

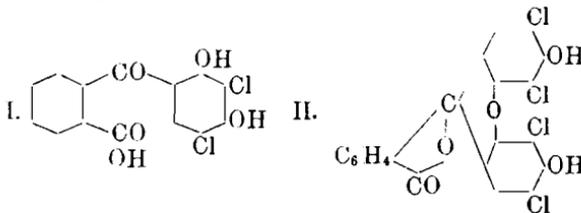
**105. C. Mettler: Zur Kenntnis der [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure: ihre Umwandlung in Tetrachlor-fluorescein und in Anthrachinon-derivate.**

[Mitt. a. d. wissenschaftl. Labor. d. Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, Basel.]

(Eingegangen am 8. März 1912.)

Seit den grundlegenden Arbeiten Ad. Baeyers<sup>1)</sup> hat das Fluorescein eine zeitlang im Vordergrund des Interesses der Farbstoffchemiker gestanden, weil es Caro<sup>2)</sup> geglückt war, dieses durch Bromieren in das leuchtend rote Eosin überzuführen. Auffallenderweise ist eine entsprechende Chlorverbindung nicht bekannt geworden, was wohl darin seinen Grund haben mag, daß es bei gelinder Chlorierung nur gelingt, zwei Atome Chlor in das Fluoresceinmolekül einzuführen, während bei Anwendung energischer Mittel eine völlige Zertrümmerung des Farbstoffes stattfindet<sup>3)</sup>.

Ebenso wenig läßt sich das leicht zugängliche Spaltungsprodukt des Fluoresceins: die [Dioxy-benzoyl]-benzoesäure auf dem üblichen Weg chlorieren. In Zusammenhang mit einer anderen Untersuchung lernte ich im Sulfurylchlorid ein Mittel kennen, das spielend leicht gestattet, das genannte Ziel zu verwirklichen, und gelangte so zu einer [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure (I), die in ihren Reaktionen das völlige Analogon des Bromprodukts vorstellt.



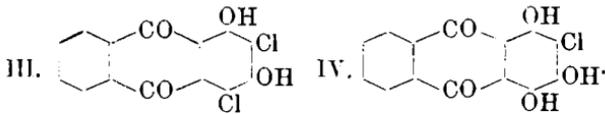
In gleicher Weise, wie R. u. H. Meyer<sup>4)</sup> dieses zum Aufbau des Eosins verwertet haben, läßt sie sich durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das noch unbekannte Tetrachlor-fluorescein (II) überführen. Es stellt eine wohlcharakterisierte Substanz vor, deren Ausfärbungen auf Seide an Schönheit, Fluorescenz und Nuancen denen des Eosins gleichkommen und höchstens eine Spurgelbstichiger erscheinen. Bekanntlich hat Caro<sup>2)</sup> auf Grund der Eigenschaften des roten Eosins und des blaustichigeren Tetrajod-fluoresceins einst die Vermutung ausgesprochen, daß Chlor, Brom und Jod an-

<sup>1)</sup> A. **183**, 24 [1876]. <sup>2)</sup> B. **7**, 1743 [1874]. <sup>3)</sup> D. R.-P. 230 737 [1911].

<sup>4)</sup> B. **29**, 2624 [1896]. <sup>5)</sup> B. **25**, 1050 [1892].

scheinend im Verhältnis der mit ihrem Eintritt steigenden Beschwerung des Moleküls eine Reihe von gelblichen bis bläulichen Eosinen hervorbringen. Aus den Eigenschaften des Tetrachlor-fluoresceins ersieht man, daß sich dieser Einfluß hier kaum bemerkbar macht, so daß also in erster Linie Anzahl und Stellung der Halogenatome für die Farbenvertiefung des Fluoresceins ausschlaggebend sind.

Von den Reaktionen der [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure verdient die Überführung in Anthrachinon-derivate Interesse. In der Tat findet ein derartiger Ringschluß leicht statt, wenn man zur Kondensation rauchende Schwefelsäure und Borsäure verwendet, und zwar erhält man je nach der Temperatur, die man innehält, zwei verschiedene einheitliche Verbindungen. Ihren Eigenschaften gemäß gibt sich die eine als Dichlor-xanthopurpurin (III) und die andere als das durch Ersatz von Chlor durch Hydroxyl erhaltliche Cblor-purpurin (IV) zu erkennen, was leicht verständlich erscheint im Hinblick auf die von Heller<sup>1)</sup> und von Plath<sup>2)</sup> ausgeführten Untersuchungen und zudem noch durch Ausfärbungen auf vorgebeizte Baumwollstreifen nach Scheurer-Kestner bestätigt wurde.



[Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure (Formel I).

Zu 100 g [Dioxy-benzoyl]-benzoesäure, die mit der gleichen Gewichtsmenge trockenen Äthers überschichtet werden, läßt man langsam etwas mehr als die berechnete Menge Sulfurylchlorid, ca. 125 g, zutropfen, wobei man durch ein Rührwerk die Masse in Bewegung hält und durch Eiskühlung eine zu starke Erwärmung vermeidet. Während der Reaktion geht die Dioxybenzoyl-benzoesäure einen Moment in Lösung, und bald darauf beginnt die Dichlorsäure sich abzuscheiden. Nach mehrstündigem Stehen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Soda umgelöst; man erhält so in einer Ausbeute von 122 g ein Rohprodukt, das sich zur weiteren Verarbeitung eignet. Will man ein völlig reines Präparat gewinnen, so ist es zweckmäßig, die Krystallmasse, welche im Äther abgeschieden ist, abzufiltrieren und aus Eisessig umzukrystallisieren.

0.300 g Subst.: 0.2582 g AgCl.

$C_{14}H_8O_5Cl_2$ . Ber. Cl 21.71. Gef. Cl 21.31.

<sup>1)</sup> B. 28, 313 [1895].    <sup>2)</sup> B. 10, 614 [1877].

Die Verbindung schmilzt bei 222°, sich langsam zersetzend. Sie ist unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich aus Spirit und Äther und krystallisiert aus heißem Eisessig in Würfeln.

Tetrachlor-fluorescein (Formel II).

44 g [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure werden im Ölbad in einem Kolben zusammengeschmolzen und nach Zusatz von 10 g Chlorzink 20 Minuten auf 240° erbitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Sodalösung zersetzt, der ausgeschiedene Zinkniederschlag abgetrennt und der Farbstoff ausgefällt; man erhält so eine Ausbeute von 24 g = 72 %. Zur völligen Reinigung wird er in der Hitze mit Ammoniaklösung in das Ammoniumsalz übergeführt, das beim Erkalten auskrystallisiert, und dessen Abscheidung durch Zusatz von Chlorammonium vervollständigt wird. Es bildet ein rotes Krystallpulver. Für die Analyse wurde dieses mit Salzsäure zerlegt, aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° getrocknet; es zeigte sich, daß das Tetrachlor-fluorescein in Form seines Hydrates resp. als Tetrachlor-fluoresceinsäure erhalten worden war.

0.300 g Sbst.: 0.3488 g AgCl.

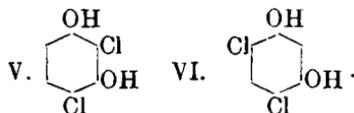
$C_{20}H_8O_3Cl_4 + H_2O$ . Ber. Cl 29.11. Gef. Cl 28.70.

Das Tetrachlor-fluorescein beginnt bei 295° zu erweichen und ist bei 305° völlig zusammengeschmolzen; dabei geht der fleischfarbene Aspekt in ein tiefes Rot über. Es ist unlöslich in Wasser und Benzol, etwas leichter in Äther, leicht löslich in Spirit und Methylalkohol, wobei diese eine orange Färbung annehmen; aus heißem Eisessig wird es in feinen Nadelchen erhalten. In Alkalien und Ammoniak löst es sich mit derselben Farbe und Fluorescenz wie Eosin; eine ganz geringe Verschiedenheit ist nur bemerkbar, wenn man die Lösungen in sehr dünner Schicht, z. B. im Schälchen mit einander vergleicht: es erscheint dann das Tetrachlorfluorescein etwas gelbstichiger, was deutlicher zum Ausdruck kommt, wenn man die in üblicher Weise auf Wolle hergestellten Ausfärbungen miteinander vergleicht.

Bei obiger Darstellung des Tetrachlorfluoresceins entsteht als Zwischenprodukt das Dichlor-resorcin von der Formel V. Da es nun nicht gelingt, aus dem bekannten Dichlorresorcin, das gemäß Reinhardts<sup>1)</sup> Vorschrift aus Resorcin und Sulfurylchlorid erhalten wird und dessen Angaben dahin zu berichtigen sind, daß der Siedepunkt bei wiederholtem Fraktionieren bei 254° und der Schmelzpunkt bei 101° liegt, obiges Tetrachlorfluorescein zu gewinnen, so muß diesem

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. [2] 17, 328.

Dichlorresorcin, dessen Reinheit zugleich durch eine Analyse bestätigt wurde, eine isomere Formel zukommen. Bei der ausgesprochenen Neigung des Sulfurylchlorids, Phenole ausschließlich in *para*-Stellung zu substituieren, kommt als einzige Formel die eines *p,p*-Dichlorresorcins (VI) in Frage, wodurch auch das erwähnte Verhalten gegenüber Phthalsäureanhydrid eine befriedigende Erklärung findet.



#### Dichlor-xanthopurpurin (Formel III).

50 g [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure werden mit einer Lösung von 10 g Borsäure in 20 g Oleum von 25 % übergossen und 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Eingießen in Wasser wird das Dichlorxanthopurpurin als Borsäureäther abgeschieden und durch Kochen mit Wasser zersetzt. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in Pottasche gelöst und das Kaliumsalz mittels Chlorkalium ausgesalzen. Man filtriert es ab, zerlegt es durch Säurezusatz und erhält so ein gelbes, krystallinisches Pulver in einer Ausbeute von 40 g. Für die Analyse wurde das Dichlorxanthopurpurin aus heißem Phenol umkrystallisiert, von anhaftendem Lösungsmittel durch Auswaschen mit Äther befreit und getrocknet.

0.300 g Sbst.: 0.2733 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4Cl_2$ . Ber. Cl 22.97. Gef. Cl 22.55.

Das Dichlor-xanthopurpurin schmilzt bei 236—238°; es ist schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Sprit usw.; charakteristisch für diese Verbindung ist die gelbe Farbe der Lösung in Schwefelsäure und die Löslichkeit in wäßriger Soda, wobei diese eine rotorange Farbe annimmt.

Durch Umsetzung mit aromatischen Aminen event. unter Zusatz von Kondensationsmitteln und nachherige Sulfuration läßt es sich in Farbstoffe, die chromierte Wolle in violetten bis blauschwarzen Tönen anfärben, überführen.

#### Chlor-purpurin (Formel IV).

50 g [Dichlor-dioxy-benzoyl]-benzoesäure werden mit 200 g Oleum von 25 % und 10 g Borsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, hernach steigert man die Temperatur während weiterer 6 Stunden auf 175—180° und führt so das primär entstandene Dichlor-xanthopurpurin in Chlorpurpurin über. Durch Eintragen in Wasser wird es

abgeschieden und durch Umlösen in Soda gereinigt. Ausbeute 36 g. Für die Analyse wurde das Chlorpurpurin weiterhin aus Phenol umkrystalliert.

0.300 g Sbst.: 0.1542 g AgCl.

$C_{14}H_7O_5Cl$ . Ber. Cl 12.22. Gef. Cl 12.72.

Das Chlorpurpurin wird aus Phenol in tiefroten Nadeln vom Schmp. 270—273° erhalten; es ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Sprit, Benzol, Methylalkohol usw. Sodalösung nimmt es mit braunroter, Schwefelsäure mit purpurroter Farbe auf.

Die nahen Beziehungen, in denen es zum Purpurin steht, dokumentieren sich am deutlichsten, wenn man diese Substanzen als Paste auf vorgebeizte Baumwollstreifen nach Scheurer-Kestner auffärbt, wobei sich an den mit Tonerde oder Chromverbindungen bedruckten Stellen das charakteristische Rot bezw. das Bordeauxrot entwickelt.

### 106. Sigmund Reich: Über den 2.6-Dinitro-benzaldehyd.

(Eingegangen am 28. Februar 1912.)

Zum Zwecke von Untersuchungen über sterische Hinderung benötigte ich den bis jetzt noch nicht beschriebenen 2.6-Dinitro-benzaldehyd,  $(NO_2)_2C_6H_3.CHO$ , welchen ich auf die folgende Weise darstellte. Ich bromierte das 2.6-Dinitro-toluol zu 2.6-Di-

nitro-benzylbromid,  $(NO_2)_2C_6H_3.CH_2Br$ . Die Bromierung geschah durch Erhitzen des Dinitro-toluols mit Brom im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, da ohne Anwendung von Druck die Bromierung oder Chlorierung dieses Körpers auf keine Weise möglich war. Das 2.6-Dinitro-benzylbromid wurde mit Anilin zu [2.6-Dinitro-ben-

zyl]-anilin,  $(NO_2)_2C_6H_3.CH_2.NH.C_6H_5$ , kondensiert, welches durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in [2.6-Dinitro-benzal]-anilin,  $(NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_6H_5$ , verwandelt wurde. Letzteres wird nun leicht durch Erwärmen mit Mineralsäuren in den 2.6-Di-

nitro-benzaldehyd und Anilin gespalten:  $(NO_2)_2C_6H_3.CHO + H_2N.C_6H_5$   
 $= (NO_2)_2C_6H_3.CHO + H_2N.C_6H_5$

Bei diesem diorthosubstituierten Benzaldehyd wurde sterische Hinderung nicht beobachtet. Er kondensiert sich leicht mit Phe-