

### Verhalten des Pentabromanthrachinons gegen schmelzende Alkalien.

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

Nach  $2\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen mit Aetzkali auf  $200^{\circ}$  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 Tribromdioxyanthrachinin 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 Dibromtrioxyanthrachinin.

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 <sup>1)</sup>); 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 <sup>2)</sup> her und bezieht sich auf ein von ihm dargestelltes 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

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXX, 341.

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

zu vermeiden, wird der Kolben in kaltes Wasser gestellt, auch ist es zweckmässig, ihn mit einem Rückflusskühler zu verbinden.

Nach  $1\frac{1}{2}$  tägigem Einleiten war die Reaction beendet, was sich leicht an dem nach dieser Zeit auftretenden penetranten Geruch nach Chlorschwefel erkennen lässt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein hellgelber Rückstand, der in Natronlauge gelöst, siedend mit Salzsäure gefällt und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

Die Analyse der Krystalle bewies das Vorliegen eines Monochloralizarins  $C_{14}H_7ClO_4 = C_{14}H_5Cl(OH)_2O_2$ ,

Monochloralizarin löst sich in kaustischen Alkalien mit rothvioletter Farbe; die Lösung ist mehr röthlicher gefärbt als eine gleich starke Lösung von Alizarinnatron.

Von kochendem Wasser wird das Monochloralizarin sehr leicht, von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen. In Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol löst es sich mit gelbrother Farbe auf. Die Lösung in Ammoniak ist tiefroth, die in concentrirter Schwefelsäure etwas mehr braun.

Durch Kalk- und Barytwasser entstehen in heissen, wässrigen Lösungen des Monochloralizarins violett gefärbte Niederschläge, alkoholisches Bleiacetat verursacht eine carminrothe Fällung.

Die Monochlorverbindung schmilzt bei  $244-248^\circ$  und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung in schönen, rothen Nadeln.

Von der alkalischen Lösung werden alle Strahlen des Spectrums bis auf die rothen absorbirt.

Monochloralizarin färbt Beizen rasch und kräftig an; die hervorgebrachten Farbentöne sind mehr orange als die von Alizarin unter gleichen Umständen hervorgerufenen.

#### Bichloralizarin $C_{14}H_6Cl_2O_4$ .

Wird Antimonpentachlorid auf Alizarin tropfen gelassen, so färbt sich dieses blauviolett und es entweicht etwas Salzsäure. Erhitzt man nun im zueschmolzenen Rohr auf  $90-100^\circ$  im Wasserbad, so geht die Farbe nach und nach ins Braunrothe über und die Mischung wird dickflüssig.

Die Reinigung des hiebei entstandenen Dichloralizarins ist, wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser, stets mit Verlusten verknüpft. Am besten verfährt man so, dass man die Reactionsmasse in heissem Alkohol aufnimmt, von ungelöstem Antimontrichlorid abfiltrirt und das Filtrat nach dem Einengen mit einer beiss gesättigten Lösung von Weinsäure in Wasser fällt. Zur völligen Reinigung löst man den gelbbraunen Niederschlag in Kalilauge, fällt mit Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um.

Die hierbei erhaltenen orangeröthen, schuppigen Krystalle waren ein reines Dichloralizarin,  $C_{14}H_6Cl_2O_4 = C_{14}H_4Cl_2(OH)_2O_2$ .

Dichloralizarin ist in Wasser sehr leicht mit orangeröther Farbe löslich; aus einer heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in kleinen, rothgelben Warzen. Es wird von Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol u. s. w. leicht mit gelbrother Farbe gelöst. In deutlichen, grossen Warzen erhält man es aus der Lösung in Eisessig.

Die Farbe der alkalischen Lösungen ist roth mit sehr schwachem Violettstich; sie zeigt Absorptionsbänder im Roth und Orange. Kohlensäure Alkalien und Ammoniak lösen die Dichlorverbindung in tiefrother, Schwefelsäure mit orangeröther Farbe.

Kalk- und Barytwasser erzeugen rothviolette Fällungen, die in heissem Wasser etwas löslich sind. Essigsäures Blei verursacht in alkoholischer Lösung eine braunrothe Fällung.

Dichloralizarin schmilzt bei  $208-210^0$  und sublimirt in sehr schönen, orangeröthen Spiessen.

Es färbt Beizen leicht und intensiv an, und zwar die Thonerdebeizen schön orange, Eisenbeizen braun. — Die Färbung ist ähnlich der von Nitroalizarin hervorgerufenen <sup>1)</sup>.

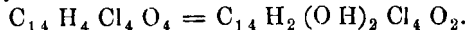
Die Ausbeute an Dichloralizarin bei dem geschilderten Verfahren war eine recht gute und betrug mehr wie 90 pCt. von der theoretischen Menge.

#### Tetrachloralizarin $C_{14}H_4Cl_4O_4$ .

Alizarin wurde mit Fünffachchlorantimon im Einschmelzrohr schliesslich auf  $100^0$  erhitzt. Nach beendeter Reaction war die Masse fest und dunkelbraun.

Den beim Auskochen derselben mit Salzsäure zurückbleibenden braunen Körper habe ich in Natronlauge gelöst, durch Säure gefällt, aus Benzol-Alkohol gereinigt und dabei als rothbraunes, krystallinisches Pulver erhalten.

Die Analyse bewies das Vorliegen eines Tetrachloralizarins



Tetrachloralizarin löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe auf. In Wasser ist es unlöslich; von Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol wird es dagegen leicht aufgenommen.

Es beginnt bei  $260^0$  zu schmelzen, verkohlt aber bei höherer Temperatur fast gänzlich.

Beizen färbt es nicht an.

Höher substituirte Chlorderivate des Alizarins vermochte ich nicht darzustellen; schon bei  $200^0$  findet eine theilweise Spaltung statt:

<sup>1)</sup> Perkin. Diese Berichte VIII. 780.

wenigstens beobachtete ich beim Destilliren des Röhreninhalts mit verdünnter Salzsäure ganz deutlich den Geruch des Perchloräthans. Bei 225° ist die Zerrossung nahezu eine völlige; es entsteht neben wenig Tetrachloralizarin in reichlicher Menge Perchlorbenzol sowie Perchloräthan und Perchlormethan. Der Sauerstoff des Alizarins wird in Form von Kohlendioxyd abgelöst.

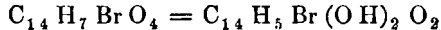
Bei 240° endlich erhielt ich gar kein chlorirtes Alizarin mehr, sondern nur die erwähnten Perchlorkohlenstoffe.

#### b. Bromderivate.

##### Monobromalizarin $C_{14}H_7BrO_4$ .

Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung erhielt ich beim Verschmelzen des Tribromanthrachinons mit Kali bei 180°.

Der durch wiederholtes Fällen der alkalischen Lösung gereinigte Körper lieferte aus Eisessig umkrystallisirt kleine, rothbraune Schuppen, deren Analyse sie als ein Monobromalizarin



erkennen liess.

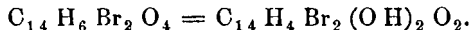
In seinen Eigenschaften stimmt das von mir dargestellte Monobromalizarin mit dem Perkin'schen ziemlich überein; es löst sich schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, und färbt Beizen ähnlich wie Alizarin. Den Schmelzpunkt fand ich über 280°.

Ich lasse es dahin gestellt, ob mein Monobromalizarin mit dem von Perkin beschriebenen Körper identisch oder nur isomer ist.

##### Bibromalizarin $C_{14}H_6Br_2O_4$ .

Alizarin wurde mit nahezu dem doppelten Gewicht Brom und wenig Jod längere Zeit im Wasserbad im geschlossenen Rohr erhitzt. Nach mehrtägigem Erhitzen zeigte sich kein Druck mehr und der Röhreninhalt war fest geworden. Ich löste die Masse in Natronlauge, fällte die tiefrothe Lösung mit Salzsäure und krystallisirte den hellbraunen Niederschlag aus Eisessig um. Hierbei wurden braungelbe, krystallisirte Warzen erhalten.

Sie waren ein Bibromalizarin



Bibromalizarin ist schwer löslich in Alkohol oder kochendem Wasser, leicht hingegen in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Kaustische und kohlenaure Alkalien oder Ammoniak lösen es mit dunkelrother Farbe; die Lösung zeigt die gleichen Bänder wie eine gleichstarke Lösung von Dichloralizarin. Baryt und Kalkwasser geben unlösliche Niederschläge von rother Farbe. Bleiacetat verursacht eine kirschrothe Fällung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist braunroth.

Bibromalizarin schmilzt bei 168—170° und sublimirt unter partieller Verkohlung in braunrothen, kleinen Nadeln.

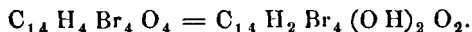
Es färbt Thonerdebeizen lebhaft orange, Eisenbeizen braun an. Die Farbe ist ähulich der von Dichloralizarin hervorgebrachten.

#### Tetrabromalizarin $C_{14}H_4Br_4O_4$ .

Diese Verbindung entsteht aus Alizarin und überschüssigem Bromjod bei 180°. Der dunkle Röhreninhalt löste sich mit rothbrauner Farbe auf; im Rückstand blieb ziemlich viel Kohle.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig wurde das Reactionsprodukt gereinigt und hiebei in krystallinischen Körnern erhalten.

Die Untersuchung dieser Substanz bewies das Vorliegen eines Tetrabromalizarins



Tetrabromalizarin ist in Alkohol und Wasser fast unlöslich; Eisessig löst es mit rothbrauner Farbe. Die Lösungen in Alkalien oder in concentrirter Schwefelsäure sind dunkelroth bis braun gefärbt.

Kalkwasser, Barytwasser und alkoholisches Bleiacetat geben braunrothe Niederschläge.

Die Tetrabromverbindeng schmilzt erst bei höherer Temperatur, sublimirt jedoch nicht krystallinisch, sondern unter bedeutender Verkohlung nur als hellbrauner Anflug.

Beizen färbt sie nicht an.

Die Darstellung noch höherer Bromderivate des Alizarins ist mir nicht gelungen; schon bei 200° beginnt die Spaltung; sie lieferte neben Tetrabromalizarin deutlich nachweisbare Mengen von Kohlendioxyd und Perbrommethan sowie einen in Chloroform und Toluol löslichen Körper von gelber Farbe, welcher gegen 260° schmolz. Er entsteht besonders reichlich, wenn die Einwirkung von Brom-Jod bei 250° vor sich geht, und war dann gebromtes Alizarin nicht mehr nachzuweisen. Der Körper ist, wie eine Analyse bestätigte, Pentabrombenzol.

Résumé. Die Resultate meiner verschiedenen Untersuchungen sind kurz gefasst folgende:

1) Anthracen ist im Stande, 8 Wasserstoffatome schrittweise gegen Chlor oder Brom umzutauschen; mit dem Eintritt der Halogene in das Molekül wird dieses widerstandsfähiger; die Derivate werden immer schwerer löslich, schwerer schmelzbar und zeigen ein zunehmend geringeres Krystallisationsvermögen, dagegen grosse Fähigkeit zu sublimiren.

Ein Auftreten isomerer Halogenderivate habe ich im Laufe meiner Untersuchungen nie bemerken können.

Bei höherer Temperatur spaltet Chlor das Anthracen in Perchlorbenzol und Perchlormethan, Brom hingegen bewirkt eine völlige Zerstörung des Moleküls.

Anthrachinon verhält sich in allen Beziehungen analog, doch ist die Einführung von Chlor oder Brom an Stelle von Wasserstoff nur bis zu 5 Atomen möglich; bei weiterer Einwirkung tritt auch hier Spaltung beziehungsweise gänzliche Verkohlung durch Brom ein.

2) Die Halogenderivate des Anthrachinons werden durch schmelzende Alkalien zum Theil in die entsprechenden Oxyanthrachinone übergeführt.

Trichloranthrachinon und Tribromanthrachinon gehen in der Natronschmelze über in Purpurin. Schmelzendes Kali wirkt auf das entstehende Purpurin weiter ein und veranlasst die Bildung von Oxypurpurin.

Tetrabromchinon ist dem völligen Austausch seines Broms gegen die Hydroxylgruppe nicht mehr zugänglich; es werden nur 3 Bromatome durch diesen Complex eines stets durch Wasserstoff substituiert.

Tetrachloranthrachinon und Pentachloranthrachinon erleiden in der Kalischmelze eine tiefgreifende Zersetzung, Pentabromanthrachinon liefert kein bromfreies Produkt mehr.

3) Alizarin wird von Chlor und Brom sowohl in Lösungsmitteln als auch direct angegriffen; die so erhaltenen Derivate sind sämtlich gefärbte Körper, das Färbevermögen desselben nimmt mit der Ersetzung der Wasserstoffatome zu bis zu den disubstituirten Alizarinen, welche Beizen lebhaft orange resp. braun färben. Mit dem Eintritt weiterer Halogenatome sinkt und erlischt das Färbevermögen.

Einer kräftigen Halogenisirung vermag auch das Alizarin nicht zu widerstehen; es wird gespalten und zwar durch Chlor sowohl als durch Brom unter Bildung von Benzol-, von Methanderivaten und von Kohlendioxyd <sup>1)</sup>,

### 36. F. Hess: Ueber den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1877; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in diesen Berichten X, 1982 erschienene Mittheilung über den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins in dem Dynamit veranlasst mich zu der nachfolgenden, zur Sache gehörigen Bemerkung.

Im Vereine mit Herrn J. Schwab habe ich im Winter 1877 <sup>2)</sup> nachgewiesen, dass bei der Denitrirung ätherartiger Nitrokörper mit

<sup>1)</sup> Versuche über die Halogen- und Nitroderivate, namentlich der Naphtochinone, sowie des Chrysochinons und ihre Metamorphosen sind im hiesigen Laboratorium im Gang.

<sup>2)</sup> LXXV. Band der Sitzb. der k. Akademie der Wissensch. II. Abth. Aprilheft. Jahrgang 1877.