

**46. Adolf Baeyer und Heinrich Caro: Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.**

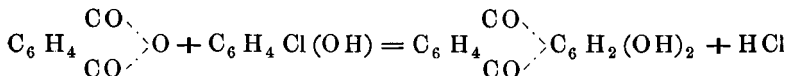
(Zweite Mittheilung<sup>1)</sup>).

(Eingegangen am 10. Februar.)

**VI. Chinizarin.**

In der ersten Mittheilung haben wir angegeben, dass alle Substanzen, welche, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, in Hydrochinonsulfosäuren übergeführt werden, bei Zusatz von Phtalsäureanhydrid Chinizarin geben. Ebenso verhält sich das bei 218<sup>0</sup> siedende Chlorphenol. Behandelt man diesen Körper nach der Vorschrift, welche zur Bereitung des Phenolphtaleins gegeben ist, mit Phtalsäure und Schwefelsäure, so tritt bei niedriger Temperatur keine Reaction ein, erst bei 160<sup>0</sup> C. findet eine Einwirkung statt unter Bildung eines farblosen, in Kalilauge unlöslichen Körpers, eines gechlorten Phtalein-anhydrids, das an einem andern Orte beschrieben werden soll.

Erhitzt man aber das Gemisch unter denselben Bedingungen, welche zur Bildung von Oxyanthrachinon aus Phenol erforderlich sind, auf etwa 200<sup>0</sup>, so entsteht nicht etwa das entsprechende gechlorte Oxyanthrachinon, sondern Chinizarin, indem das Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird.



Diese Reaction liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass das bei 218<sup>0</sup> siedende Chlorphenol dem Hydrochinon und nicht dem Resorcin entspricht, da das Chinizarin unzweifelhaft die Hydroxyle in der Hydrochinonstellung enthält.

**VII. Purpurin.**

Nach der schönen Methode, welche de Lalande zur Ueberführung des Alizarins in Purpurin angewendet hat, lässt sich auch das Chinizarin in Purpurin verwandeln, indem man diesen Körper mit Braunstein und Schwefelsäure auf etwa 140<sup>0</sup> erhitzt. Der Verlauf der Reaction ist ganz glatt.

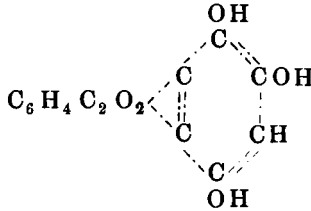
Für die Constitution des Purpurins ist dieser Versuch entscheidend. Da nämlich die Hydroxyle des Chinizarins die Parastellung (1,4) einnehmen, so kann das dritte bei der Purpurinbildung hinzukommende Hydroxyl nur in einer einzigen Weise gestellt sein (1,2,4). Es stimmt dies vollständig mit der Bildung des Purpurins aus dem Alizarin überein. Das Alizarin ist, wie wir in der ersten Mittheilung nachgewiesen haben, ein Abkömmling des Brenzkatechins (1,2), es

<sup>1)</sup> Erste Mittheilung: Diese Ber. VII, 968.

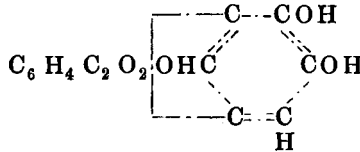
bleiben daher für das Purpurin nach dieser Entstehungsweise nur die Stellungen (1, 2, 3) und (1, 2, 4) zur Auswahl übrig.

Was die relative Stellung der Hydroxyle zu der  $C_2 O_2$ -Gruppe betrifft (vergl. die erste Mittheilung), so ist das Purpurin, nachdem man sich die  $C_2 O_2$ -Gruppe in der (1, 2) oder (1, 3) Stellung in das hydroxylierte Benzol eingefügt denkt, folgendermaassen zusammengesetzt:

Für den (1, 2) Fall:



Für den (1, 3) Fall:



Andere Möglichkeiten sind nach der gebräuchlichen Benzoltheorie nicht denkbar.

Strassburg, den 7. Februar 1875.

#### 47. Adolf Baeyer: Darstellung des Brenzkatechins.

(Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 11. Februar.)

Hugo Müller hat zuerst beobachtet, dass Buchenholztheerkreosot durch Jodphosphor in Jodmethyl und Phenole gespalten wird. v. Gorup-Besanez <sup>1)</sup> hat dann nach derselben Methode Brenzkatechin daraus dargestellt, und Marasse <sup>2)</sup> hat endlich durch Erhitzen der bei 200—203° siedenden Fraction des Kreosols mit destillirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° dieselbe Spaltung bewirkt. Da die letztere Methode sich nicht für grössere Operationen eignet, und bei der ersteren schmierige Nebenprodukte entstehen, habe ich mich bemüht, günstigere Bedingungen aufzufinden.

Derjenige Bestandtheil des rheinischen Buchenholztheerkreosots,

<sup>1)</sup> Ann. 143, 166.

<sup>2)</sup> Ann. 152, 68.