

Tetrachlor-phthalsäure-monoäthylester- $\psi$ -chlorid.

3 g des bekannten sauren Äthylesters der Tetrachlor-phthalsäure wurden mit 7 ccm Thionylchlorid übergossen und nach erfolgter Lösung, bis zum Verschwinden der Gasentwicklung, gelinde erwärmt. Nach Vertreiben des überschüssigen Reagens im Vakuum wurde der feste Rückstand in niedrig siedendem Petroläther gelöst und das Ester-chlorid unter Eiskühlung zur Krystallisation gebracht. Schmp. 54<sup>0</sup>.

0.2153 g Sbst. verbrauchten nach Neutralisation mit  $n_{10}$ -Lauge 6.1 ccm  $n_{10}$ -Silberlösung; ber. für 1 Atom Chlor 6.15 ccm  $n_{10}$ -Silberlösung.

Prag, Deutsche Universität.

### 337. A. Kirpal und K. Zieger: Notiz zur Isomerie-Frage der Phthalaldehydsäure-ester.

(Eingegangen am 11. Juli 1929.)

*o*-Ketonsäuren der aromatischen Reihe geben bei der Behandlung mit Thionylchlorid nach den Untersuchungen von G. Egerer und H. Meyer<sup>1)</sup> ausnahmslos die Chloride der  $\psi$ -Form, aus diesen entstehen mit Alkoholen primär die  $\psi$ -Ester, welche sich durch den Einfluß der freiwerdenden Mineralsäure in die normalen Ester umwandeln. Ob bei den  $\psi$ -Estern der Phthalaldehydsäure eine Isomerisation auf gleichem Wege durchführbar ist, blieb bisher unentschieden<sup>2)</sup>. Wir haben versucht, die strittigen Punkte aufzuklären und eine Entscheidung über die Frage der Isomerisation der Phthalaldehydsäure-ester herbeizuführen.

Phthalaldehydsäure wurde aus Phthalid über das  $\alpha$ -Brom-Derivat dargestellt. Nach Racine<sup>3)</sup> wird zur Darstellung von  $\alpha$ -Brom-phthalid die berechnete Menge von Brom im Kohlensäure-Strom in geschmolzenes Phthalid bei einer Temperatur von 140<sup>0</sup> eingeleitet; wir konnten eine glattere Umsetzung und bessere Ausbeute durch Zusatz von metallischem Eisen als Halogen-Überträger erzielen. Phthalaldehydsäure-chlorid wurde nach der Methode von H. Meyer dargestellt. Aus Petroläther umkrystallisiert, zeigte das Präparat den von Gabriel angeführten Schmp. von 61<sup>0</sup>. Das reine Chlorid gab mit Methylalkohol bei Gegenwart von Pottasche ausschließlich  $\psi$ -Ester, der auf Zusatz von Wasser krystallinisch ausgefällt wurde. Wird das Chlorid in Methylalkohol gelöst und 9 Tage der Einwirkung des Reagens überlassen, entsteht auf Zusatz von Wasser eine ölige Abscheidung, die nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden kann; dieser Zustand wird rascher durch Kochen der alkohol. Lösung erreicht. Das ausgediehene Öl zeigt den Siedepunkt des normalen Esters.

Schien somit durch diesen Versuch die Umwandlung des  $\psi$ -Esters in den normalen erwiesen, wurde doch noch zur Bestätigung des Befundes eine andere Versuchs-Anordnung gewählt: Reiner Phthalaldehydsäure- $\psi$ -methylester wurde mit alkoholischer Salzsäure behandelt; bei kurzem

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. **34**, 69 [1913].

<sup>2)</sup> Gabriel, B. **49**, 1612 [1916]; Auwers, B. **52**, 584 [1919].

<sup>3)</sup> A. **239**, 79 [1887].

Stehen der Lösung in der Kälte schied sich auf Zusatz von Wasser der  $\psi$ -Ester krystallinisch ab, nach längerer Einwirkung des Reagens trat Krystallisation nur schwierig ein, bis schließlich nach 9 Tagen das Reaktionsprodukt als ein Öl abgeschieden wurde.  $\psi$ -Ester der Phthaldehysäure erfahren demnach bei der Einwirkung von alkohol. Salzsäure eine gleiche Isomerisation, wie die analogen *o*-Ketonsäure-ester.

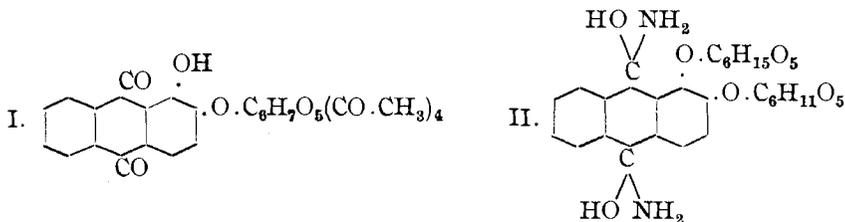
Prag, Deutsche Universität.

### 338. Géza Zemplén und Alexander Müller: Über Alizarin-glykosid und Alizarin-bioside.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest u. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut Tihany.]  
(Eingegangen am 19. Juni 1929.)

Das Tetraacetyl-alizinglykosid und das daraus durch Verseifung entstehende Alizarin-glykosid wurden zuerst von R. Takahashi<sup>1)</sup> dargestellt, der Aceto-bromglykose und Alizarin in Gegenwart von Chinolin mit Silberoxyd zur Umsetzung brachte. Etwa ein Jahr später bereiteten Erhard Glaser und Oscar Kahler<sup>2)</sup> winzige Mengen des Tetraacetyl-alizinglykosids durch Einwirkenlassen von Aceto-bromglykose, gelöst in Aceton, auf eine alkalische Lösung von Alizarin.

Dem Tetraacetyl-alizinglykosid kommt mit aller Wahrscheinlichkeit die Konstitution I zu. Während Takahashi ohne Schwierigkeiten die



4 Acetyle mit Alkali abspalten konnte und so das freie Alizarin-glykosid,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_2(OH)^1(O.C_6H_{11}O_5)^2$ , in krystallisiertem Zustand erhielt, wollten Glaser und Kahler die Abspaltung der Acetyle mittels methylalkoholischen Ammoniaks vornehmen, wobei sie dann, ohne das freie Glykosid zu gewinnen, eine in roten Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 193–194° isolierten, für welche sie die Formel II annehmen und die sie Diglykosido-1.2-dioxy-9.10-diamino-anthrahydrochinon nennen.

Bei einer ausgedehnten Versuchsreihe, die wir zwecks Synthese der Rubierythrinsäure angestellt haben, suchten wir zunächst nach einer brauchbaren Darstellungs-Methode für die Alizarin-glykoside und prüften deshalb die beiden obengenannten Verfahren nach. Hierbei stellte sich heraus, daß die Umsetzung von Aceto-bromglykose mit alkalischen Alizarin-Lösungen in Aceton völlig unzureichend ist, wenn man präparativ Alizarin-glykoside erhalten will, und daß die Methode von Takahashi in der beschriebenen

<sup>1)</sup> R. Takahashi, Journ. Pharmac. Soc. Japan **1925**, No. 525, 4; C. **1926**, I 1646.

<sup>2)</sup> E. Glaser und O. Kahler, B. **60**, 1349 [1927].