

Pentabromantrachinon $C_{14}H_3Br_5O_2$.

Es war nach dem früher Gesagten zu erwarten, dass dieser Körper auf directem Wege sich nur schwierig bilden werde. Dies ist auch in der That der Fall. Aus Anthrachinon sowohl, als aus den niederen Bromirungsstufen bekam ich beim Erhitzen mit Bromjod im Rohr auf 350° eine fast ganz verkohlte Masse. Ich kochte dieselbe mit Toluol aus und sublimirte den Rückstand. Hierbei wurden in geringer Menge gelbe, ungemein leichte Nadeln erhalten.

Ihre Analyse liess sie als ein Pentabromantrachinon, $C_{14}H_3Br_5O_2$ erkennen.

Viel besser ist die Ausbeute an Pentabromantrachinon bei der Oxydation des Heptabromantracens, doch bedarf es mindestens eines zwölfstündigen Erhitzens mit dem üblichen Oxydationsgemisch um die Umwandlung zu bewerkstelligen. Das so erlangte Produkt war durchaus identisch mit dem direct aus Anthrachinon dargestellten Pentabromkörper.

Pentabromantrachinon löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, nur sehr wenig in siedendem Toluol. Es sublimirt schwer ohne vorheriges Schmelzen.

Die Darstellung noch höher substituierter Bromderivate gelang mir auf keine Weise; bei directer Einwirkung von Bromjod erhielt ich als Endprodukt stets Pentabromantrachinon gemengt mit mehr oder weniger Kohle je nach der Dauer der Einwirkung und dem Grad der Erhitzung.

34. Theodor Diehl: Zur Kenntniss der Oxyanthrachinone.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus d. Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz u. W. Weith.)
(Eingegangen am 21. October 1877; verl. i. d. Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Im Anschluss an die von mir geschilderten Halogenderivate des Anthrachinons sei einiger Versuche gedacht, welche ich mit den neu entdeckten Bromabkömmlingen dieses Körpers unternommen habe, um die ihnen entsprechenden Hydroxylkörper darzustellen.

Verhalten des Tribromantrachinons gegen schmelzende Alkalien.

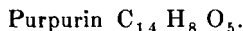
Da über die relative Stellung der Bromatome im Tribromantrachinon nichts bekannt war, so ist auch a priori nicht zu entscheiden, welches der bekannten oder theoretisch möglichen Trioxyanthrachinone ihm entspricht bezw. beim Ersetzen der Bromatome durch Hydroxylgruppen erhalten wird.

Eingehender studirt sind bis jetzt 5 isomere Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_3(OH)_3O_2$, nämlich: das Purpurin, Anthra-

purpurin (Isopurpurin), Flavopurpurin, Oxychryszin und Anthragallol.

Keines dieser Trioxyanthrachinone ist durch directe und gleichzeitige Ersetzung dreier saurer Gruppen durch den Complex (OH) erhalten worden, sondern sie waren alle Produkte der Oxydation von Bioxyanthrachinonen.

Wie nun meine Versuche zeigen, gelingt es leicht, das von mir dargestellte Tribromanthrachinon glatt überzuführen in:



Die Ersetzung des Brom in $C_{14} H_3 Br_3 O_2$ könnte in drei Phasen vor sich gehen:

- I. $C_{14} H_5 Br_3 O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14} H_5 Br_2(OH) Br_2$
- II. $C_{14} H_5 Br_2(OH)O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14} H_5 Br(OH)_2 O_2$
- III. $C_{14} H_5 Br(OH)_2 O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14} H_5(OH)_3 O_2.$

Hiernach würde die Schmelze zuerst Dibromoxyanthrachinon, dann Monobromalizarin und endlich Purpurin liefern.

Diese drei Vorgänge lassen sich in der That verfolgen.

Erhitzt man Tribromanthrachinon langsam mit dem 10fachen Gewicht an Aetznatron und wenig Wasser bis auf etwa 140° , so wird die Masse missfarben, eine Probe löst sich mit braunrother Farbe in Wasser; Salzsäure erzeugt in dieser Lösung eine gelbbraune Fällung. Der Niederschlag enthielt noch Brom und dürfte wahrscheinlich Dibromoxyanthrachinon gewesen sein.

Von 140° an färbt sich die Schmelze immer tiefer; bei 180° zeigte eine Probe noch Bromgehalt; von dem bei dieser Temperatur gebildeten Monobromalizarin wird später die Rede sein.

Ich erhitzte jetzt auf $215-200^\circ$ und liess die Schmelze während $1\frac{1}{2}$ Stunden bei dieser Temperatur im Luftbad stehen. Die Masse war fest und dunkel geworden und zeigte schönen Metallglanz. Ich löste sie nach dem Erkalten in wenig Wasser, fällte die intensiv rothe Lösung in der Siedehitze mit Salzsäure und krystallisirte den erhaltenen gelblichbraunen Niederschlag aus Alkohol um, wobei tief roth gefärbte Nadeln anschossen.

Die Nadeln habe ich noch wiederholt umkrystallisirt, endlich sublimirt und der Analyse unterworfen. Ihre Ergebnisse führen zur Formel $C_{14} H_8 O_5$, des Trioxyanthrachinons.

Mein Trioxyanthrachinon stimmt in seinen Eigenschaften völlig mit Purpurin überein.

Es ist löslich in kochendem Wasser mit gelbrother Farbe; die Lösungen in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff sind alle mehr oder weniger gelb bis roth gefärbt. In Kali- oder Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak löst es sich mit hochrother Farbe auf. Die Lösungen in Aether, Schwefelsäure und Alkalien

zeigen die charakteristischen Absorptionsbänder. Mit kochendem Baryt und Kalkwasser gibt es einen purpurrothen, unlöslichen Lack. Mit heisser Alaunlösung erhält man eine gelbrothe Lösung, welche die bekannte Fluorescenz zeigt.

Den Schmelzpunkt fand ich nach der Piccard'schen Methode bei 256° , denjenigen der in üblicher Weise erlangten Triacetylverbindung zwischen 195 und 200° .

Die Ausbeute an Purpurin aus dem Tribromanthrachinon war eine recht befriedigende und betrug 75 bis 80 pCt. von der theoretischen Menge.

Ich habe ferner die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Tribromchinon untersucht. Die Umwandlung ist hier eine völlige schon nach einstündigem Erhitzen im Luftbade auf 200° ; die Ausbeute an reinem Purpurin war aber nur wenig mehr denn 60 pCt. des möglichen Betrags.

Der Grund hiervon liegt in einer tiefer gehenden Zersetzung bezw. Umwandlung in ein Oxy purpurin $C_{14}H_8O_6$.

Bei den ersten Versuchen Tribromanthrachinon mit Aetzkali zu verschmelzen, erhielt ich die Temperatur längere Zeit bei 220° ; das unter diesen Umständen gewonnene Produkt stimmte jedoch in mehrfacher Beziehung mit dem Purpurin nicht überein. Seine Analyse sprach allerdings noch am ehesten für ein Trioxyanthrachinon, doch war der Kohlenstoff sehr merklich zu niedrig gefunden worden.

Ich glaubte nun zunächst den Körper als ein isomeres Purpurin, als Isopurpurin ansprechen zu müssen, doch zeigte das weitere Studium der Kalischmelzen, dass eine solche Annahme unzulässig sei; der Kohlenstoffgehalt war zu niedrig gefunden worden, weil ein bereits theilweise oxydirtes Purpurin vorlag.

Bei stark überschüssigem Aetzkali beginnt die Oxydation des Purpurins gegen 210° , sie wird bei 240° rasch vollständig. Durch 2 stündiges Erhitzen auf je 210 , 220 , 230 und 240° erhaltene Schmelzproben lösten sich in Wasser die erste noch unverkennbar purpurroth, die letzte braunroth, die andern gaben intermediäre Nüancen. Mit derselben Farbe wie die Schmelzen, selbst von Wasser, wurden die aus ihnen durch Mineralsäuren abgeschiedenen organischen Produkte von Weingeist gelöst.

Ich habe diese Produkte — im trocknen Zustande braune, pulverige Substanzen — durch Aufnahme in Eisessig und Niederschlagen durch Wasser gereinigt, dann getrocknet und analysirt. Sie enthielten um so weniger Kohlenstoff je höher die Temperatur der Schmelze war, nämlich 65.4 , 64.4 , 64.10 und 62.3 pCt. Kohlenstoff, während ein Oxy purpurin 61.76 pCt. von diesem Element verlangt.

Bei 240° war somit der Hauptsache nach Oxypurpurin entstanden.

Um ganz analysenreines Produkt zu erhalten, habe ich einen Theil des rohen Oxypurpurins in die Acetylverbindung übergeführt, als solche umkrystallisirt und daraus nach Verseifen u. s. w. wieder abgeschieden.

Die Analyse des so gereinigten Präparats ergab nun zweifellos das Vorliegen eines tetrahydroxylierten Anthrachinons $C_{14}H_4(OH)_4O_2$.

Oxypurpurin löst sich in Natron oder Kalilauge mit braunrother Farbe; dieselbe Farbe zeigen die bei Anwendung von Soda oder Ammoniak erhaltenen Lösungen. Durch 12 stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 225° wird das Oxypurpurin in eine Acetylverbindung verwandelt, deren Schmelzpunkt über 240° liegt.

Oxypurpurin schmilzt bei 290° noch nicht; es sublimirt bei höherer Temperatur als brauner Anflug. In Alkohol und Wasser ist es kaum löslich; verhältnissmässig leicht dagegen in Eisessig; bei sehr langsamem Abkühlen einer solchen Lösung scheidet es sich in kleinen, braunrothen Warzen aus. Beizen färbt es nur schwach an.

Verhalten des Tetrabromanthrachinons gegen schmelzende Alkalien.

Wird Tetrabromanthrachinon mit der etwa 10 fachen Menge an Aetznatron eingedampft, im Luftbade mehrere Stunden lang auf 210° erhitzt, dann im Wasser aufgenommen, so entsteht durch überschüssige Salzsäure ein reichlicher Niederschlag, welcher getrocknet eine dunkelbraune Masse bildet.

Das so erhaltene Produkt war bromfrei; es löste sich in Natronlauge mit braunvioletter Farbe und mit derselben Farbe auch in Ammoniakflüssigkeit und conc. Schwefelsäure. Alkohol oder Eisessig nehmen es mit braunrother Farbe auf; aus letzterem Lösungsmittel erhielt ich kleine, verfilzte, hellbraune Nadeln.

Offenbar dasselbe Produkt entsteht auch beim Verschmelzen des vierfach gebromten Anthrachinons mit Aetzkali; die Ausbeute ist ziemlich dieselbe.

Bei der Analyse des unter Anwendung von Aetznatron und Aetzkali erhaltenen Präparate werden übereinstimmende Werthe erhalten, welche zur Formel, $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$, führen.

Es war somit aus dem Tetrabromanthrachinon ein Trioxyanthrachinon entstanden; von den vier ursprünglich vorhandenen Bromatomen sind nur drei durch Hydroxyl, das vierte durch Wasserstoff substituirt worden. Dieses Trioxyanthrachinon zeigt gar keine färbende Eigenschaften und scheint mit keinem der jetzt bekannten Körper der Formel $C_{14}H_8O_5$ identisch zu sein.

Verhalten des Pentabromanthrachinons gegen schmelzende Alkalien.

Mehrfache Versuche haben gezeigt, dass im Pentabromanthrachinon der Umtausch der Bromatome gegen Hydroxylgruppen nur schwierig und nicht vollständig vor sich geht.

Nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen mit Aetzkali auf 200° erhielt ich eine dunkle Masse, die sich im Wasser mit brauner Farbe löste und auf Zusatz von Salzsäure einen braun gefärbten Körper in voluminösen Flocken ausschied. Zur Reinigung verwandelte ich denselben in die Acetylverbindung, und verseifte diese dann wieder.

Die Analyse von so erhaltenen Substanzen lieferte Werthe, welche eine Mischung von Tetrabromoxy- und Tribromdioxyanthrachinon annehmen lassen.

Wird die Kalischmelze auf $240-250^{\circ}$ erhitzt, so entsteht, soweit die Analysen zweier Präparate beurtheilen lassen, ein Gemenge des Tribromdioxy- mit einem Dibromtrioxyanthrachinon.

Da es mir nicht gelingen wollte, ein einheitliches, mit berechneten Werthen übereinstimmendes Produkt zu gewinnen, stand ich von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung ab.

35. Theodor Diehl: Halogenderivate des Alizarins.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz und W. Weith.)
(Eingegangen am 21. Oct. 1877; ve-l. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Ueber diess Derivate des Alizarins fand ich in der Literatur nur zwei Angaben vor; die erste ist von Stenhouse ¹⁾); er liess Bromwasser auf eine siedend gesättigte Lösung von Alizarin in Alkohol wirken, doch giebt er für den erhaltenen Körper keine bestimmte Formel an.

Die zweite Notiz rührt von Perkin ²⁾ her und bezieht sich auf ein von ihm dargestellten Monobromalizarin.

Ich zog daher auch das Alizarin in den Kreis meiner Untersuchungen, um so mehr, als es interessant war zu erfahren, ob, und wie der Eintritt saurer Gruppen in das Molekül des Alizarin die färbenden Eigenschaften dieses Körpers ändert.

a. Chlorderivate.

Monochloralizarin $C_{14}H_7ClO_4$.

Zur Gewinnung dieses Körpers leitete ich durch eine kalt gesättigte Lösung von Alizarin in Schwefelkohlenstoff, der etwas Jod zugesetzt worden war, einen langsamen Strom von Chlorgas. Um alle Erhitzung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXX, 341.

²⁾ Chem. Soc. S. [2]. 12. 401. — Mon. scientif. [3]. 4. 847.