

**343. Otto Dimroth, Ernst Schultze und Fritz Heinze:
Über die Einwirkung von Brom auf Chinizarin und Alizarin.**

(Eingegangen am 20. Oktober 1921.)

Die Erforschung der Carminsäure und Kermessäure und ihrer Zugehörigkeit zur Anthrachinon-Gruppe hat uns dazu geführt, verschiedene Reaktionen, die bei diesen Farbstoffen aufgefunden wurden, bei den einfachen Oxy-anthrachinonen genauer zu studieren¹⁾.

Die Einwirkung von Brom auf Carminsäure und Kermessäure ist keineswegs eine einfache Substitution, sondern eine Auseinanderfolge verschiedener Vorgänge und sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. So entsteht aus der Carminsäure²⁾ bei gelinder Einwirkung in Eisessig-Lösung zuerst das sogenannte Dibrom-carminsäure-Hydrobromid, $C_{21}H_{20}O_1 \cdot Br_2 \cdot HBr$, eine citronengelbe, zersetzbare Verbindung, deren Konstitution noch der Aufklärung bedarf; aus dieser wird beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff die Decarboxy-dibrom-carminsäure, welche nach ihrem Verhalten als Bromsubstitutionsprodukt aufzufassen ist. Energischere Einwirkung von Brom führt dann weiter zum Naphthochinon-Derivat β -Brom-carmin und schließlich zum Inden-Derivat α -Brom-carmin.

Die Kermessäure³⁾ kann unter Abstoßung einer $CO \cdot CH_3$ -Gruppe ein Monobromsubstitutionsprodukt, das Monobrom-coccin, geben; mit Brom in Methylalkohol aber erhält man eine braungelbe Lösung, aus der mit Bromwasserstoff unter weiterem Verlust von Kohlendioxyd das Tribromsubstitutionsprodukt Tribrom-coccin gebildet wird. Die erste Stufe der Brom-Einwirkung ist bei diesen Farbstoffen ein Additions- oder Oxydationsvorgang.

Hätten diese Untersuchungen wesentlich das Ziel, die Konstitution der beiden Farbstoffe zu ermitteln, wobei das Studium der Zwischenstadien ihrer Abbauprodukte zurücktreten mußte, so geht die Absicht der vorliegenden Arbeit über die Einwirkung von Brom auf einfache Oxy-anthrachinone gerade dahin, die einzelnen Stufen des Verlaufes der Brom-Einwirkung unter verschiedenen Bedingungen kennen zu lernen.

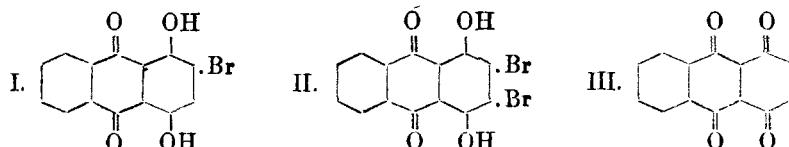
¹⁾ Dimroth und Schultze, Abbau von Oxy-anthrachinonen zu Derivaten des Naphthochinons, A. 411, 339 [1916]; dieselben: Über Anthradichinone, ebenda 345; Dimroth, Friedemann und Kämmerer, Die Acetylierung der Oxy-anthrachinone und über Anthradichinone, B. 53, 482 [1920].

²⁾ Liebermann, Höring und Wiedermann, B. 33, 149 [1900].

³⁾ Dimroth und Scheurer, A. 399, 48 [1913].

Chinizarin und Brom.

Die Reaktion zwischen Brom und Alizarin und Chinizarin ist natürlich schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen: Liebermann und Riiber¹⁾ haben außer einem Mono- und einem Disubstitutionsprodukt des Chinizarins (I. und II.), die man durch



Kochen mit Brom in Eisessig-Lösung bzw. durch Erhitzen mit trocknem Brom auf 100° bekommt, auch zwei isomere Additionsprodukte $C_{14}H_8O_4 \cdot Br_6$ erhalten, die sich beim Stehen mit trocknem Brom in der Kälte langsam bilden; sie bedürfen noch näherer Untersuchung. Nach einer Patentschrift²⁾) wird Monobrom-chinizarin auch erhalten, wenn man Chinizarin einige Tage der Einwirkung von Bromdämpfen aussetzt.

Chinizarin löst sich bei 0° in flüssigem Brom, die Lösung erstarrt nach einigen Minuten unter Abscheidung roter Krystalle, die ein sehr lockeres Brom-Anlagerungsprodukt sind, das an der Luft sein Brom sofort wieder verliert. Bei mehrtägigem Stehen geht dies Anlagerungsprodukt wieder in Lösung, indem sich allmählich das Liebermannsche Chinizarin-hexabromid bildet.

Wir haben dann den Verlauf der Bromierung bei Gegenwart von Wasser untersucht. Durch Bromwasser wird Chinizarin bei Zimmertemperatur auch bei tagelangem Schütteln nicht verändert, durch eine konz. Lösung von Brom in Bromkalium aber rasch zu Chinizarinchinon (III.) oxydiert. Der Grund, warum Brom-Bromkalium, nicht aber Bromwasser diese Oxydation bewirkt, ist folgender: Chinizarinchinon ist ein viel stärkeres Oxydationsmittel als Benzochinon oder die meisten anderen Chinone, es oxydiert in essigsaurer Lösung augenblicklich Leuko-malachitgrün zum Farbstoff, was Benzochinon nicht vermag, und oxydiert nicht nur Jodwasserstoff zu Jod, sondern auch Bromwasserstoff zu Brom. Wie nach Willstätter und Majima³⁾ beim Benzochinon ein Gleichgewicht besteht:

Hydrochinon + Jod \rightleftharpoons Chinon + Jodwasserstoff,
so bildet sich beim Chinizarin ein Gleichgewicht aus:



¹⁾ B. 33, 1658 [1900].

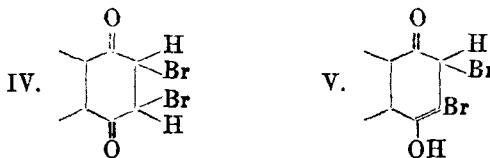
²⁾ D. R. P. 114199; Frdl. 6, 366.

³⁾ B. 43, 1171 [1910].

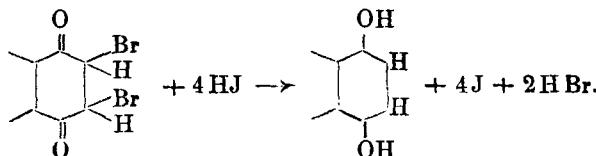
Es muß deshalb eine gewisse Brom-Konzentration der Lösung überschritten werden, damit Chinizarin zum Chinon, beide als Bodenkörper, oxydiert werden kann. Diese Brom-Konzentration wird im Bromwasser nicht erreicht, wohl aber in der Brom-Bromkalium-Lösung¹⁾.

Mit der Tatsache, daß Chinizarinchinon ein weit stärkeres Oxydationsmittel ist als Benzochinon, steht im Zusammenhang, daß zur Oxydation des Chinizarins stärkere Oxydationsmittel erforderlich sind als zur Oxydation von Hydrochinon; Jod und Eisenchlorid wirken auf Chinizarin nicht ein.

Weitergehend als die Reaktion in Brom-Bromkalium-Lösung ist die Einwirkung von Bromwasser bei Gegenwart von flüssigem Brom²⁾. Sie führt bei niederer Temperatur zu einer blaßgefärbten Substanz von der Formel $C_{14}H_6O_4Br_2$, die mit Liebermanns Dibrom-chinizarin isomer, in ihren Eigenschaften aber von diesem gänzlich verschieden ist. Sie besitzt Chinon-Charakter, macht z. B. aus Jodwasserstoff Jod frei und oxydiert Leuko-malachitgrün. Sie läßt sich zu Dibrom-chinizarin umlagern: Mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure erhält man Diacetyl-dibrom-chinizarin und daraus durch Verseifen das Dibrom-chinizarin. Diese Art der Umwandlung gleicht der Umlagerung mancher Ketone in Enole und stellt zwei Formeln zur Auswahl, die eines Diketons (IV.) und eines Keto-Enols (V.).



Die Entscheidung fällt zugunsten der Formel IV. aus, da die Verbindung aus Jodwasserstoff 4 Atome Jod in Freiheit setzt unter Bildung von Chinizarin:

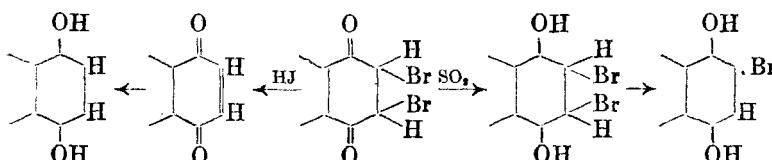


¹⁾ Man muß sich vorstellen, daß in der Lösung eine gewisse kleine Menge Chinizarin enthalten ist; in dieser Lösung muß sich das Gleichgewicht einstellen, und es wird einer gewissen, von der Löslichkeit des Chinons abhängigen Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Chinon-Seite bedürfen, damit dieses als Bodenkörper ausfällt. Dann wird, indem neues Chinizarin in Lösung geht, die Umwandlung zu Ende gehen.

²⁾ Es ist anzunehmen, daß hier das in Brom gelöste Chinizarin reagiert.

Nach Formel V. dürften nur 2 Atome Jod frei werden, und es müßte Monobrom-chinizarin gebildet werden. Die Substanz ist demnach als Chinizarinchinon-dibromid zu bezeichnen und dem Benzochinon-dibromid¹⁾ und den Naphthochinon-dibromiden²⁾ an die Seite zu stellen, die aus Benzochinon und α - und β -Naphthochinon durch Brom-Addition erhalten werden. Dementsprechend entsteht sie auch aus Chinizarinchinon und Brom, nur verläuft diese Brom-Addition viel träger als beim Benzo- und Naphthochinon.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Chinizarinchinon-dibromids bei der Reduktion. Durch verd. Jodwasserstoffsäure wird es, wie bereits erwähnt, schon in der Kälte zu Chinizarin reduziert, mit schwefliger Säure aber entsteht nicht Chinizarin, sondern Monobrom-chinizarin. Das ist nur durch die Annahme zu verstehen, daß die beiden Reduktionsmittel an verschiedenen Stellen des Moleküls angreifen: Schweflige Säure, die dem Chinon-Sauerstoff gegenüber ein stärkeres Reduktionsmittel ist als Jodwasserstoff³⁾, reduziert zu Chinizarin-dibromid, das sofort Bromwasserstoff verliert und Brom-chinizarin bildet; Jodwasserstoff aber entfernt zuerst die Halogenatome⁴⁾ und reduziert dann das Chinizarinchinon zu Chinizarin.



Gleich dem Benzochinon-dibromid spaltet das Chinizarinchinon-dibromid leicht Bromwasserstoff ab, sehr langsam beim Aufbewahren, rasch beim Kochen mit Wasser oder Eisessig; das so gebildete Monobrom-chinizarinchinon aber, das so labil ist wie das Chinizarinchinon selbst, wird unter den Bedingungen der Bromwasserstoff-Abspaltung sogleich zu Brom-chinizarin reduziert, indem Bromwasserstoff zu Brom oxydiert wird. Da dieser zur Reduktion nicht ausreicht (es sind 2 Mol. erforderlich), wird wohl ein Teil der Substanz einer weitgehenden Oxydation anheimfallen⁵⁾.

Mit der Bildung von Brom-chinizarin ist die Reaktion zwischen Chinizarin und Brom zum Abschluß gebracht; es sind dabei, um zusammenzufassen, folgende Stufen durchlaufen worden:

¹⁾ Sarauw, A. 209, 111 [1881]; Nef, J. pr. [2] 42, 182 [1890].

²⁾ Zincke, B. 27, 2757 [1894].

³⁾ β -Naphthochinon wird durch schweflige Säure, aber nicht durch Jodwasserstoff, reduziert: Willstätter und Parnas, B. 40, 1406 [1907].

⁴⁾ Vergl. die Brom-Titration der Enole, K. H. Meyer, A. 380, 212 [1911].

⁵⁾ Vergl. das analoge Verhalten des Chinizarinchinons, A. 411, 345 [1916].

Chinizarin \rightarrow lockeres Brom-Additionsprodukt \rightarrow Chinizarinchinon
 \rightarrow Chinizarinchinon-dibromid \rightarrow Brom-chinizarin.

Die Frage ist von Interesse, ob auch bei den üblichen Methoden, etwa bei Liebermanns Bromierung in siedendem Eisessig, die Reaktion, die letzten Endes als einfache Substitution erscheint, diesen komplizierten Verlauf nimmt. Man muß also betrachten, wie unter solchen Reaktionsbedingungen die Einzelreaktionen verlaufen. Es wurde Folgendes festgestellt:

1. Wenn man Chinizarin in einer Lösung von Brom in Eisessig suspendiert und einige Stunden bei Zimmertemperatur schüttelt, so erscheinen die charakteristischen hellen Nadeln des Chinizarinchinons, um bald wieder zu verschwinden. Das Chinizarinchinon entsteht also unter diesen Bedingungen, und seine Bildung wird in der Hitze schneller vorstatten gehen als in der Kälte.
2. Das Chinizarinchinon addiert in siedendem Eisessig rasch und glatt Brom, und diese Reaktion wird durch die Anwesenheit von Bromwasserstoff nicht gestört.
3. Chinizarinchinon dibromid zerfällt beim Sieden mit Eisessig zu Brom-chinizarin; ist dabei Bromwasserstoff zugegen, so wird dieser zu Brom oxydiert, und die Ausbeute an Brom-chinizarin wird quantitativ.

Zweifellos kann also die Bromierung des Chinizarins in Eisessig-Lösung diesen Reaktionsverlauf nehmen, mindestens zum Teil muß sie diesen Weg gehen, und ich bin überzeugt, daß sie im wesentlichen diesen Weg nimmt. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird dabei durch den langsamsten der Teilvorgänge bestimmt, das ist die Oxydation des Chinizarins zum Chinon, von dieser Stufe aus werden alle weiteren rasch durchlaufen.

Es ist aber denkbar, daß neben dieser Reaktionsfolge noch andere nebenher gehen, etwa eine solche, die über die Liebermannschen Hexabromide geht, und es ist mir sehr wahrscheinlich, daß unter gewissen anderen Reaktionsbedingungen solch andere Reaktionswege beschritten werden. Um dies beurteilen zu können, sollen die Chinizarin-hexabromide, ihre Bildungsbedingungen und ihr Verhalten näher untersucht werden.

Man wird, wenn man die einzelnen Stufen der Substitutionsvorgänge kennen lernen will, sich vor zu weitgehenden Verallgemeinerungen hüten müssen; die Mannigfaltigkeit der Reaktionswege ist sehr groß, und es bedarf vieler Einzeluntersuchungen, um klar zu sehen.

Alizarin und Brom.

Bromderivate des Alizarins sind auf verschiedenem Wege dargestellt worden: Diehl¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und wenig Jod auf 100° im geschlossenen Rohr ein Dibrom-alizarin, bei 180° ein Tetrabrom-alizarin. Liebermann und Riiber²⁾ gewannen aus Alizarin mit der 100-fachen Menge Brom Krystalle, die unter Bromabgabe verwitterten und ein Monobrom-alizarin hinterließen. Über die Stellung des Broms in diesen Körpern ist eben so wenig bekannt, wie bei dem von Perkin³⁾ durch Erhitzen mit Brom in Schwefelkohlenstoff erhaltenen Monobrom-alizarin. Die Substanz, die Stenhouse⁴⁾ mit Brom in verd. Alkohol erhielt, war ein Gemisch. Gesichert ist nur die Stellung des Broms in dem von Heller⁵⁾ aus der Alizarin-3-sulfonsäure mit Kaliumbromid-Bromat-Gemenge hergestellten Monobrom-alizarin vom Schmp. 260—261°; es ist das 3-Brom-alizarin; eine Substanz, die mit Sicherheit als 4-Brom-alizarin anzusprechen wäre, ist nicht bekannt.

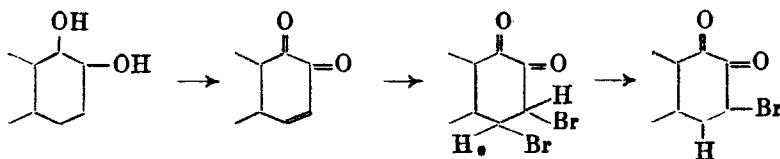
Da wir in der Literatur nichts über die übliche Methode, Bromierung in Eisessig, fanden, stellten wir fest, daß Alizarin auf diesem Wege glatt das 3-Brom-alizarin gibt, Alizarin wird dabei viel rascher bromiert als Chinizarin.

Während Chinizarin mit Bromwasser nicht reagiert, mit Brom in Bromkalium das Chinon, mit flüssigem Brom in Gegenwart von Wasser das Chinon-dibromid gibt, erhält man aus Alizarin unter diesen drei verschiedenen Bedingungen ein und dieselbe Substanz, rote Krystalle, die sich bei Berührung mit reinem Wasser sehr schnell in gelbe Nadeln umwandeln, die aber nicht Alizarin-chinon sind, sondern 3-Brom-alizarin-chinon. Dies ergibt sich daraus, daß sie mit schwefliger Säure oder Jodwasserstoff zu 3-Brom-alizarin reduziert und aus diesem durch Oxydation mit Brom oder Bleitetraacetat wieder erhalten werden.

Das Alizarin-chinon ist, wie früher mitgeteilt wurde⁶⁾, ein sehr labiler Stoff, den wir bisher nur in Lösung kennen. Durch Eintreten von Halogen wird, wie Ähnliches in der Benzolreihe schon bekannt ist, die Haltbarkeit vergrößert, und so ist auch das Brom-alizarin-chinon und ebenso das von uns hergestellte 3,4-Dibrom-alizarin-chinon stabiler als die Muttersubstanz, aber immerhin noch recht labil.

Bei der Entstehung des 3-Brom-alizarin-chinons werden jedenfalls dieselben Stufen durchlaufen, wie beim Chinizarin, nur sind die Stabilitätsverhältnisse geändert. Die Brom-Addition an das zuerst gebildete Alizarin-chinon und die Bromwasserstoff-Abspaltung aus dem Dibromid muß schon bei der niederen Temperatur, bei der das Brom-alizarin-chinon noch haltbar ist, sehr rasch verlaufen:

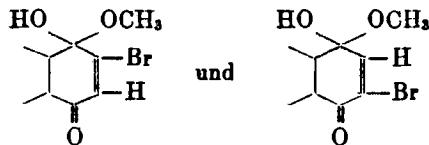
¹⁾ B. 11, 190 [1878]. ²⁾ B. 33, 1658 [1900]. ³⁾ J. 1874, 485.
⁴⁾ A. 180, 342 [1864]. ⁵⁾ B. 46, 2704 [1913]. ⁶⁾ A. 411, 345 [1916].



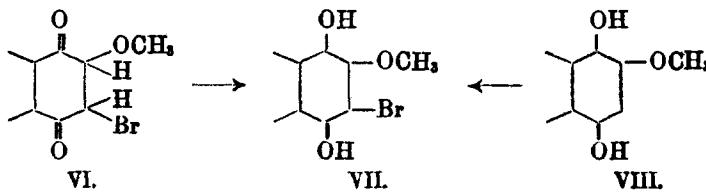
Die erwähnten roten Krystalle, die dabei auftreten, sind nicht haltbar genug, daß ihre Zusammensetzung mit Sicherheit hätte festgestellt werden können. Durch Reduktion mit schwefliger Säure entsteht 3-Brom-alizarin und etwa 1 Mol. Bromwasserstoff. Das läßt darauf schließen, daß diese Substanz das Alizarin-chinon-dibromid ist; doch ist für eine Verbindung dieser Konstitution die tiefrote Farbe auffällig. Immerhin besteht auch ein Farbunterschied zwischen *o*- und *p*-Naphthochinon-dibromid: das erstere ist gelb, das zweite weiß.

Bromierung von Chinizarin und Alizarin in Methylalkohol.

Beide Dioxy-anthrachinone reagieren leicht und bei niederer Temperatur bei Gegenwart von Methylalkohol mit Brom. Die Reaktionsprodukte sind gelbe, krystallinische Substanzen mit Chinon-Charakter, aus deren Analysen schon ersichtlich ist, daß der Methylalkohol mit in Reaktion tritt, denn die empirische Formel ist $C_{18}H_8O_3Br$. Man könnte zunächst vermuten, daß diese Substanzen Chinon-alkoholate seien. Für das Chinizarin-Derivat würden dann zwei Formeln möglich sein:



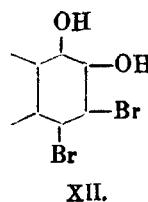
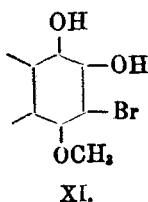
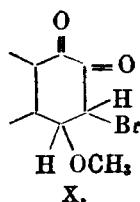
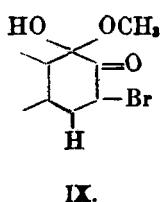
Solche Alkoholate sollten aus verd. Jodwasserstoffsäure 2 Atome Jod in Freiheit setzen und Monobrom-chinizarin geben; es werden aber 4 Atome Jod frei unter Bildung von brom-freiem Chinizarin. Dies entspricht dem Verhalten des Chinizarin-chinon-dibromids und führt auf die Formel VI. Brom und Methylalkohol wirken dann zusammen als Methyl-hypobromit $CH_3O \cdot Br$, das sich an die Doppelbindung des Chinizarin-chinons addiert:



Diese Formel wurde gesichert durch den Nachweis, daß die Verbindung durch Essigsäure-anhydrid bei Zusatz einer Spur Schwefelsäure in die Diacetylverbindung des 3-Brom-purpurin 2-methyläthers (VII.) umgelagert wird, der andererseits aus dem Purpurin-2-methyläther (VIII.) durch Bromieren hergestellt werden kann.

Auch mit schwefliger Säure wird dies Chinizarinchinon-methoxybromid unter Elimination des Broms und des Methoxyls zu Chinizarin reduziert, während man nach dem Beispiel des Chinizarinchinon-dibromids dabei Brom-chinizarin oder Purpurin-2-methyläther hätte erwarten sollen. Andererseits wird das aus Alizarin, Brom und Methylalkohol hergestellte Produkt sowohl durch Jodwasserstoff wie durch schweflige Säure zu 3-Brom-alizarin reduziert.

Daß aber auch bei dieser Verbindung kein Chinon-alkoholat (IX.), sondern Alizarinchinon-methoxybromid (X.) vorliegt, geht daraus hervor, daß es durch Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure in die Diacetylverbindung des isomeren 3-Brom-purpurin-4-methyläthers (XI.) umgelagert wird.



Verseift man diesen mit warmer, konz. Schwefelsäure, so werden nicht nur die beiden Acetylgruppen, sondern auch die Methoxylgruppe verseift, wie das für α -ständige Hydroxylgruppen charakteristisch ist.

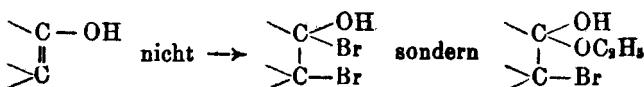
Durch Bromierung von Alizarin mit Brom und Methylalkohol bei gelinder Wärme wird 3,4-Dibrom-alizarin (XII.) erhalten. Die Stellung der Bromatome ergibt sich daraus, daß bei der Oxydation mit Permanganat Phthalsäure entsteht.

Die Bromierung in Äthylalkohol wurde nur beim Alizarin untersucht, sie verläuft wie in Methylalkohol.

Die Mitwirkung des Lösungsmittels bei Bromierung in alkoholischer Lösung regt die Frage an, ob bei der Brom-Titration der Enole nach K. H. Meyer¹⁾, bei der ja Alkohol »das souveräne Lösungsmittel« ist, die Besonderheit dieses Lösungsmittels nur als Reaktionsbeschleunigung durch das Medium aufzufassen ist, ob sie nicht vielmehr dadurch bedingt ist, daß der Alkohol mit in Reaktion

¹⁾ A. 380, 212 [1911].

tritt. Es könnte wohl sein, daß die erste Stufe dieser Reaktion nicht ein Dibromid, sondern ein Methoxybromid ist. Das Verhalten gegen Jodkalium würde, wie das Chinizarin-Additionsprodukt zeigt, dadurch nicht geändert werden:



Versuche.

Chinizarin und Brom in Kaliumbromid-Lösung.

20 g Chinizarin Paste, 1 g Chinizarin enthaltend, werden mit 10 g Kaliumbromid versetzt und, wenn dies gelöst ist, bei 0° 15 ccm einer konz. Brom-Bromkalium Lösung hinzugegeben. Man schüttelt einen Tag auf der Maschine, läßt dann noch 1—2 Tage in der Kälte stehen, bis die Farbe des Chinizarins vollständig verblaßt ist und keine roten Partikelchen mehr zu sehen sind, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Man erhält das Chinizarin-chinon direkt rein in grünstichigen bis strohgelben, feinen Kryställchen.

Man kann die Oxydation des Chinizarins erleichtern, wenn man Natriumacetat zusetzt, welches dadurch, daß es die Bromwasserstoff-säure neutralisiert, das Gleichgewicht günstig beeinflußt. Doch ist das so erhaltenes Chinizarin-chinon stets bromhaltig. Bei Gegenwart von Natriumacetat wird Chinizarin auch schon durch gesättigtes Bromwasser zum Chinon oxydiert.

Chinizarin und Brom bei Gegenwart von Wasser.

5 g Chinizarin in Pasteform werden mit 5 g Brom versetzt, so daß ein Teil des Broms ungelöst bleibt. Auf der Schüttelmaschine geht bald die rote Farbe des Chinizarins in braun über. Nach 2 Stdn. entfernt man das überschüssige Brom durch Evakuieren, saugt das Reaktionsprodukt ab und wäscht es mit Wasser und schließt sich zur Entfernung von Verunreinigungen mit etwas Aceton. Der Rückstand ist dann fleischfarbig und, wie die Titration ergibt, nahezu rein. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Analyse wurde das Chinizarin-chinon-dibromid in der Kälte in Chloroform gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Man erhält schwach rosa gefärbte, feine Nadeln, die bei 210—215° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Benzol, Chloroform, auch in Acetylen-tetrachlorid recht schwer löslich.

Mikroanalyse nach Pregl: 3.650 mg Sbst.: 5.695 mg CO₂, 0.610 mg H₂O. — 4.254 mg Sbst.: 6.650 mg CO₂, 0.550 mg H₂O. — 4.002 mg Sbst.: 8.77 mg AgBr. — 4.099 mg Sbst.: 3.930 mg AgBr.

C₁₄H₆O₄Br₂. Ber. C 42.21, H 1.52, Br 40.19.
Gef. • 42.55, 42.63, • 1.87, 1.45, • 40.19, 40.49.

Titration: Die Substanz wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst, mit Alkohol verdünnt und mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt. Bei der ersten Analyse wurde nach wenigen Minuten, bei der zweiten nach $\frac{1}{2}$ Stde. mit viel Wasser versetzt und mit Natriumthiosulfat titriert.

0.1253 g Sbst.: 10.95 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, ber. 12.59. — 0.1049 g Sbst.: 10.45 ccm, ber. 10.54 (für 4 Atome Jod).

Das Reduktionsprodukt ist halogenfrei und nach Eigenschaften und Spektrum mit Chinizarin identisch.

Chinizarinchinon-dibromid aus Chinizarinchinon: In Chloroform-Lösung entfärbt Chinizarinchinon Brom nicht. Destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab, so geht mit dem Chloroform Brom über und unverändertes Chinon bleibt zurück. Dagegen erhält man das Dibromid, wenn man Chinizarinchinon mit Brom und Wasser wie bei der oben beschriebenen Darstellungsweise behandelt oder auch, wenn man das Chinon bei 0° in überschüssiges, trocknes Brom einträgt und nach einigem Stehen das Brom abdunstet. Erhitzt man Chinizarinchinon mit einem Überschuß von Brom in Eisessig zum Sieden, so geht es zuerst in Lösung, unmittelbar darauf fällt das Dibromid in rosa gefärbten Krystallen aus.

Reduktion mit schwefliger Säure: In eine Suspension des Dibromids in verd. Alkohol wurde Schwefeldioxyd eingeleitet. Das Dibromid verfärbt sich alsbald und wird unter Reduktion rot. Das Reaktionsprodukt erwies sich identisch mit dem nach Liebermanns Angaben hergestellten Monobrom-chinizarin. Zur Ergänzung der Beschreibung sei Folgendes zugefügt: Die Substanz erhält man, aus Eisessig, Pyridin oder Acetylen-tetrachlorid umkristallisiert, in roten Nadeln, die bei 228—230° schmelzen. Die blaue Lösung in verd. Kalilauge zeigt Absorptionsstreifen bei 560—570 und 595—610 $\mu\mu$ (mit Wellenlängen-Taschenspektroskop). In konz. Schwefelsäure löst es sich mit hellroter Farbe ohne wahrnehmbare Fluorescenz. Die Absorptionsstreifen, ähnlich wie beim Chinizarin, liegen bei 510—520 und 545—560 $\mu\mu$.

Die Diacetylverbindung, mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure oder Pyridin und Essigsäure-anhydrid dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in hellgelben Nadeln vom Schmp. 216—218°.

Analyse des Monobrom-chinizarins aus dem Dibromid: 3.169 mg Sbst.: 6.14 mg CO_2 , 0.55 mg H_2O . — 2.695 mg Sbst.: 5.24 mg CO_2 , 0.49 mg H_2O . — 4.35 mg Sbst.: 2.63 mg Ag Br. — 4.086 mg Sbst.: 2.49 mg Ag Br.

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$. Ber. C 52.66, H 2.21, Br 25.06.
Gef. * 52.84, 53.03, * 1.94, 2.04, * 25.70, 25.93.

Monobrom-chinizarin erhält man auch aus dem Chinizarinchinon-dibromid beim Kochen mit Wasser oder Eisessig. Beim Eintragen in

Pyridin bildet es sich schon in der Kälte. Das in erster Linie zu erwartende Brom-chinizarinchinon wird unter diesen Umständen zum Brom-chinizarin reduziert.

Das Brom-chinizarinchinon ist, wie zur Ergänzung der Angaben von Dimroth, Friedemann und Kämmerer¹⁾ hinzugefügt werden mag, ein noch stärkeres Oxydationsmittel als das Chinizarinchinon. Gibt man nämlich zu einer Eisessig-Suspension der beiden Chinone Eisessig-Bromwasserstoffsäure, so wird, wie an der Rotfärbung zu sehen ist, das gebromte Chinon erheblich schneller reduziert. Dementsprechend bedarf Brom-chinizarin, um es zum Chinon zu oxydieren, noch energischerer Mittel als Chinizarin. Brom in Bromkalium-Lösung ist ohne Wirkung, und auch flüssiges Brom bei Gegenwart von Wasser wirkt nur träge ein. Ein Dibromid ist aus dem Brom-chinizarinchinon auch mit großem Brom-Überschuß nicht zu erhalten.

Umlagerung des Chinizarinchinon-dibromids.

1 g Dibromid wird in 10 ccm Essigsäure-anhydrid, dem 10 Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt sind, suspendiert, mit Glasperlen geschüttelt und im Trockenschrank auf 80° erwärmt. Erst nach 1—2 Tagen ist die Reaktion beendet, was daran zu erkennen ist, daß eine Probe Leuko-malachitgrün nicht mehr oxydiert. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit wenig Eisessig, dann gründlich mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig oder Essigsäure-anhydrid umkristallisiert. Das Diacetyl-dibrom-chinizarin bildet blaßgelbe Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 270—271° schmelzen.

Zur Verseifung löst man in konz. Schwefelsäure und gießt nach 2-stündigem Stehen in Wasser. Das so erhaltene Produkt ist identisch mit dem Dibrom-chinizarin Liebermanns. Es schmilzt, aus Acetylen-tetrachlorid umkristallisiert, bei 252—253°. In Kalilauge löst es sich mit blauer Farbe; die Lösung hat charakteristische Absorptionsstreifen bei 565—575 und 600—610 $\mu\mu$. In Schwefelsäure löst es sich ohne Fluoreszenz mit violetter Farbe und Streifen bei 515—520 und 550—560 $\mu\mu$.

6.312 mg Shst.: 5.945 mg Ag Br.

$C_{14}H_6O_4Br_2$. Ber. Br 40.17. Gef. Br 39.89.

Chinizarin und Brom in Methylalkohol.

1 g fein verteiltes, trocknes Chinizarin wird mit 20 ccm wasserfreiem Methylalkohol gut verrührt; dann werden unter Eiskühlung 6 ccm trocknes Brom in kleinen Zwischenräumen zugegeben. Schwaches Ansteigen der Temperatur ist unschädlich und fördert den Reaktionsverlauf. Bei Zimmertemperatur geht das Chinizarin schließlich

¹⁾ B. 58, 485 [1920].

fast vollständig in Lösung. Man filtriert und tropft unter energischem Röhren in so viel Wasser, daß alles Brom gelöst bleibt. Es scheidet sich eine braune, klebrige Masse ab, die durch Abgießen von Bromwasser getrennt wird. Dann bringt man die Substanz auf Ton und reinigt sie dort durch Übergleßen mit wenig Äther. Man erhält so das Chinizarin-methoxybromid als grünstichig gelbes Pulver. Durch Lösen in kaltem Benzol und Zusatz von Ligroin derbe, gelbe Krystalle. Es ist nötig, rasch zu arbeiten, da die Substanz recht unbeständig ist und sich in Lösung auch in der Kälte bald zersetzt. Am Licht färbt es sich nach einiger Zeit an der Oberfläche braun. Schmp. 96°. Ziemlich löslich in Eisessig oder Essigsäure-anhydrid, wenig in Benzol und Chloroform, leichter in Essigäther. Jodkalium + Schwefelsäure und Leuko-malachitgrün werden augenblicklich oxydiert. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure oder schwefliger Säure wird brom-freies Chinizarin gebildet.

2.938 mg Sbst.: 5.54 mg CO_2 , 0.69 mg H_2O . — 4.295 mg Sbst.: 2.465 mg AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{Br}$. Ber. C 51.58, H 2.60, Br 22.90.
Gef. » 51.43, » 2.63, » 24.12.

Titration: Man löst in möglichst wenig Chloroform, verdünnt mit soviel Alkohol, daß auf Wasserzusatz alles in Lösung bleibt. Vor dem Verdünnen mit Wasser setzt man Jodkalium und Schwefelsäure zu.

0.1388 g Sbst.: 16.02 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ber. 15.91. — 0.1302 g Sbst.: 14.44 ccm, ber. 14.92 (für 4 Atome Jod).

Umlagerung des Chinizarinchinon-methoxybromids.

1 g Substanz wird in Essigsäure-anhydrid in der Kälte gelöst und mit einem Tropfen Schwefelsäure veretzt. Nach 4-stündigem Stehen wird mit Wasser durchgeschüttelt. Die ausfallende Substanz wird gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Die Diacetylverbindung des 3-Brom-purpurin-2-methyläthers bildet hellgelbe Krystalle vom Schmp. 145°.

Man versetzt durch 2-stündigtes Stehen mit konz. Schwefelsäure. Den 3-Brom-purpurin-2-methyläther kristallisiert man aus Nitrobenzol, Pyridin oder Eisessig um. Rote Nadeln vom Schmp. 260°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Kalilauge mit roter Farbe. Absorptionsstreifen bei 500—510 und 535—545 $\mu\mu$. Löslich in Schwefelsäure mit roter Farbe ohne Fluorescenz. Absorptionsstreifen bei 480—490 und 515—525 $\mu\mu$. Auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe der schwefelsauren Lösung violett, Streifen bei 500—510 und 535—545 $\mu\mu$.

0.2255 g Sbst.: 0.4239 g CO₂, 0.0631 g H₂O.
 $C_{15}H_9O_4Br$. Ber. C 51.58, H 2.60.
 Gef. » 51.27, » 3.13.

Dieselbe Substanz erhält man auch, wenn man 4 g Purpurin-2-methyläther mit 100 g Eisessig und 12 g Brom 7 Stdn. am Rückflußkühler kocht. Das Ausgangsmaterial geht bald in Lösung, das Brom-Substitutionsprodukt scheidet sich noch während des Kochens in schönen, roten Nadeln aus.

Alizarin und Brom.

Kocht man Alizarin mit Brom in Eisessig-Lösung, so wird es rasch bromiert, beim Erkalten krystallisieren gelbe Blättchen aus, die fast reines 3-Brom-alizarin sind. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig hat die Substanz den richtigen Schmp. 260—261°, Schmp. der Diacetylverbindung 204—205°. Die Methode ist dem von Heller angegebenen Verfahren — über die Sulfonsäure —, das sehr schlechte Resultate gibt, weit vorzuziehen.

Durch Bromwasser, Brom in Kaliumbromid-Lösung oder Bromwasser und überschüssiges Brom wird Alizarin, wenn es sich in fein verteilem Zustand befindet, auch bei 0° rasch angegriffen und verwandelt sich in schöne, rote Krystalle. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe, mit Wasser verdünnt, nach einigem Kratzen mit dem Glasstab die rote Farbe verliert und sich in einheitlich gelbe Nadeln umwandelt. Dann gibt man die ganze Masse in viel Wasser, leitet die Umwandlung durch Impfen ein und läßt unter Rütteln stehen, bis sie vollendet ist. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet in dünner Schicht kurz auf Ton, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Das so erhaltene 3-Brom-alizarinchinon ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten noch in Aceton, doch nicht ohne Zersetzung. Man kann es durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Ligroin umkrystallisieren. Auch beim längeren Stehen und am Licht findet Zersetzung statt. 3-Brom-alizarinchinon oxydiert mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumjodid-Lösung sowie Leuko-malachitgrün in essigsaurer Lösung sofort. Pyridin spaltet keinen Bromwasserstoff ab.

Die Analysen Resultate lassen auf eine kleine Beimengung eines bromreicher Stoffes schließen.

4.864 mg Sbst.: 9.30 mg CO₂, 0.71 mg H₂O. — 3.754 mg Sbst.: 7.17 mg CO₂, 0.52 mg H₂O. — 4.311 mg Sbst.: 2.695 mg Ag Br. — 4.997 mg Sbst.: 8.1 mg Ag Br.

$C_{14}H_8O_4Br$. Ber. C 53.00, H 1.58, Br 25.22.
 Gef. » 52.15, 52.09, » 1.63, 1.55, » 26.60, 26.40.

Titration: 0.1133 g Sbst. verbrauchten 6.90 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, ber. 7.15. — 0.1032 g Sbst.: 6.35 ccm, ber. 6.51.

Behandelt man Brom-alizarin unter denselben Umständen mit Brom-Bromkalium-Lösung, so erhält man ebenfalls die roten Krystalle, die sich mit Wasser in die gelben Nadeln des Brom-alizarinchinons verwandeln. Durch schweflige Säure wird das Chinon zu 3-Brom-alizarin vom Schmp. 260—261° reduziert.

Die roten Krystalle, die bei der Bromierung zuerst auftreten, sind wenig haltbar; durch Lösungsmittel sofort verändert, verlieren sie auch beim Trocknen allmählich ihre rote Farbe. Durch Reduktion der frisch bereiteten roten Krystalle mit schwefriger Säure oder Jodkalium und Schwefelsäure erhält man ebenfalls 3-Brom-alizarin. Dabei wird jedoch Bromwasserstoff abgespalten und zwar, wie es scheint, genau ein Molekül.

Rote Krystalle, die 1 Stde. auf Ton getrocknet, jedoch noch nicht gewichtskonstant waren, wurden in schweflige Säure eingetragen, das ausfallende Brom-alizarin gesammelt und gewogen, und im Filtrat die Bromwasserstoffsäure bestimmt.

0.8084 g Brom-alizarin: 0.1818 g AgBr.
1 Mol. HBr. Ber. Br 25.06. Gef. Br 25.08.

Alizarin und Brom in Methylalkohol.

0.4 g Alizarin werden in 10—12 ccm Methylalkohol suspendiert und in der Kältemischung 1½ ccm Brom auf einmal zugegeben. Das Alizarin löst sich in einigen Sekunden bis auf kleine Reste auf, von denen man in ein vorgekühltes Reagensglas abfiltriert. Sehr bald scheiden sich gelbe Krystalle aus, die so rasch als möglich abgesaugt, mit gekühltem Methylalkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Durch Lösen in kaltem Chloroform und Ausfällen mit Petroläther erhält man lanzettförmige, gelbe Nadeln, die nach Zersetzung bei etwa 200° sintern und um 230° schmelzen.

Das Alizarinchinon-methoxybromid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in Äther und Petroläther. Durch schweflige Säure oder Jodwasserstoff wird es zu 3-Brom-alizarin reduziert; auch Bromwasserstoffsäure erzeugt 3-Brom-alizarin.

Die Analyse des Chinonkörpers zeigte, daß eine brom-reichere Substanz, vermutlich Dibrom-alizarin, in kleinen Mengen anhaftet.

0.2340 g Sbst.: 0.4406 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.2180 g Sbst.: 0.4007 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.2045 g Sbst.: 0.1146 g AgBr.
C₁₅H₉O₆Br. Ber. C 51.58, H 2.60, Br 22.90.
Gef. » 51.36, 51.31, » 2.69, 2.58, » 23.85.

3.4-Dibrom-alizarin.

2 g Alizarin werden in 60 ccm Methylalkohol suspendiert und 3.5 ccm Brom zugegeben. Die Lösung erwärmt sich von selbst; man kühlst nicht, erwärmt vielmehr allenfalls noch gelinde und erhält alsbald einen Brei von gelben Krystallnadeln, die, aus Eisessig umkristallisiert, bei 251—252° schmelzen. Löslich in Alkali mit rotstichiger Farbe als Alizarin, in Schwefelsäure mit der Farbe des Bichromats. Borsäure bewirkt keinen Farbenumschlag.

4.518 mg Sbst.: 7.05 mg CO₂, 0.69 mg H₂O. — 4.131 mg Sbst.: 3.92 mg AgBr. — 0.1877 g Sbst.: 0.1770 g AgBr.

C₁₄H₆O₄Br₂. Ber. C 42.21, H 1.50, Br 40.20.

Gef. » 42.56, » 1.71, » 40.38, 89.92.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung wurde Phthalsäure erhalten, daraus folgt die Stellung der Bromatome. In der Literatur ist ein Dibrom-alizarin von Diehl beschrieben, das er durch Erhitzen von Alizarin mit Brom unter Jodzusatz auf 100° gewonnen hatte. Da dies schon bei 168—170° schmilzt, kann es mit dem von uns erhaltenen nicht identisch sein.

Die Diacetylverbindung krystallisiert aus Eisessig in hellgelben, zu Rosetten angeordneten Nadeln und schmilzt bei 199—200°.

Diehl hat keine Acetylverbindung seines Dibrom-alizarins dargestellt.

3.4-Dibrom-alizarinchinon.

1 g umgefälltes Dibrom-alizarin wird mit einer konz. Kaliumbromid Lösung zu einem Brei verrieben und dazu 3 ccm Brom, in 10 ccm Bromkalium gelöst, zugegeben. Die Suspension färbt sich rasch braunviolett. Nach 2 stündigem Schütteln wird abgesaugt und mit Wasser verröhrt; dabei tritt dieselbe Erscheinung ein, wie beim Monobrom-alizarinchinon. Die dunklen Krystalle verwandeln sich in ein Aggregat kleiner, eigelber Krystallchen. Das Chinon oxydiert Leukomalachitgrün momentan.

Oxydationswert. 0.2184 g Sbst.: 10.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, ber. für C₁₄H₆O₄Br₂ 10.73.

Alizarin und Brom in Äthylalkohol.

0.1 g Alizarin wurden in 4 ccm absol. Äthylalkohol suspendiert und $\frac{1}{2}$ ccm Brom zugegeben. Man filtriert nach einigen Sekunden, wenn sich fast alles gelöst hat. Im gekühlten Filtrat scheidet sich bald das Alizarinchinon-äthoxybromid in gelben Täfelchen aus. Es ist in Chloroform sehr leicht, in Benzol, Essigester und Aceton leicht löslich, schwer in Alkohol und Äther; man kann es aus Chloroform Petroläther umkristallisieren. Es sintert bei 180° und schmilzt

unter Zersetzung unscharf bei 205°. Bei der Reduktion mit schwefriger Säure gibt es 3-Brom-alizarin.

0.2111 g Sbst.: 0.4047 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.2651 g Sbst.: 0.5076 g CO₂, 0.0739 g H₂O. — 0.2201 g Sbst.: 0.1287 g AgBr. — 0.2063 g Sbst.: 0.1165 g AgBr.

C₁₆H₁₁O₅Br. Ber. C 52.89, H 3.03, Br 22.03.
Gef. 52.28, 52.22, 3.14, 3.12, 23.92, 24.08.

Oxydationswert. 0.2049 g Sbst.: 11.0 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, ber. 11.25. — 0.1535 g Sbst.: 8.20 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, ber. 8.43.

844. Otto Dimroth und Valentin Hilcken: Über Anthradichinone und Anthratrichinone.

(Eingegangen am 20. Oktober 1921.)

Zwischen dem einfachsten Anthradichinon, dem Chinizarin-chinon¹⁾, und den schon lange bekannten, nur in der Patent-Literatur²⁾ beschriebenen Dichinonen der Penta- und Hexaoxy-antrachinone (III. und IV.) bestehen auffallende Unterschiede des Gesamtverhaltens. Dies hat uns veranlaßt, die Klasse der Anthradichinone umfassender zu untersuchen.

Es ist schon hervorgehoben worden³⁾, daß das Chinizarinchinon sich durch besonders starkes Oxydationsvermögen auszeichnet; es übertrifft darin bei weitem das Benzochinon und noch viel mehr das α - und β -Naphthochinon. Bromwasserstoff wird nicht wie vom Benzochinon addiert, sondern oxydiert: man erhält Chinizarin und freies Brom. Wohl aber wird, wie schon früher mitgeteilt wurde, Chlorwasserstoff unter Bildung von 2-Chlor-chinizarin angelagert und, wie wir neu gefunden haben, auch Fluorwasserstoff⁴⁾ unter Bildung von 2-Fluor-chinizarin.

Die Wirkung der Halogenwasserstoffe auf Chinone⁵⁾ ist so zu verstehen, daß entweder, wenn das Oxydationspotential des

¹⁾ Dimroth und Schultz, A. 411 [1916]; Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. 53, 481 [1920].

²⁾ D. R. P. 62018, 62504, 62505, 66153, 68114, 69842; Frdl. 3, 213 ff.

³⁾ s. a. die voranstehende Abhandlung.

⁴⁾ Von Levy und Schultz, A. 210, 133 [1881], ist versucht worden, Fluorwasserstoff an Chinon anzulagern; sie konnten jedoch kein Reaktionsprodukt fassen.

⁵⁾ Vergl. die Diskussion betreffs der Thieleschen Auffassung zwischen Michael und Posner: Michael, J. pr. [2] 68, 487 [1903], 79, 418 [1909], 82, 306 [1909]; Posner, A. 636, 85 [1904]; J. pr. [2] 80, 270 [1909], 83, 306 [1909].