

Darstellung und Eigenschaften des Octooxy-anthrachinons

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der
k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen der Konstitution der Oxyanthrachinone und ihrem Verhalten gegen Beizen schien es mir von großem Interesse zu sein, die Färbereigenschaften eines möglichst hoch hydroxylierten Anthrachinons kennen zu lernen, da ich schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht hatte, daß das Rufigallol (1.2.3.5.6.7-Hexaoxyanthrachinon) — entgegen der Erwartung — eine merklich geringere Verwandtschaft zu Beizen besitzt als das demselben sehr ähnliche Anthragallol (1.2.3-Trioxyanthrachinon). Die auffallende Abschwächung, welche das Beizfärbvermögen des Chinizarins (1.4-Dioxyanthrachinon) durch den Eintritt von Hydroxylgruppen in die noch freien α -Stellen seines Moleküls erfährt,¹ hatte ja auch schon gezeigt, daß die Verwandtschaft von Oxyanthrachinonen zu Beizen unter Umständen durch einen weiteren Eintritt von Hydroxylgruppen eine Verminderung erfahren kann. Das eben erwähnte Verhalten des Rufigallols deutete aber weiter darauf hin, daß ein solcher Rückgang des Beizfärbvermögens auch bei solchen Farbstoffen eintreten kann, welche Hydroxylgruppen in Orthostellung zueinander enthalten. Ich hatte dies auch schon vor mehreren Jahren in meinem Lehrbuch der Farbenchemie zum Ausdruck gebracht.²

¹ Georgievics, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind., IV. Jahrg., p. 187.

² 3. Aufl., Fußnote auf p. 11.

Es handelte sich nun darum, das Beizfärbevermögen eines solchen Oxyanthrachinons kennen zu lernen, welches — bei sonst gleicher Konstitution — noch mehr Hydroxylgruppen enthält wie das Rufigallol. Solche Substanzen wären die zwei theoretisch möglichen Heptaoxyanthrachinone und das Octooxyanthrachinon. Zur Gewinnung dieser bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen, speziell des Octooxyanthrachinons, das auch als Endglied in der Reihe der Oxyanthrachinone ein besonderes Interesse beansprucht, kam zunächst die Natronschmelze von Rufigallolsulfosäure, die Anwendung der Bohn-Schmidt'schen Reaktion auf Rufigallol und der Ersatz von Brom durch Hydroxyl im Bromrufigallol in Betracht. Eine Sulfierung des Rufigallols, die schon von W. Klobukowski¹ vergeblich versucht worden war, scheint aber nicht möglich zu sein; es wurde daher die an zweiter Stelle genannte Reaktion zur Gewinnung des Octooxyanthrachinons gewählt.

Daß auf diesem Weg eine Hydroxylierung des Rufigallols möglich sein könnte, schien durch das D. R. P. 86968² von Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld sehr wahrscheinlich gemacht. Erhitzt man aber Rufigallol mit Monohydrat oder rauchender Schwefelsäure und Borsäure bis zum Farbenumschlag von Rot nach Blau, so erhält man ein stark verunreinigtes Reaktionsprodukt, aus dem größere Mengen eines krystallisierenden Farbstoffes nicht zu erhalten waren. Noch schlechtere Resultate erhielt ich, als ich, den Angaben des genannten Patentes folgend, den Versuch machte, die Reaktion bei niedriger Temperatur in Gegenwart von Salpetersäure oder salpetriger Säure durchzuführen. Dagegen zeigten die Versuche, Rufigallol bei Gegenwart von Quecksilber zu sulfieren, daß man hierbei verhältnismäßig leicht das gesuchte Octooxyanthrachinon erhalten kann.³ Es kann also beim Erhitzen von Rufigallol mit Schwefelsäure, Borsäure und Quecksilber dargestellt werden.⁴ Man

¹ Berl. Ber., 9, p. 1256.

² Friedlaender, IV. Bd., p. 276.

³ Friedr. Bayer & Co. teilten mir mit, daß sie diese Substanz schon vor längerer Zeit auf diesem Weg gewonnen hatten.

⁴ Da Rufigallol beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure entsteht, so kann man das Octooxyanthrachinon auch direkt, von der Gallussäure

erhitzt 3 Teile Rufigallol mit 100 Teilen Monohydrat, 4 Teilen Borsäure und etwa 0·05 Teilen Quecksilberoxyd. Bei ungefähr 230° C. beginnt die Reaktion, die sich durch Spritzen der Lösung und allmähliche Änderung ihrer Farbe von Rot in Blau kundgibt. Man hat nun so lange zu erhitzen, am besten zwischen 250 und 260°, bis ein Tropfen des Gemisches, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine rein blaue Farbe, ohne den geringsten Rotschlag, zeigt. Ist dies erreicht, dann hat man mit dem Erhitzen sofort aufzuhören. Die Art des Erhitzens beeinflußt nämlich das Ergebnis sowohl in qualitativer wie auch namentlich in quantitativer Hinsicht. Erhitzt man so lange, bis die schwefelsaure Lösung einer herausgenommenen Probe eine grünlichblaue Farbe zeigt, dann erhält man ein Reaktionsprodukt, aus welchem zwar mit Leichtigkeit chemisch reines Octooxyanthrachinon gewonnen werden kann; die Ausbeute nimmt aber rapid ab, indem bereits entstandenes Octooxyanthrachinon weiter oxydiert wird und hierbei in wasserlösliche Produkte übergeht. Erhitzt man weniger lang, so bleibt ein Teil des angewendeten Rufigallols unverändert und erschwert die spätere Reinigung. Die Ausbeute an Octooxyanthrachinon ist daher recht schwankend, bei gelungenen Versuchen etwa 70% der theoretisch berechneten. Nach dem Erhitzen läßt man abkühlen, gießt in Wasser, filtriert den entstandenen rotbraunen Niederschlag,¹ wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet und krystallisiert um. Hierzu eignet sich nur Pyridin oder Methylalkohol. Am besten verfährt man so, daß man eine kochend gesättigte Lösung des Reaktionsproduktes in Pyridin herstellt und diese mit Alkohol und etwas Wasser — beide kochend heiß — versetzt.² Beim Abkühlen scheidet sich dann der Farbstoff in Form von braunroten, derben Krystallnadeln fast quantitativ ab. Die erhaltene Krystallisation wird

ausgehend, darstellen. Es kann weiter auch aus Bromrufigallol erhalten werden. Aus Hexaoxyanthrachinon und Alizarinhexacyanin scheint es aber nicht entstehen zu können.

¹ Der Niederschlag ist um so geringer und dunkler, je länger (beziehungsweise höher) man erhitzt hat.

² Die richtige Menge des zuzusetzenden Alkohols und Wassers muß durch Vorversuche ermittelt werden.

nun abgesaugt, dann zuerst mit verdünnter Salzsäure und später mit Wasser ausgewaschen und schließlich getrocknet. Zur Prüfung auf ihre Reinheit wird eine kleine Probe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei eine grünlichblaue Lösung entstehen soll. Ein Rotstich derselben deutet auf eine Beimengung von Rufigallol hin, dessen Anwesenheit dann auch noch durch Spektalisieren der mit Borsäure versetzten schwefelsauren Lösung entdeckt werden kann. Auch die Farbe der Lösung in Pyridin läßt sich zur Beurteilung der Reinheit benutzen: Bei Anwesenheit von Rufigallol ist sie nämlich mehr gelblichrot. Hat man die Gegenwart von Rufigallol konstatiert, dann wird die ganze aus Pyridin erhaltene Krystallisation so lange mit Methylalkohol ausgekocht, bis die vollständige Entfernung des Rufigallols durch die angegebenen Mittel angezeigt wird. Hierauf krystallisiert man noch einmal aus Pyridin um, wie es früher beschrieben worden ist.

Destillation über Zinkstaub. Um zu konstatieren, daß der auf die beschriebene Weise erhaltene Farbstoff ein Derivat des Anthrachinons ist, wurde eine Zinkstaubdestillation vorgenommen. Hierbei wurden flimmernde Krystallplättchen erhalten, die nach dem Umkrystallisieren bei 209° C. schmolzen.¹ Durch Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung entstand ein Produkt, welches (nach entsprechender Reinigung) durch den Schmelzpunkt und die Reaktion mit Zinkstaub und Lauge als reines Anthrachinon identifiziert werden konnte.

Elementaranalyse:

1. 0·232 g Substanz (vorher getrocknet bei 150° C.) gaben 0·4258 g Kohlensäure und 0·0501 g Wasser.
2. 0·2609 g Substanz (getrocknet bei 150° C.) gaben 0·4753 g Kohlensäure und 0·0564 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
			Heptaoxyanthrachinon	Octooxyanthrachinon
C	50·06	49·69	52·5	50
H	2·42	2·42	2·5	2·38

¹ Eine Probe von reinem Anthracen schmolz bei gleichzeitigem Erhitzen bei 210° C.

Die in Frage stehende Substanz ist daher tatsächlich das gesuchte Octooxyanthrachinon.

Eigenschaften. Es konnten nur zwei Lösungsmittel für das Octooxyanthrachinon gefunden werden, die ein Umkrystallisieren desselben erlauben: Pyridin und Methylalkohol. In heißem Pyridin ist es reichlich mit schön rosenroter Farbe löslich. Viel schwerer löst es sich in Methylalkohol. Diese Lösungen sind mehr gelbrot gefärbt und scheiden beim Erkalten das Octooxyanthrachinon in schön goldglänzenden Kryställchen ab. Kocht man das Octooxyanthrachinon mit weniger Methylalkohol, als zur völligen Auflösung notwendig ist, so zeigt sich eine charakteristische Erscheinung; es tritt nämlich plötzlich die Bildung von feinen, goldschimmernden Kryställchen in der Lösung, also die einer schwerer löslichen Form, auf.¹ In Äthyl- und Amylalkohol, Aceton und Eisessig ist das Octooxyanthrachinon in der Kälte unlöslich; in der Kochhitze löst es sich auch nur in sehr geringer Menge mit gelbroter Farbe. In Wasser, Äther, Petroleumäther, Chloroform, Benzol, Xylol ist es praktisch unlöslich. In Natronlauge löst es sich ziemlich schwer mit rotvioletter Farbe, die beim Stehen an der Luft, namentlich aber beim Erhitzen, rasch braun wird. Gegen Ammonlösung verhält es sich ähnlich, doch sind hier die Lösungen viel beständiger. Die Lösung des Octooxyanthrachinons in konzentrierter Schwefelsäure, welche, wie schon erwähnt, für die Beurteilung seiner Reinheit so wertvoll ist, zeigt nach Zusatz von Borsäure ein charakteristisches Absorptionsspektrum, und zwar einen starken Streifen im Orange und daneben einen schwachen Streifen gegen Grün zu; außerdem allgemeine Absorption im Violet. In Pyridinlösung zeigt das Octooxyanthrachinon drei in ungefähr gleichem Abstand voneinander stehende Streifen; zwei im Grün, einen im Blau. Der am meisten gegen Gelb zu liegende Streifen ist der stärkste, der im Blau gelegene der schwächste. Ein anderes, jedoch viel weniger charakteristisches Absorptionsspektrum erhält man bei einer mit Wasser versetzten Pyridinlösung: Man sieht hier

¹ Dieselbe Erscheinung zeigt auch das Rufigalloi, namentlich beim Umkrystallisieren aus Eisessig.

zunächst einen breiten Streifen im Grün, der sich beim Verdünnen der Lösung in zwei breite, verschwommene Streifen auflöst.

Über die interessanten Färbeeigenschaften des Octooxyanthrachinons ist schon in der vorhergehenden Abhandlung berichtet worden.

Acetylierung. Dieselbe gelingt leicht durch Kochen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Man erhitzt so lange, bis die anfangs scharlachrot gefärbte Masse gelbbraun geworden ist und diese Farbe bei längerem Kochen nicht mehr ändert. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallkuchen wird abgesaugt, auf Ton gestrichen und dann aus Eisessig unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Der beim Abkühlen zuerst krystallisierende Anteil ist der reinste. Auch aus Aceton, in welchem das Acetylderivat leicht löslich ist, kann es umkrystallisiert werden, indem man eine solche Lösung heiß mit viel Alkohol versetzt. Doch tritt hierbei leicht Rotfärbung, also eine teilweise Zersetzung der Verbindung ein. Auch in trockenem, festem Zustand zeigt die Substanz die Neigung, sich zu zersetzen, indem sie sich nach einiger Zeit gelb bis braun färbt. Sie bildet in reinstem Zustand hellgelb gefärbte prismatische Nadelchen. Einen Schmelzpunkt besitzt sie nicht; es tritt beim Erhitzen gegen 200° C. starke Zersetzung ein. In Alkohol, Xylol usw. ist sie praktisch unlöslich.

Zufolge der nach der Methode von Fr. Wenzel durchgeführten Acetylbestimmung ist diese Substanz ein Octacetylderivat:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		Octacetyl	Heptacetyl
Acetyl	51·69	51·19	48·55
