitzte konz. Lösung scheidet beim Erkalten ein Ammoniumsalz in stäbchenförmigen Krystallen ab. Konz. Schwefelsäure löst gelb. Eisenchlorid färbt die gelbe alkohol. Lösung rothbraun.

Dikaliumsalz: Man zerreibt 10 g Säure mit Alkohol zu einem feinen Brei und spritzt diesen mit wenig Alkohol rasch in eine siedende Lösung von 50 g Kaliumacetat in 300 ccm Alkohol und 325 ccm Wasser ein, zerquetscht gebildete Klumpen rasch und filtriert alsbald, da sich das Salz in der siedenden Lösung langsam zersetzt. Das Kaliumsalz scheidet sich im Filtrate in orangegelben Krystallblättern ab. Ausbeute 12 g.

0.2984 g Sbst.: 0.1512 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>K<sub>2</sub> (348.32). Ber. K 22.43. Gef. K 22.74.

Da das Dikaliumsalz in kaltem Wasser leicht und ohne Zersetzung mit neutraler Reaktion löslich ist, wurde mit dieser Lösung das Molekulargewicht bestimmt.

<sup>11)</sup> Dem Filtrate konnten durch Äther nur geringe Mengen (etwa 1% vom Gewicht des angewandten Chinizarins) eines hellgelben Produktes entzogen werden, das jedenfalls zur Hauptsache nicht aus Phthalsäure, vielmehr einem mit alkalischem Hydrosulfit orangerot verküpfbaren Naphthochinon-Derivat bestand.

<sup>12)</sup> vergl. die zahlreichen Molekulverbindungen von Chlorcalcium mit Hydroxyl- und Carbonyl- bzw. Carboxylverbindungen; siehe P. Pfeiffer, Organische Molekulverbindungen (1922), S. 71, 90.

Da der Fall vollkommener Dissoziation bei den erforderlichen Mindestkonzentrationen nicht eintritt, wurden 3 Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen gemacht, um den Wert für unendliche Verdünnung nach der Eijkmanschen Formel zu erhalten.

1.46% Sbst.:  $\alpha_1$  0.1670,  $M_1$ <sup>12)</sup> 161.7; 0.55% Sbst.:  $\alpha_2$  0.0750,  $M_2$  135.7; 0.19% Sbst.:  $\alpha_3$  0.0290,  $M_3$  121.2.

Bei Einsetzung der vorstehenden Werte der Konzentrationen und Molekulargewichte in die Gleichung der Geraden erhält man aus der ersten und zweiten Bestimmung nach Verdreifachung als Molekulargewicht für unendliche Verdünnung 359.7, aus der 2. und 3. Bestimmung 340.8, aus der 1. und 3. Bestimmung 345.3, somit als Mittelwert für  $M$  348.6 statt wie für  $C_{14}H_8O_6K_2$  berechnet 348.3.

**Disilbersalz:** Durch Versetzen einer Lösung von 10 g Dikaliumsalz in 300 g Wasser mit 10 g Silbernitrat in 200 g Wasser. Der gallertige, braunrote Niederschlag wird silberfrei gewaschen, dann mit 200 g absol. Alkohol angereichert und aufgeschlämmt einige Stunden im Dunkeln stehen gelassen, der nun pulverig gewordene, dunkelbraune Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und im dunklen Vakuum getrocknet.

5.646 mg Sbst.: 7.13 mg  $CO_2$ , 0.79 mg  $H_2O$ , 2.488 mg Ag.  
 $C_{14}H_8O_6Ag_2$  (485.88). Ber. C 34.59, H 1.24, Ag 44.41. Gef. C 34.45, H 1.57, Ag 44.07.

#### Ester der $\beta$ -[2-Oxy-1,4-naphthochinonoyl]-acrylsäure.

a) Oxy-carbonsäure-methylester,  $C_{10}H_8O_2(OH).CO.CH:CH.COOC_3$ .

Man läßt 10 g Disilbersalz mit 50 g Methyljodid 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen und saugt ab. Der gelbe Filterrückstand wird 2-mal mit je 100 ccm Chloroform ausgekocht, Methyljodid- und Chloroform-Filtrate werden auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und die Eindampfrückstände vereinigt (4 g). Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man den Ester in grünlichgelben Krystallnadeln mit dem Schmp. 158°, leicht löslich in Chloroform, in heißem Eisessig und Essigester, sehr schwer in Tetrachlor-methan und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

0.0981 g Sbst.: 0.2260 g  $CO_2$ , 0.0327 g  $H_2O$ . — 3.720 mg Sbst.: 8.59 mg  $CO_2$ , 1.31 mg  $H_2O$ ; Mikro-Methoxylbestimmung nach Pregl: 4.566 mg Sbst.: 3.685 mg AgJ.  
 $C_{15}H_{10}O_6$  (286.16). Ber. C 62.93, H 3.52,  $OCH_3$  10.84.  
Gef. » 62.85, 63.00, » 3.73, 3.94, » 10.67.

Der Ester wird von Natriumacetat oder Natriumcarbonat langsam angegriffen. Mit 10-proz. Natronlauge gibt er bei gewöhnlicher Temperatur ein orangegelbes Salz, das in der Hitze leicht in Lösung geht, während die unveresterte Säure schon in der kalten Lauge leicht löslich ist. Durch methyalkoholisches Kali wird er bei Zimmertemperatur rasch verseift, unter Ausscheidung des Dikaliumsalzes. Die daraus abgeschiedene Säure erwies sich als identisch mit der Ausgangssäure (4.260 mg Sbst.: 9.69 mg  $CO_2$ , 1.06 mg  $H_2O$ ; gef. C 62.05, H 2.78). Durch Eisenchlorid wird die alkohol. Lösung des Esters rotbraun. Die leichte Verseifbarkeit und die Eisenchlorid-Reaktion kennzeichnen den Ester als Phenol-carbonsäure-ester<sup>13)</sup>.

Ein bemerkenswerter Unterschied besteht im Verhalten der freien Säure und des Esters gegen Ammoniak. Während die Säure in Ammoniak orange-gelb in Lösung geht und diese Farbe unter Nachdunkeln auch in der Hitze

<sup>13)</sup>  $K = 1850$ .

<sup>13)</sup> Die Bildung von primären Estern aus sekundären Silbersalzen ist eine häufig gemachte Beobachtung und dürfte auf die vorübergehende Bildung von freiem Jodwasserstoff zurückzuführen sein.

bestehen bleibt, geht der Ester mit konz. wäßrigem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Minuten in einen dicken, blau-schwarzen Niederschlag über (V). Diese in den üblichen organischen Mitteln unlösliche Verbindung wurde noch nicht untersucht.

b) Phenoläther-carbonsäure,  $C_{10}H_4O_2(OCH_3).CO.CH:CH.CO_2H$ .

Man sättigt eine Aufschlämmung von 2 g Oxynaphthochinonoyl-acrylsäure in 50 ccm reinem wasserfreiem Methylalkohol mit trocknem Chlorwasserstoff, wobei die Säure alsbald in Lösung geht, gießt nach 2 Stdn. in 300 ccm Wasser, saugt von dem orangegelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet auf Ton. Ausbeute 1.8 g. Dieses amorphe, unreine Produkt ist kalt spielend leicht, aber ancheinend kolloidal, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton u. a., unlöslich in Petroläther und Tetrachlor-methan, und zeigt eine sehr geringe Krystallisationsfähigkeit. Aus seiner Lösung in 5 Tln. Essigester scheiden sich nach etwa 2 Tagen orangegelbe Krystalle aus, die beim Einimpfen in frisch bereitete Essigester-Lösung diese nun schon nach wenigen Stunden zum Krystallisieren bringen. Die krystallisierte Verbindung verhält sich ganz anders als die amorphe. Sie ist kalt fast unlöslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, schwer löslich in heißem Alkohol und Essigester, leicht löslich in siedendem Eisessig, und wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus diesem gereinigt, Schmp. 165°.

0.0930 g Sbst.: 0.2144 g  $CO_2$ , 0.0318 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{10}O_6$  (286.16). Ber. C 62.93, H 3.52. Gef. C 62.89, H 3.83.

Die Verbindung wird von verd. Natriumacetat schon bei gelindem Erwärmen rasch in Lösung genommen und scheidet sich daraus beim Erkalten als orangegelbes Natriumsalz aus, aus dessen wäßriger Lösung Silbernitrat ein gelbes, flockiges Silbersalz fällt, das sich beim Erhitzen mit Wasser schwärzt. Mit Ammoniak entsteht kein blaues Reaktionsprodukt wie mit dem Phenol-carbonsäure-ester. Die alkoholische Lösung der Phenoläther-carbonsäure wird durch Eisenchlorid nicht rotbraun wie die des Phenol-carbonsäure-esters, sondern hellbraun. Dies sowie die Reaktionslosigkeit gegen chloroformisches Brom (s. u.) kennzeichnen die Verbindung als Phenoläther-carbonsäure.

Die Veresterung des Naphthol-Hydroxyls durch alkohol. Chlorwasserstoff ist nichts Ungewöhnliches. 2,5-Dioxy-benzochinon z. B. wird, wie wir demnächst zeigen werden, auf diesem Wege leicht in seinen Dimethyläther verwandelt. Ungewöhnlich ist aber, daß das Carboxyl der Oxynaphthochinonoyl-acrylsäure dabei unverestert bleibt, daß vielmehr, wie aus Folgendem ersichtlich, das Carboxymethyl des Phenol-carbonsäure-esters vom Schmp. 158° durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff entmethyliert wird. Für den Ester vom Schmp. 165° muß daher außer der Formel einer Phenoläther-carbonsäure die eines Phenoläther-oxy lactons,  $C_{10}H_4O_2(OCH_3).C(OH).CH:CH.CO$ , in Betracht gezogen werden<sup>14)</sup>.

O

<sup>14)</sup> Zur Frage der Formulierung von aliphatischen (gesättigten) und aromatischen  $\gamma$ -Keton-carbonsäuren als Oxy-lactone siehe: v. Auwers und Heinze, B. 52, 584 [1919], und Hantzsch und Schwiete, B. 49, 213 [1916], von ungesättigten: Angeli, G. 22, II 1 [1892].

Umesterung des Phenol-carbonsäure-esters (Schmp. 158°)  
zur Phenoläther-carbonsäure (Schmp. 165°).

Die Umesterung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die vorstehend beschriebene Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff. Die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung wurde nach 2-tägigem Stehen in Wasser gegossen. Die Phenoläther-carbonsäure wurde auch in gleicher Weise wie oben zum Krystallisieren gebracht. Schmp. und Misch-Schmp. 165°.

**Dimethylester der Oxynaphthochinonoyl-acrylsäure als  
Methylalkoholat,  $C_{10}H_4O_2(OCH_3).CO.CH:CH.COOC_2H_5, CH_3.OH.$**

Das Disilbersalz wurde mit viel Jodmethyl 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und der ungereinigte Verdampfungsrückstand des heißen Jodmethyl-Filtrats einige Stunden mit Methylalkohol zum Sieden erhitzt. Dabei tritt eine Veränderung ein, mit der ein Sinken des Schmelzpunktes des Abdampfrückstandes verbunden ist. Durch öfterses Umkristallisieren aus Methylalkohol, Fällen des Produktes aus Schwefelkohlenstoff mit der 2- bis 3-fachen Menge Petroläther und schließlich 5-maliges Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff erhält man den Ester in hellgelben Nadeln vom konstanten Schmelz- und Zersetzungspunkt 130—131°.

4.310 mg Sbst.: 9.71 mg  $CO_2$ , 1.94 mg  $H_2O$ ; Mikro-Methoxylbestimmung nach Pregl: 3.846 mg Sbst.: 7.947 mg AgJ.

$C_{17}H_{16}O_7$  (332.22). Ber. C 61.43, H 4.86,  $OCH_3$  28.02. Gef. C 61.46, H 5.04,  $OCH_3$  27.31.

Der Ester ist in Natriumacetat und Natriumcarbonat in der Kälte vollkommen unlöslich. Seine Beständigkeit bei andauerndem Sieden mit Schwefelkohlenstoff spricht dafür, daß der Methylalkohol an ein Carbonyl angelagert ist, unter Bildung eines Halbacetals. Die Beobachtungen über diese Verbindung bedürfen der Nachprüfung.

**Verhalten von Säure und Estern gegen Brom:** Während die freie Säure zwar in wäßriger Aufschämmung durch viel Brom schon bei 0° zerstört und zu bromreichen, wasser-unlöslichen, weißen, krystallinischen Produkten abgebaut wird, wird sie von chloroformischem Brom, ebenso wie die Phenoläther-carbonsäure (Schmp. 165°) bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder sehr langsam angegriffen. Der Phenol-carbonsäure-ester (Schmp. 158°) dagegen nimmt in Chloroform leicht Brom auf, was zur quantitativen Bestimmung der Äthylengruppe, im wesentlichen nach dem Verfahren von Mc Ilhiney<sup>15)</sup>, benutzt worden ist. 1 mg-Mol. = 0.286 g Ester in 15 ccm Chloroform wurden mit einer chloroformischen Bromlösung, die 63.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat entsprach, 24 Std. im Dunkeln stehen gelassen. Er verbrauchte in dieser Zeit soviel Brom, als 19.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat entsprach, statt her. für die Aufnahme von 1 mg-Mol. = 0.1598 g Brom 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat. Nach Zusatz von 5 ccm 2-proz. Kaliumjodat-Lösung und erneuter Titration wurden 10.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat verbraucht. Es war also ziemlich genau die Hälfte des verbrauchten Broms in Bromwasserstoff übergeführt. Diese Beobachtungen entsprechen der im theoretischen Teile gemachten Annahme über den Reaktionsverlauf.

**Verhalten von Säure und Estern gegen Alkali:** Die rotbraune Lösung der Säure in Natronlauge oder Kalilauge wird beim Erhitzen je nach der Konzentration der Lauge mehr oder weniger rasch über grün rein dunkelblau, mit 10 Tln. 20-proz. Natronlauge (zweckmäßig unter Stickstoff) schon nach wenigen Minuten. Der Phenol-carbonsäure-ester (Schmp. 158°) verhält sich wie die freie Säure, die Phenolester-carbonsäure (Schmp. 165°) zeigt dagegen die Farbenwandlung nicht.

<sup>15)</sup> H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen, 4. Aufl. (1922), S. 1126.

Verd. Schwefelsäure fällt aus der auf Zimmertemperatur abgekühlten blauen Lösung einen violett-schwarzen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet ein violett-schwarzes Pulver gibt (1.8 g auf 2 g Säure), das bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Leicht löslich in Alkohol und Äther violettrot, in Eisessig, Essigester und Aceton rot, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Laugen und Natriumcarbonat geht es wieder mit blauer Farbe in Lösung. Bei 100° bläht es sich auf und geht in ein kohlenartiges Pulver über.

Mit Luft geschüttelt, wird die blaue alkalische Lösung alsbald orangefarben, was bei Annahme der Formel IV der Bildung einer Benzchromonchinon-carbonsäure durch Entfernung zweier Chromanon-Wasserstoffatome entsprechen könnte. Mit alkalischen Hydrosulfit erwärmt, wird die blaue Lösung fuchsinrot. Diese fuchsinrote Lösung ist verhältnismäßig luftbeständig und wird erst bei längerem Schütteln mit Luft und höherer Konzentration der Alkalilauge über blau und grün (rasch verschwindend) braungelb. Ob die fuchsinrote Farbe bedingt ist durch das Auftreten der unten beschriebenen 1.2.4-Trioxo-3-naphthoyl-β-acrylsäure, ist noch festzustellen. Bei vorhandener Identität hätte man anzunehmen, daß die Benzchromonchinon-carbonsäure (IV) zu Benzchromonhydrochinon-carbonsäure und diese weiter unter Wiederauflösung des Pyranon-Ringes in Trioxynaphthoyl-acrylsäure verwandelt werde.

### β-[1.2.4-Trioxo-3-naphthoyl]-acrylsäure.

2 g des oben beschriebenen Dikaliumsalzes in 60 g Wasser werden mit 20 ccm 10-proz. Natronlauge und 4 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit unter Stickstoff bei Zimmertemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird rasch fuchsinrot. Nach 10 Min. übersäuert man schwach mit verd. Schwefelsäure, wobei die Farbe in gelborange umschlägt, schüttelt mit 250 ccm Äther aus und dampft die ätherische Lösung auf dem Wasserbade ein. Der orangegelbe Rückstand (0.8 g) krystallisiert aus heißem Eisessig in gelben Nadeln. Die reine Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig und schmilzt bei 208°. Sie löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Chloroform, Tetrachlor-methan, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die fuchsinrote alkalische Lösung wird bei längerem Schütteln mit Luft gelb.

0.1029 g Sbst.: 0.2307 g CO<sub>2</sub>, 0.0346 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (274.15). Ber. C 61.28, H 3.68. Gef. C 61.16, H 3.76.

## 441. Richard Falck: Über ein krystallisiertes Stoffwechselprodukt von Sparassis ramosa Schäff.

[Aus d. Mykolog. Institut d. Forstl. Hochschule in Hann.-Münden.]  
(Eingegangen am 19. Oktober 1923.)

In Reinkulturen von *Sparassis ramosa*, die für Versuche zur Waldkultur dieses Pilzes zum ersten Mal in größerem Umfang hergestellt wurden, traten regelmäßig auffällige Krystallbildungen sowohl im Nährboden selbst wie an seiner Oberfläche auf. Die oberflächlich gebildeten Krystallansätze wuchsen zu spießförmig zugespitzten Nadeln heran, die mehrere Zentimeter lang werden können und der Oberfläche der Kultur ein glitzerndes Aussehen verleihen, während im Innern des Agar-Substrates kleine, runde Krystall-Aggregate entstehen. Krystallinische Ausscheidungen dieser Art sind in Fadenpilz-Kulturen bisher nicht beobachtet worden. Der Körper gewann auch dadurch an Interesse, daß er die *Sparassis*-Kulturen in auffälliger Art vor Verunreinigungen schützte und bei näherer Prüfung erheb-