

0.1573 g Sbst.: 0.4495 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1639 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₁₆H₈O₃. Ber. C 77.42, H 3.23.

Gef. » 77.93, 77.54, » 3.34, 3.27.

Durch Kochen und mehrmaliges Abdampfen mit Ammoniak geht es in sein früher beschriebenes¹⁾ Imid vom Schmp. 293—294° über, welches in der Kalischmelze Aceanthbrengrün liefert.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

178. Henny Hövermann: Über 1.2.3.4-Tetrachlor-chinizarin.

(Eingegangen am 4. April 1914.)

Wie M. Frey²⁾ im diesseitigen Laboratorium festgestellt hat, ist die Angabe in dem Patent 172105 (vom 5. Juni 1904) der Höchster Farbwerke nicht richtig, nach welcher nur solche Chlor-phthalsäuren mit Hydrochinon zu gechlorten Chinizarinen kondensiert werden können, welche nicht mehr als 1 Atom Chlor in *ortho*-Stellung zu den Carboxylgruppen der gechlorten Phthalsäuren enthalten. Vielmehr gelang es Frey durch Teilung des Kondensationsprozesses, auch 3.6-Dichlor-phthalsäure in ihr Chinizarin überzuführen.

In dem genannten Patent wird auch ausgeführt, daß aus demselben Grunde Tetrachlor-phthalsäure kein Chinizarin bildet. Da Tetrachlor-phthalsäure technisch zugänglich ist und ihre Derivate leicht technische Bedeutung haben können, veranlaßte mich Hr. Geheimrat C. Liebermann, die Haltbarkeit dieser Angabe zu prüfen.

Es ist mir gelungen, im Gegensatz zu der Behauptung des Patents 172105, auch hier durch verstärkte Reaktionsbedingungen die Kondensation zum 1.2.3.4-Tetrachlor-chinizarin herbeizuführen.

1.2.3.4-Tetrachlor-chinizarin stellt man dar durch Verschmelzen von [Tetrachlor-phthalsäure]-anhydrid — oder gleich gut auch Tetrachlor-phthalsäure — mit Hydrochinon und Borsäure, wobei in erster Linie [Dioxy-benzoyl]-tetrachlor-benzoesäure entsteht, und weiteres Erhitzen der gepulverten Schmelze — oder der aus ihr dargestellten Säure — mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei folgende Verhältnisse zur Anwendung kommen.

3 Tle. Tetrachlor-phthalsäure werden mit 7 Tln. Borsäure zuerst auf 195° im Kolben im Ölbad erhitzt und nach und nach unter Umrühren 1.5 Tle. Hydrochinon hinzugefügt, wobei man die Temperatur bis auf 230° steigen läßt und 2 Stunden auf diesem Punkte hält. Die anfangs gelborange Schmelze

¹⁾ Kardos, B. 46, 2087 [1913].

²⁾ B. 45, 1358 [1912].

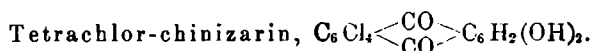
wird allmählich violettschwarz. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einem tiefdunklen Glase, das äußerst hart und schlecht pulverisierbar ist.

Die [1'.4'-Dioxy-benzoyl]-1.2.3.4-tetrachlor-benzoessäure, $C_6Cl_4(COOH).CO.C_6H_2(OH)_2$, erhält man durch Auskochen der Schmelze mit Wasser zur Entfernung des größten Teils der Borsäure, Lösen des dunklen Rückstandes in Soda und Ansäuern. Bei längerem Stehen fällt die [1'.4'-Dioxy-benzoyl]-1.2.3.4-tetrachlor-benzoessäure in feinen, citronengelben Nadelchen aus, welche sich gut aus Xylol umkrystallisieren lassen und bei 231° schmelzen.

0.1153 g Sbst.: 0.1780 g CO_2 , 0.0223 g H_2O . — 0.1025 g Sbst.: 0.1469 g AgCl.

$C_{14}H_6O_5Cl_4$. Ber. C 42.42, H 1.52, Cl 35.86.
Gef. » 42.10, » 2.15, » 35.58.

Die Säure ist in Alkohol und Äther leicht, in Benzol sehr schwer löslich. Alkalien lösen sie mit orangeroter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure geht sie schon in der Kälte mit oranger Farbe vollständig in Lösung; beim Erhitzen schlägt die Farbe in schönes Fuchsinrot um, der Lösungsfarbe des jetzt gebildeten Tetrachlor-chinizarins.



5 Tle. der oben erhaltenen, gepulverten Borsäure-Schmelze werden mit 35 Gewichtsteilen reiner, konzentrierter Schwefelsäure im Erlenmeyer-Kolben im Ölbad langsam bis auf $150-165^\circ$ erwärmt. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden ist die Kondensation zu Tetrachlor-chinizarin vollständig. Die erkaltete, violette, schwefelsaure Lösung läßt beim Eingießen in Wasser das Tetrachlor-chinizarin in tiefroten Flocken ausfallen. Nach Auskochen mit Wasser krystallisiert man aus Eisessig um und erhält so schöne rote, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt über 270° .

Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. Alkalien lösen sie mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist karminrot und fluoresciert orange. Im Spektroskop zeigt sie zwei sehr starke Absorptionsbänder im Grün zwischen E und b und einen schwächeren zwischen D und E. Die gewöhnlichen Beizen werden so gut wie nicht angefärbt.

0.1421 g Sbst.: 0.2332 g CO_2 , 0.0142 g H_2O . — 0.1632 g Sbst.: 0.2463 g AgCl.

$C_{14}H_4O_4Cl_4$. Ber. C 44.68, H 1.06, Cl 37.23.
Gef. » 44.76, » 1.11, » 36.95.

Bisher wurde nur eine Ausbeute von etwa 20% der Theorie erzielt, doch wird sie sich beim Arbeiten nach dieser Richtung wohl noch beträchtlich steigern

lassen, zumal durch Teilung des Prozesses und Verschmelzen der als Zwischenprodukt auftretenden Benzoyl-benzoesäure.

Tetrachlor-diacetyl-chinizarin, $C_{14}H_2Cl_4O_4(C_2H_3O)_2$, durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadelchen. Schmp. 209°.

0.1537 g Stbst.: 0.1867 g AgCl. — 0.1616 g Stbst.: 0.2751 g CO₂, 0.0285 g H₂O.

$C_{14}H_2Cl_4O_6$. Ber. C 46.95, H 1.74, Cl 30.43.
Gef. » 46.34, » 1.96, » 29.73.

Dichlor-tetraoxy-anthrachinon, $C_6Cl_2(OH)_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2(OH)_2$

10 Tle. Tetrachlor-chinizarin wurden mit 0.1 Tl. Naturkupfer C, 15 Tln. Wasser und 4 Tln. gelöschtem Kalk gut vermischt im Einschmelzrohr im Schüttelofen 25 Stunden auf 250° erhitzt. Nach Auskochen des Rohrinhalts mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure krystallisiert man die Substanz aus Eisessig um. Rote Nadelchen, sehr schwer in Äther und in Alkohol, auch in siedendem Amylalkohol, leichter in siedendem Benzol löslich.

0.1254 g Stbst.: 0.2295 g CO₂, 0.0158 g H₂O. — 0.1069 g Stbst.: 0.0904 g AgCl.

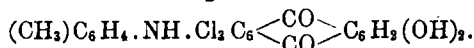
$C_{14}H_6O_6Cl_2$. Ber. C 49.41, H 1.77, Cl 20.59.
Gef. » 49.89, » 1.40, » 20.70.

In Alkalien löst sich die Substanz mit violetter, in konzentrierter Schwefelsäure mit purpurroter Farbe; sie färbt oxydische Beizen mit rotholz-ähnlicher Färbung mäßig stark an.

Aus diesem Grunde ist die wahrscheinliche Stellung der beiden für Chlor eingetretenen Hydroxyle in α, α -Stellung noch nicht ganz gesichert und bedarf weiterer Feststellung.

Eine aus der Substanz darstellbare, gelbe Benzoylverbindung ist bisher noch nicht ganz einheitlich erhalten worden.

2.3.4-Trichlor-1-*p*-toluidino-chinizarin,



1 g Tetrachlor-chinizarin, 5 g *p*-Toluidin, 0.07 g Naturkupfer C und 0.8 g Natriumcarbonat werden gut vermischt im Kölbchen vier Stunden auf 190—200° erhitzt. Nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Trocknen extrahiert man mit siedendem Toluol und fällt durch Ligroin tiefviolette, feine Nadelchen, die in den organischen Lösungsmitteln meist schwer löslich sind. Kalilauge löst erst beim

Erhitzen dunkelblauviolett, konzentrierte Schwefelsäure rotviolett. Ammoniak löst nicht.

0.1214 g Sbst.: 0.2529 g CO₂, 0.0335 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.1498 g AgCl. — 0.1410 g Sbst.: 4.4 ccm N (18°, 748.5 mm).

C₂₁H₁₂Cl₂O₄N. Ber. C 56.37, H 2.69, Cl 23.49, N 3.13.

Gef. » 56.80, » 3.06, » 23.01, » 3.57.

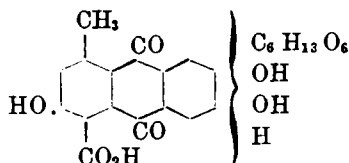
Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

179. C. Liebermann und Hans Liebermann: Zur Formulierung der Carminsäure.

(Eingegangen am 4. April 1914.)

Durch eine neue Arbeitsserie über die Carminsäure¹⁾ und die Farbstoffe des Kermes²⁾ und des Stocklacks³⁾ haben O. Dimroth und seine Mitarbeiter unsere Kenntnis dieser Farbstoffgruppe wiederum sehr wesentlich bereichert. In der Carminsäure-Arbeit ist die Neudarstellung und Aufklärung von Hlasiwetz und Grabowskis⁴⁾ Coccinin, sowie die Gewinnung einer Methyl-trioxy-anthrachinon-carbonsäure und eines Methyl-trioxy-anthrachinons aus der Reaktion von Schwefelsäure auf Carminsäure von besonderem Interesse.

Aus den drei letzteren Befunden und unter Zuhilfenahme theoretischer Betrachtungen glaubt Dimroth auf eine neue Konstitutionsformel der Carminsäure schließen zu sollen, nach welcher diese selbst ein Anthrachinon-Derivat, nämlich der Methyl-oxy-anthrachinon-carbonsäure, wäre, welches er folgendermaßen:



formuliert.

Uns scheint diese Formulierung der Carminsäure als Anthrachinon-Derivat nicht gerade sehr wahrscheinlich, und auch durch die von Dimroth beigebrachten Tatsachen, auch nachdem wir durch Nacharbeiten⁵⁾ ihre Richtigkeit festgestellt haben, noch nicht genügend erwiesen, und zwar aus folgenden Gründen:

¹⁾ A. 399, 1 [1913]. ²⁾ A. 399, 43 [1913].

³⁾ A. 399, 62 [1913]. ⁴⁾ A. 141, 340 [1867].

⁵⁾ Hierbei sind wir von Frl. Dr. Eug. Hirschberg in dankenswerter Weise unterstützt worden.