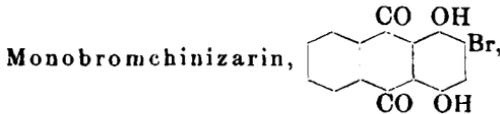


261. C. Liebermann und C. N. Riiber: Ueber Bromirungs-  
producte des Chinizarins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn C. Liebermann.)

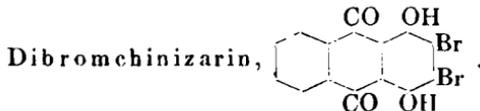
Betrachtungen, welche mit den letztjährigen Arbeiten des Einen von uns über halogenirte Chinone und Indone im Zusammenhang stehen, liessen es uns wünschenswerth erscheinen, das Dibromchinizarin zu gewinnen. Dabei zeigte es sich, dass das Chinizarin vom Brom mit oder ohne Lösungsmittel in der Kälte nur sehr schwer, in kürzerer Zeit so gut wie garnicht angegriffen wird.



wurde erhalten, als ein Theil Chinizarin, im 25-fachen Gewicht Eisessig gelöst, mit 3 Theilen Brom 12 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten wurde, wobei man sich zweckmässig eines in den Kolben eingehängten Walther'schen Kühlers bedient, durch dessen Benutzung man die Anwendung von Stopfen vermeidet. Sogleich mit dem Eintritt der Substitution findet die Ausscheidung des viel schwerer löslichen Substitutionsproductes statt, das sich vielleicht eben dadurch der weiteren Bromirung entzieht, wodurch reines Monobromchinizarin erhalten wird. Es bildet ein rothes, in fast allen Lösungsmitteln schwer lösliches Krystallpulver, das in kaustischen Alkalien mit blauer bis blauvioletter Farbe löslich ist. In kalter Sodalösung ist die Verbindung unlöslich, in heisser löst sie sich mit violettblauer Farbe, fällt aber beim Erkalten wieder aus. In dem vorstehend beschriebenen Sublimirapparat des Einen von uns sublimirt es bei 300° im Vacuum ohne irgend welche Zersetzung in schönen, rubinrothen Nadeln und Blättchen. Derselbe Apparat hat uns auch für die Reindarstellung mehrerer der folgenden Verbindungen vortreffliche Dienste geleistet.

0.1858 g Sbst.: 0.1075 g AgBr.

$C_{14}H_7BrO_4$ . Ber. Br 24.62. Gef. Br 25.06.



Diese Verbindung wurde erhalten, als Chinizarin in seinem 6-fachen Gewicht trocknen Broms im Schiessrohr 8 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Beim langsamen Verdunsten des abgekühlten Rohrinhalts schied es sich zuerst in tiefrothen Krystallen, offenbar einer

losen Bromverbindung, aus, die an der Luft zu schnell verwitterten, um in diesem Zustande zur Analyse gebracht zu werden. Derartige löse Bromverbindungen wurden weiterhin noch mehrfach beobachtet. Im Luftstrom bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur von diesem Brom befreit, sublimirte die Substanz im vorher beschriebenen Vacuumsublimirapparat bei  $350^{\circ}$  ohne wesentliche Zersetzung in rothen Nadeln.

0.1895 g Sbst.: 0.1809 g Ag Br.

$C_{14}H_6Br_2O_4$ . Ber. Br 40.20. Gef. Br 40.62.

In Lösungsmitteln schwer löslich.

Kalilauge löst — nach dem Sublimiren übrigens recht schwer — mit rein blauer, alkalischer Kupferlösung gleichender Farbe. In kalter Soda unlöslich, heiss löslich, beim Abkühlen wieder ausfallend. Die blaue alkalische und die schön rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigen ein charakteristisches Bandenspectrum von je 2 Streifen, welches dem des Chinizarins in dem betreffenden Lösungsmittel sehr ähnlich sieht, aber stark nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben ist. Die Spectra des Monobromchinizarins in denselben Lösungsmitteln, die wieder denen der beiden vorgenannten Farbstoffe sehr gleichen, stehen bezüglich der Verschiebung in der Mitte, sodass eine ganz regelmässige Spectralverschiebung mit der Menge des eingetretenen Broms statthat.

0.1880 g Sbst.: 0.1822 g Ag Br. — 0.2046 g Sbst.: 0.3155 g  $CO_2$ , 0.0314 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_6Br_2O_4$ . Ber. C 42.21, H 1.52, Br 40.20.

Gef. » 42.06, » 1.72, » 41.24.

Beizen färbt die Verbindung ebenso wenig wie das Monobromchinizarin. Das aus obigem Monobromchinizarin durch weiteres Bromiren nach vorstehender Methode erhältliche Dibromchinizarin wurde mit dem eben beschriebenen identisch befunden. Die Analysen des Dibromchinizarins wie die Eigenschaften zeigen auch, dass trotz der hohen Reactionstemperatur und überschüssigen Broms die beiden *p*-ständigen Hydroxyle des Chinizarins nicht, wie erwartet worden war, die Hydroxylwasserstoffe verloren hatten und nicht in die Chinonform übergegangen waren.

Monobrom- sowohl wie Dibrom-Chinizarin lassen sich mit Kali verschmelzen. Aber die Schmelze verläuft erst bei ziemlich hoher Temperatur, und man thut daher gut, mindestens das 10-fache Gewicht der Verbindung an Kali anzuwenden. Auch lässt sich, um nicht zu überschmelzen, die Schmelze schwer auf einmal über das ganze Material zu Ende führen. Beim Eintritt der gewünschten Reaction geht die tiefblaue Farbe der Schmelze in Roth über. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird dann der Farbstoff in üblicher Weise mit Säure gefällt, gut ausgewaschen und noch feucht vom Filter gespritzt. Um den neuen Farbstoff von noch unverschmolzenem

Ausgangsmaterial zu trennen, suspendirt man den Niederschlag in viel Wasser und setzt unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, wobei Tageslicht möglichst auszuschliessen ist. Die neue Verbindung geht mit kirschrother Farbe in Lösung, während die unveränderten Ausgangssubstanzen ungelöst bleiben und abfiltrirt werden. Aus der filtrirten Lösung wird der Farbstoff in üblicher Weise gefällt.

Der Farbstoff scheint in beiden Fällen derselbe zu sein. Er ist bromfrei, löst sich spielend in kalter Sodalösung mit der Farbe des Pflanzenpurpurins und färbt Beizen mit ähnlichen, aber weniger reinen Farben wie dieses. Die alkalische Lösung entfärbt sich am Licht von der Flüssigkeitsoberfläche aus wie beim Pflanzenpurpurin. In Benzol ist der Farbstoff schwer, in kochendem Alkohol leicht löslich. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wurde Phtalsäure erhalten. Weitaus besser verläuft aber die Oxydation mit Kaliumpermanganat, das man in der Kälte auf die Sodalösung des Farbstoffs wirken lässt. Die Umsetzung geht fast momentan. Nach dem Lösen der gebildeten Manganoxyde mit schwefliger Säure erhält man reichlich Phtalsäure. Hiernach müssen die Bromatome des Monobrom- und Dibrom-Chinizarins in dem gleichen Kern wie die Hydroxyle gestanden haben, wodurch sich die obigen Constitutionsformeln dieser Verbindungen rechtfertigen.

Das aus der Schmelze erhaltene Farbstoffgemisch scheint hauptsächlich Purpurin und einen zweiten Farbstoff, vielleicht Oxypurpurin, zu enthalten. Genauere Angaben müssen wir auf später verschieben, da es uns bisher nicht gelungen ist, die Farbstoffe einheitlich und rein zu gewinnen.

#### Chinizarinhexabromid.

Lässt man Brom nicht in der Hitze, sondern kalt auf Chinizarin einwirken, so geht, wie erwähnt, eine sehr langsame, erst nach längerer Zeit erkennbare Reaction in ganz anderer Richtung vor sich. Es gelingt aber, dieselbe zu Ende zu führen, wenn man Chinizarin mit seinem 40-fachen Gewicht eiskalten Broms drei Tage bei 0° stehen lässt, wobei es in Lösung geht. Wenn man dann das Brom ohne Anwendung von Wärme abdunstet, wird keine Bromwasserstoffsäure frei, und es hinterbleibt ein orangegelbes Pulver, welches aber noch nicht ganz einheitlich aussieht. Zur Reinigung behandelt man es erst in gelinder Wärme mit niedrig siedendem Ligroin, welches eine kleine Menge harziger Substanz und etwas durch diese festhaftendes Brom entfernt, kocht dann den Rückstand mit seinem etwa 40-fachen Gewicht reinen Schwefelkohlenstoffs rasch auf und filtrirt. Auf dem Filter bleibt jetzt die grössere Menge als rein citronengelbes Krystallmehl (A) zurück, während aus dem schnell abgekühlten Filtrat durch

Vermischen mit seinem gleichen Volum Ligroin bräunlich-gelbe Nadelchen (B) ausfallen.

Chinizarinhexabromid (A),  $C_{14}H_8O_4.Br_6$ .

Die canariengelbe Verbindung wird durch Lösen in der nöthigen Menge siedenden Schwefelkohlenstoffs und Fällen mit Ligroin gereinigt, wobei sie in hellgelben Schüppchen erhalten wird.

0.1819 g Sbst.: 0.1575 g  $CO_2$ , 0.0221 g  $H_2O$ . — 0.1370 g Sbst.: 0.2181 g AgBr.

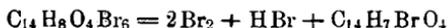
$C_{14}H_8O_4.Br_6$ . Ber. C 23.33, H 1.11, Br 66.67.

Gef. » 23.61, » 1.36, » 66.19.

Als Additionsproduct erweist sich die Verbindung sofort beim Erhitzen. Bei ihrem Schmelzpunkt, der bei 210—220° liegt, zerfällt sie nämlich ohne jede Verkohlung in Brom, Bromwasserstoff und ein schönes Sublimat rother Nadeln von gebromtem Chinizarin. Behufs quantitativer Bestimmung der Zersetzungsproducte wurde die Substanz in ein starkwandiges Reagensglas aus Kaliglas<sup>1)</sup> gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen war. Durch die eine Bohrung desselben ging bis zum Boden des Gefäßes das Luftzuführungsrohr, während das zweite, dicht unter dem Stopfen endende Rohr zur Fortführung der Gase in die Absorptions-Apparate diente. Letzteres Rohr trug an der dem Reagensglas zugewandten Seite noch einen losen Asbestpfropf, um etwa mitgerissene Theilchen des Sublimats zurückzubalten. Bestimmt wurde der beim Erhitzen im Paraffinbade unter Durchsaugen eines Luftstromes bis zur beendeten Zersetzung aus der Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff entstandene Gewichtsverlust, sowie das in den entwickelten Gasen enthaltene freie Brom, Letzteres durch Auffangen der Gase in Jodkaliumlösung und Rücktitriren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfatlösung.

0.4352 g Sbst. spalteten 0.1923 g freies Brom ab. — 0.5666 g Sbst. 0.2563 g lieferten freies Brom. — Der Gewichtsverlust wurde zu 58.7 und 58.1 pCt. gefunden.

Die Gleichung:



erfordert pCt. Verlust 55.7, pCt. freies Brom 44.6; gef. pCt. Verlust 58.1, 58.7; pCt. freies Brom 44.2; 45.2.

Das hierbei zurückbleibende Product wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Der Hauptmenge nach ist es Monobromchinizarin, dem aber, wie die Analyse zeigt, etwas (ca. 12 pCt.) bromfreies Chinizarin beigemischt ist.

<sup>1)</sup> Dieses Glas widersteht dem Angriff des Oxyanthrachinons bei der Sublimationstemperatur besser als das gewöhnliche Natronglas.

0.1642 g Sbst.: 0.3282 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O. — 0.1402 g Sbst.: 0.07069 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>4</sub>. Ber. C 52.65, H 2.19, Br 24.62.

Gef. » 54.51, » 2.53, » 21.43.

Hieraus geht deutlich hervor, dass das Ausgangsproduct das Hexabromadditionsproduct des Chinizarins und nicht etwa Dibromchinizarintetrabromid ist, sowie auch, dass beim Erhitzen desselben zunächst nur Brom entwickelt wird, das dann erst das gleichzeitig abgespaltene Chinizarin, soweit es die Umstände zulassen, bromirt und dabei secundär Bromwasserstoff bildet.

Das Chinizarinhexabromid weicht als Additionsproduct in seinem Verhalten sehr von dem der substituirten Oxyanthrachinone ab.

Es löst sich nicht in kalter Sodalösung, nur langsam in Ammoniak mit schwach gelblicher Farbe. Auch wässriges Alkali giebt nur eine bräunliche Lösung, kein Violet oder Blau. Erst beim Uebergiessen mit starkem, alkoholischem Kali zersetzt sich die Substanz unter Zischen zu einem gebromten Chinizarin. Kalte concentrirte Schwefelsäure verändert die Substanz fast garnicht. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich unter Zersetzung gebromtes Chinizarin. Kochen mit Anilin führt das Hexabromid gleichfalls in gebromtes Chinizarin über. Mit Alkohol gekocht, löst sich das Hexabromid mit rother Farbe, wohl unter theilweiser Zersetzung.

Oben ist von einer zweiten Verbindung (B) die Rede gewesen, welche mit dem Hexabromid gemeinsam auftritt und durch ihre leichtere Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff abgetrennt werden konnte.

Diese Verbindung krystallisirt in wasserklaren, honiggelben Prismen vom Zersetzungspunkt etwa 175°.

Die Analysenzahlen, welche von ihr nach dem Trocknen im Exsiccator bei Lufttemperatur erhalten wurden, erschienen zunächst recht auffällig, bis es sich zeigte, dass die Substanz Schwefelkohlenstoff enthält.

Die ursprünglichen Krystalle erwiesen sich als 2 C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>.Br<sub>6</sub> + CS<sub>2</sub> zusammengesetzt.

0.1805 g Sbst.: 0.1525 g CO<sub>2</sub>, 0.0191 g H<sub>2</sub>O. — 0.1809 g Sbst.: 0.1588 g CO<sub>2</sub>, 0.0212 g H<sub>2</sub>O. — 0.1955 g Sbst.: 0.2880 g AgBr. — 0.1513 g Sbst.: 0.2234 g AgBr. — 0.1362 g Sbst.: 0.0483 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub>. Ber. C 22.96, H 1.05, Br 63.32, S 4.21.

Gef. » 23.04, 23.19, » 1.19, 1.31, » 62.69, 62.83, » 4.87.

Beim Trocknen der Substanz im Vacuum bei 70° lässt sich der Schwefelkohlenstoff ohne Schädigung der Substanz entfernen.

Verlust an CS<sub>2</sub> beim Erwärmen im Vacuum auf 70°.

Ber. CS<sub>2</sub> 5.01. Gef. CS<sub>2</sub> 4.56.

Nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs entsprach die Zusammensetzung einem Chinizarinhexabromid.

0.1820 g Sbst.: 0.2857 g AgBr.

$C_{14}H_8O_4 \cdot Br_6$ . Ber. Br 66.56. Gef. Br 66.80.

Beim Erhitzen spaltet dieses Hexabromid wie das vorige Brom und Bromwasserstoff ab.

0.4682 g Sbst. verloren 0.2554 g  $Br_2 + HBr$ .

Die Zersetzung verläuft demnach nach derselben Gleichung, wie bei dem canariengelben Hexabromid, welche verlangt:

Ber. Gewichtsverlust 55.68 pCt. Gef. Gewichtsverlust 54.55 pCt.

Die viel grössere Löslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff, namentlich bei darauf folgendem Ligroïnzusatz, sowie der niedrigere Zersetzungspunkt unterscheiden dieses gelbbraune Hexabromid von dem ersten, canariengelben. Auch bildet es mit Schwefelkohlenstoff wieder obige Verbindung zurück, die von dem canariengelben Hexabromid nicht erhalten wird. Sonst theilt es die Reactionen des Letzteren.

Monobromchinizarindibromid,  $C_{14}H_7BrO_4 \cdot Br_2$ .

Es wurde noch ein Versuch gemacht, um die Einwirkung unverdünnten Broms auf Chinizarin bei mittlerer Temperatur kennen zu lernen. Hierfür wurde 1 Theil Chinizarin in 40 Theilen Brom gelöst, erst in der Kälte behandelt und dann 12 Stunden im Rohr auf  $40-50^\circ$  erhitzt. Nach dem Verjagen des Broms wurde der Rückstand in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Ligroïn gefällt. Das rothbraune, krystallinische Product ist, ausser in Schwefelkohlenstoff, noch in Eisessig und in Benzol, ferner in Brom löslich. In kaltem Alkali löst es sich fast nicht, beim Kochen mit demselben geht es dagegen mit blauvioletter Farbe in Lösung. Trocken erhitzt, zersetzt es sich unter Entwicklung von Brom und wenig Bromwasserstoff bei  $210^\circ$ .

0.1497 g Sbst.: 0.1754 g AgBr. — 0.1807 g Sbst.: 0.2386 g  $CO_2$ , 0.2225 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_7BrO_4 \cdot Br_2$ . Ber. C 35.08, H 1.48, Br 50.08.

Gef. » 36.01, » 1.40, » 49.86.

Die Zersetzung beim Ueberschmelzen verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung:  $C_{14}H_7BrO_4 \cdot Br_2 = C_{14}H_7BrO_4 + Br_2$ , welche einen Verlust von 33.4 pCt. erfordert, gef. 34.9 pCt. Letzterer bestand allerdings nicht ganz aus Brom. Von den gefundenen 34.9 pCt. Verlust erwiesen sich nur 28.6 als freies Brom, der Rest fällt auf Bromwasserstoff und kleine Mengen fortsublimirter Substanz. Bei der Zersetzungstemperatur wirkt daher das freiwerdende Brom schon in geringem Maasse weitersubstituierend auf das primäre Spaltungsproduct, das Monobromchinizarin, ein.

Aus den geschilderten Versuchen wird die Gesammtheit der Einwirkungen des Broms auf Chinizarin klar. Chinizarin ist durch

Brom schwer und erst bei höherer Temperatur substituierbar. Dagegen besitzt es die Fähigkeit, mit flüssigem Brom langsam, aber vollständig Additionsproducte zu bilden, die um so mehr Brom enthalten, je niedriger die Reactionstemperatur bleibt. Während bei 0° das Molekül Chinizarin 3 Mol. Brom additionell bindet, geschieht dies bei 40° nur noch mit 1 Mol. Brom, während zugleich 1 Wasserstoffatom substituiert wird. Bei 100° und ebenso höher hinauf bei 230° findet überhaupt keine Addition mehr, sondern nur noch Substitution zweier Wasserstoffe statt. In der Verdünnung der Eisessiglösung wird auch bei 100° nur ein Wasserstoff substituiert. In der Kälte existiren bisweilen auch Krystallverbindungen mit Brom, die aber hier nicht fassbar waren, weil sie das Krystallbrom unter Verwitterung ihrer Oberfläche beim Herausnehmen aus dem Brom sofort verloren.

In der Erwartung, dass derartige Krystallbromverbindungen von etwas grösserer Beständigkeit sich vielleicht bei anderen Anthrachinonderivaten, möglicherweise allgemeiner bei Derivaten solcher Chinone wiederfinden würden, welche in dem die Chinonsauerstoffe tragenden Kern nichts Austauschbares mehr enthalten, wurden noch Alizarin und andere Oxyanthrachinone, sowie auch Phenanthrenchinon der Einwirkung von Brom in der Kälte unterworfen. Nur beim Alizarin haben wir aber eine derartige, bisher unbekannt gebliebene Krystallbromverbindung beobachtet.

#### Krystallbromverbindung des Monobromalizarins.

Alizarin blieb im 300-fachen Gewicht Brom gelöst 3 Tage bei 0° stehen. Die auskrystallisirten, rothen, glasglänzenden Krystalle verwittern beim Herausnehmen nach wenigen Augenblicken unter Bromabgabe zu opaken, glanzlosen, braunen Pseudomorphosen. Mehrere Tage im Vacuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, erwies sich der pseudomorphe Rückstand als Monobromalizarin.

0.1900 g Sbst.: 0.1114 g AgBr.

$C_{14}H_7BrO_4$ . Ber. Br 25.06. Gef. Br 24.96.

Die möglichst schnell isolirten Krystalle der Krystallbromverbindung scheinen nach einer ungefähren Analyse 2 Mol. Krystallbrom auf ein Molekül Monobromalizarin zu enthalten.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.