Beiträge zur Kenntniss der Alizarinsulfosäuren und der Ueberführung der Anthrachinon- α - und β -Disulfosäure in Flavo- und Anthrapurpurin;

von

Robert E. Schmidt.

Vor mehreren Jahren mit Untersuchungen über den Verlauf der oxydirenden Natronschmelze der Anthrachinon- α - und β -disulfosäure zu Flavo- resp. Anthrapurpurin beschäftigt, habe ich auch die bei dieser Operation als Zwischenprodukte auftretenden, von Gräbe und Liebermann¹⁾ zuerst als „Oxyanthrachinonsulfosäure“, später von v. Perger²⁾ genauer beschriebenen Körper einem nähern Studium unterworfen. Schon die intensiv blaue Lösung dieser Sulfosäuren in Alkali liess es zweifelhaft erscheinen, dass dieselben Monooxyanthrachinonsulfosäuren seien, wie ja übrigens auch die Analysen von v. Perger weit besser auf die Formel einer Dioxysulfosäure stimmen.

Damit angestellte Färbeversuche bestätigten diese Ansicht; beide Sufosäuren färben gebeizte Wolle sehr kräftig an, Thonerdebeize lebhaft bordeaux, Chrombeize violett. In der Nuance ist wenig Unterschied gegenüber beiden Isomeren, wohl aber ist derselbe bedeutend zwischen der gewöhnlichen durch gelindes Sulfiren von Alizarin erhaltenen Sulfosäure, welche als Alizarin-Wollfarbstoff sich im Handel befindet und mit Thonerde vorgebeizte Wolle gelbroth färbt.

Ein weiteres Argument für die Auffassung dieser Sulfosäuren als Alizarinsulfosäuren wurde in ihrer Ueberführung in zwei isomere Alizarinblau-monosulfosäuren gefunden. Da sie bei der Natronschmelze glatt in Flavo-, resp. Anthrapurpurin übergehen, kommt ihnen die Constitution:

¹⁾ Ann. Chem. **160**, 139.

²⁾ Dies. Journ. [2] **8**, 159.

In Folge dessen war zu erwarten, dass sie sich ähnlich wie das Alizarin nitriren, und dass die entstandenen Nitroderivate in bekannter Weise durch die Skraup'sche Synthese in Alizarinblausulfosäuren überzuführen wären. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt und sind die diesbezüglichen Verfahren patentrechtlich geschützt.¹⁾ In den Patentbeschreibungen sind die in Betracht kommenden Körper auch näher charakterisirt. Hier mag nur hervorgehoben werden, dass die beiden leicht löslichen Nitrosulfosäuren ähnlich wie das β -Nitroalizarin (Alizarinorange) in Alkalilauge schwer lösliche Natronsalze bilden und die damit erzielten Färbungen in der Mitte zwischen Alizarinorange und gewöhnlicher Alizarinsulfosäure stehen.²⁾ Die Amidosulfosäuren sind in Wasser sehr schwer löslich und färben, im Gegensatz zu β -Amidoalizarin²⁾, gebeizte Wolle sehr kräftig an, offenbar weil die saure Sulfo-Gruppe den das Nichtfärbevermögen bedingenden basischen Charakter der Amidogruppe aufhebt. Die beiden so erhaltenen Alizarinblausulfosäuren endlich sind in Wasser ebenfalls kaum löslich und drucken, im Gegensatz zu Alizarinblau, Baumwolle ohne Beihilfe von Alkalibisulfit.

Ein directer Beweis endlich, dass die oben erwähnten Zwischenprodukte wirkliche Alizarinsulfosäuren sind, liegt in ihrer Darstellung aus Alizarin selbst. Ein anderes, eventuell bequemerer Darstellungsverfahren dieser Sulfosäuren war auch aus technischen Gründen wünschenswerth, da es bei der oxydirenden Natronschmelze von anthrachinon- α - resp. β -disulfonsaurem Natron schwer ist, die Operation so zu leiten, dass die Reaction bei den betreffenden Zwischenprodukten, diesen Alizarinsulfosäuren stehen bleibt. Entweder hat sich schon zu viel Flavo-, resp. Anthrapurpurin gebildet, oder die Schmelze enthält noch unveränderte Anthrachinondisulfosäure, sodass

¹⁾ D. R. P. No. 50164 vom 21. October 1888 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. und dessen Zusatzpatent No. 50708 vom 11. November 1888.

²⁾ Das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachte „Alizarinmarron“ ist kein β -Amidoalizarin, wie man aus der Angabe von Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. 2, 645, schliessen könnte.

man meist über 30% der intermediären Alizarinsulfosäuren nicht hinauskommt.

Gestützt nun auf die Beobachtung, dass sich in der gewöhnlichen, durch gelindes Sulfiren von Alizarin erhaltenen Monosulfosäure von der Constitution:

die Sulfogruppe durch Hydrolyse leicht, bei den oben charakterisirten isomeren, bei der Natronschmelze der Anthrachinon- α - und β -Sulfosäure entstehenden Sulfosäuren von der Constitution:

sich die Sulfogruppe hingegen auf diese Weise nicht oder nur sehr schwer abspalten lässt, konnte man erwarten, dass eine Alizarindisulfosäure von der Constitution:

bei der Hydrolyse nur die im hydroxylierten Kern enthaltene Sulfogruppe abspalten und möglicherweise eine mit einer der aus der α - resp. β -Anthrachinonsulfosäure erhaltenen identische Alizarinsulfosäure liefern würde.

Auch hier hat der Versuch die Erwartungen vollkommen bestätigt und sind die bezüglichlichen Verfahren in zwei Patentanmeldungen¹⁾ der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld niedergelegt.

Bei Einwirkung von 5—10 Molekülen Schwefelsäureanhydrid in Form einer mässig starken rauchenden Schwefelsäure von z. B. 25%—30% Anhydridgehalt auf Alizarin oder

¹⁾ Patentanmeldungen F4757 und F4882 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., eingereicht den 7. Mai 1890, ausgelegt den 1. December 1890.

die gewöhnliche Alizarinsulfosäure erhält man leicht ein Gemisch zweier isomeren Alizarindisulfosäuren, welches Gemisch ich kurz als Alizarindisulfosäure bezeichne. Gleichzeitig wirkt die Schwefelsäure esterbildend ein, wie überhaupt sämmtliche Alizarinfarbstoffe eine grosse Neigung besitzen, mit Mineralsäuren Ester zu bilden.

Der in diesem Falle gebildete Schwefelsäureester der Alizarindisulfosäure giebt sich leicht zu erkennen, wenn man eine Probe des Sulfirungsgemisches in Eiswasser giesst und sofort mit Natronlauge übersättigt. Man erhält so eine wenig intensive, missfarbige Lösung, welche ihre Farbe auch beim Kochen nicht ändert, da die Ester in alkalischer Lösung meist beständig sind. Dagegen sind sie in saurer Lösung höchst labil und zerfallen schon bei längerem Stehen, momentan beim Kochen, in ihre Componenten. Kocht man demnach eine Lösung des so erhaltenen Sulfirungsgemisches in Wasser auf und übersättigt mit Natronlauge, so erhält man sofort die der alkalischen Lösung der Alizarindisulfosäure eigene intensiv blauviolette Färbung.

Die Alizarindisulfosäure lässt sich, im Gegensatz zu den Alizarinmonosulfosäuren, durch Kochsalz nicht ausfällen, leicht und quantitativ hingegen durch Chlorkalium. Mit Thonerde vorgebeizte Wolle färbt sie blauroth an.

Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200°, oder bequemer beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. in offenem Gefäss auf 180°, wird eine Sulfogruppe glatt abgespalten und man erhält eine Gemenge zweier isomeren Alizarinmonosulfosäuren, welche identisch sind mit den bei der oxydirenden Natronschmelze der Anthrachinon- α - und β -Disulfosäuren entstehenden Zwischenprodukten. Bei der Kalischmelze geht das so erhaltene Sulfosäuregemenge glatt in ein Gemenge von annähernd gleichen Theilen Flavo- und Anthrapurpurin über. Es ist hiermit dies der erste bis jetzt bekannte Weg, um vom Alizarin ausgehend zu den beiden eben erwähnten Trioxyanthrachinonen zu gelangen.¹⁾

¹⁾ Wie es demnach zu erwarten war, lassen sich die beiden isomeren Alizarindisulfosäuren auch, von den Anthrachinondisulfosäuren ausgehend, darstellen, indem man die bei der Natronschmelze derselben entstehenden Alizarinmonosulfosäuren einer gelinden Sulfirung unterwirft.

Im Anschluss an diese Beobachtungen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass, trotzdem täglich viele Centner Flavo- und Anthrapurpurin fabricirt werden, sich in der Literatur noch immer die durchaus falsche Angabe vorfindet, wonach die erwähnten Trioxyanthrachinone durch Oxydation der intermediär gebildeten Dioxyanthrachinone, der Anthraflavinsäure und der Isoanthraflavinsäure, entstehen. Ohne weiter auf das Verhalten der letzteren einzugehen, welche überhaupt nur in geringer Menge auftritt, will ich nur erwähnen, dass wohl kein Chemiker, der je im Grossen Alizarin fabricirt, oder nur einmal eine Alizarin-Gelbstich-Schmelze im Grossen verfolgt hat, an die Ueberführbarkeit der einmal gebildeten Anthraflavinsäure in Flavopurpurin glaubt. Es ist eine feststehende Thatsache, dass Anthraflavinsäure durch noch so energisches Schmelzen mit Alkalien und Sauerstoff abgebenden Mitteln nicht weiter verändert wird. Die Anthraflavinsäure tritt eben nicht als Zwischenprodukt, sondern als Nebenprodukt auf. Vielmehr sind es die besprochenen Alizarinsulfosäuren (Oxyanthrachinonsulfosäure von Gräbe und Liebermann), welche die wahren und einzigen bis jetzt gefassten Zwischenprodukte sind.

In erster Linie müssen sich aus den Anthrachinondisulfosäuren Monooxyanthrachinonsulfosäuren $C_{12}H_6O_2$ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ bilden, deren Isolirung, so interessant diese Körper auch sein müssen, bisher nicht gelungen ist. Diese Monooxymonosulfosäuren werden dann zum grössten Theil direct zu Alizarinsulfosäuren — jenen oft erwähnten Zwischenprodukten — oxydirt, zum kleineren Theil werden, durch directen Austausch der zweiten Sulfogruppe durch Hydroxyl, nichtfärbende Dioxyanthrachinone gebildet, von denen die Anthraflavinsäure wenigstens auf keinen Fall weiter verändert wird. Ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass bereits v. Perger in einer, wie es mir scheint, viel zu wenig¹⁾ beachteten Arbeit¹⁾ einen derartigen Verlauf des Schmelzprocesses des Gelbstich-Alizarins sehr wahrscheinlich gemacht hat.

Bemerkenswerth ist hiernach das, dem der Anthraflavin-

¹⁾ A. a. O. S. 169.

säure ganz entgegengesetzte Verhalten des m-Oxyanthrachinons bei der oxydirenden Natronschmelze, welch letzteres dabei leicht und quantitativ in Alizarin übergeht, und hier das wirkliche Zwischenprodukt darstellt. Das von v. Perger¹⁾ bei der Natronschmelze der durch gelindes Sulfiren von Oxyanthrachinon erhaltenen Oxyanthrachinonsulfosäure auftretende Produkt, welches dieser Forscher als „Bioxyanthrachinonsulfosäure“ anspricht, ist in der That, wie ich gefunden habe, mit der gewöhnlichen Alizarinsulfosäure identisch und liefert bei Abspaltung der Sulfogruppe reines Alizarin. Dieser Oxyanthrachinonsulfosäure kommt demnach die Constitution:

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld,
17. Januar 1891.

Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe;

von

Robert E. Schmidt.

Die in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 23, S. 3739 enthaltene Notiz von C. Gräbe „Ueber die Bildung von Chinalizarin aus Alizarin“ veranlasst mich, im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung über eine Reihe im letzten Jahre entdeckter neuer Alizarinfarbstoffe, welche von hohem wissenschaftlichem und technischem Interesse sind, zu berichten.

Die directe Darstellung von annähernd reiner Alizarindisulfosäure aus Alizarin erfordert, wie bei der technischen Ausarbeitung des Verfahrens gefunden wurde, grosse Vorsicht in der Leitung der Sulfirung, indem bei zu heftiger Einwirkung

¹⁾ v. Perger, a. a. O. S. 178.