

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.

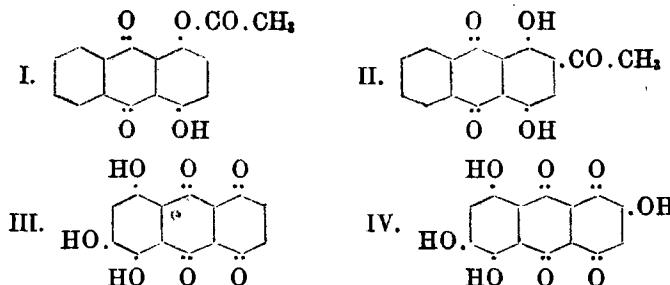
⁴⁾ Von Levy und Schultz, A. 210, 133 [1881], ist versucht worden, Fluorwasserstoff an Chinon anzulagern; sie konnten jedoch kein Reaktionsprodukt fassen.

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].

Chinons dazu ausreicht, das Halogen in Freiheit gesetzt wird, oder aber, wenn dies nicht dazu ausreicht, eine Reaktion in der Weise erfolgt, daß unter gleichzeitiger Mitwirkung der Anziehungskraft zwischen Kohlenstoff und Halogen Aulagerung im Sinne der Thiele-schen Vorstellung erfolgt.

Cyanwasserstoff, der von Benzol unter geeigneten Bedingungen angelagert wird¹⁾, wirkt auf Chinizarinchinon reduzierend; dagegen wird Benzol-sulfinsäure glatt addiert. Anilin, das von Benzochinon und vielen anderen Chinonen so leicht angelagert wird, wirkt auf Chinizarinchinon nur reduzierend, ebenso wird Phenol oxydiert und gibt kein Chinhydrion: Reaktionen, welche das starke Oxydationsvermögen dieses Chinons scharf charakterisieren.

Klinger und seine Mitarbeiter haben gezeigt²⁾, daß trockner Acetaldehyd im Sonnenlicht auf Chinone in zweierlei Weise einwirken kann, entweder indem die CO.CH₂-Gruppe in den Kern tritt — so entsteht aus Benzochinon das Aceto-hydrochinon — oder indem es sich an den Sauerstoff anlagert — so entsteht aus Phenanthrenchinon das Monoacetyl-phenanthrenhydrochinon. Chinizarinchinon wirkt im zweiten Sinne, man erhält Monoacetyl-chinizarin (I.) und nicht das Methylketon (II.).



Die Dichinone aus Penta- und Hexaoxy-anthrachinon konnten nach Angaben der Patente entweder durch Oxydation der alkalischen Lösungen mit Luft oder in konzentriert-schwefelsaurer Lösung mit Braunstein dargestellt werden. Schon diese Darstellungsweisen charakterisieren den Unterschied zwischen diesen hydroxylhaltigen Dichinonen und dem Chinizarinchinon. Chinizarin wird in alkalischer Lösung an der Luft nicht oxydiert, zudem würde das Chinon durch Alkali sofort zerstört werden, und auch gegen konz. Schwefelsäure ist es nicht beständig; es wird durch dieselbe sofort in

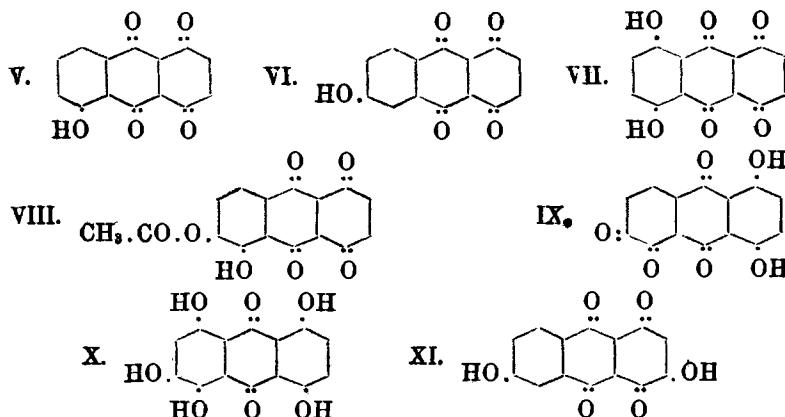
¹⁾ Thiele, B. 33, 675 [1900]; A. 349, 45 [1906].

²⁾ A. 249, 137 [1888]; B. 24, 1340 [1891], 31, 1214 [1898]; A. 382 211 [1911].

Purpurin übergeführt. Die viel größere Stabilität der hoch hydroxylierten Anthradichinone offenbart sich auch im Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure. Dies Reagens acetyliert bei denselben nur die Hydroxyle, ohne auf die Chinongruppe einzuwirken, während es das Chinizarinchinon nach der Thieleschen Reaktion in Triacetyl-purpurin und Acetyl-purpurinchinon in Tetraacetyl-tetraoxy-chinon umwandelt¹⁾.

Ein anderer Unterschied besteht in der Farbe: Oxydation von Chinizarin zum Chinon bewirkt Farbaufhellung — von orange zu blaß grünlichgelb, die Oxydation von Penta- und Hexaoxy-anthrachinon zum Dichinon dagegen Vertiefung der Farbe — von blau-stichig rot nach blauviolett.

Um einen Einblick zu bekommen, wie diese Eigenschaftsänderungen durch die Hydroxylgruppen zustande kommen, wurden Anthradichinone, die nur eine und zwei Hydroxylgruppen enthalten, dargestellt, und zwar das 5-Oxy-, das 6-Oxy-, das 5.8-Dioxy-chinizarinchinon (V., VI. und VII.) und schließlich das Chinon des Alizarin-Bordeaux, das sich als Orthochinon (IX.) erwies. Das aus β -Acetyl-Bordeaux erhaltene Chinon kann dagegen nur ein Parachinon sein (VIII.).



Als Oxydationsmittel wurde das beim Chinizarinchinon bewährte Verfahren mit Bleitetacetat angewandt²⁾.

Die Konstitution des Bordeaux-chinons ergibt sich daraus, daß es mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure in die Pentaacetyl-verbindung des 1.4.5.6.8-Pentaoxy-anthrachinons (X.) übergeführt wird, dessen Struktur sichersteht.

¹⁾ Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. 53, 486 [1920].

²⁾ B. 53, 481 [1920].

Die Chinone V., VI. und VIII. sind in Eisessig-Lösung braungelb, VII. blauviolett, IX. blau, während die Lösungen der zugehörigen Oxy-anthrachinone orange, des 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinons blaustrichig rot sind. Auch das Triacetyl-derivat des Chinons vom Pentaoxy-anthrachinon und das Tetracetyl-derivat des Chinons vom Hexaoxy-anthrachinon sind braungelb. Der Übergang vom Oxy-anthrachinon zum Dichinon bewirkt also Farberhöhung, wenn keine oder nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, Farbvertiefung dagegen, wenn zwei freie Hydroxylgruppen anwesend sind, die zueinander in *para*-Stellung stehen. Diese Stellung ist notwendig, denn das Dichinon aus Oxy-antraphpurin (XI.) ist braungelb. *para*-Ständige Hydroxylgruppen aber sind zum Chinon oxydierbar — vergl. den Abschnitt über Trichinone; wir haben also die am tiefsten farbigen Verbindungen in dieser Reihe dann, wenn eine Hydrochinon- und eine echte Chinon-Gruppe in einem Molekül vereinigt sind. Damit ordnen sich diese Farberscheinungen unter eine auch sonst gültige allgemeine Regel.

Das Oxydationsvermögen der Chinone

ist, worauf Willstätter und Parnas¹⁾ aufmerksam gemacht haben, davon abhängig, ob vollständig chinoide Gruppierung vorliegt wie im Benzochinon, Diphenochinon oder *amphi*-Naphthochinon, oder ob eine chinoide Äthylenbindung zugleich einem Benzolring angehört wie im α - oder β -Naphthochinon, oder ob, wie im Anthrachinon, die beiden Äthylengruppen Bestandteile von Benzolringen geworden sind. Das Oxydationsvermögen fehlt beim Anthrachinon, ist beim Naphthochinon schwach, bei den Chinonen der ersten Gruppe am stärksten. Außerdem aber beeinflussen Substituenten das Oxydationsvermögen weitgehend; so viel bekannt, im allgemeinen in dem Sinne, daß Alkylgruppen schwächen, negative Gruppen es verstärken. Die gechlorten Chinone sind weit stärkere Oxydationsmittel als Chinon: Bromanil oxydiert Bromwasserstoff, Chloranil, sogar Chlorwasserstoff²⁾. Systematische Untersuchungen liegen hierüber nicht vor. Chinizarinchinon hat die typische Chinon Gruppierung, flankiert von den zwei Carbonylgruppen des Anthrachinon-Systems, daraus begreift sich sein starkes Oxydationsvermögen.

Wir haben einige orientierende Versuche angestellt, um zu sehen, wie der Eintritt von Hydroxylgruppen in das Benzochinon und in die Naphthochinone die Oxydationskraft beeinflußt. In der folgenden Tabelle,

¹⁾ B. 40, 1406 [1907].

²⁾ Brom-chinizarinchinon ist ein stärkeres Oxydationsmittel als Chinizarinchinon; vgl. voranstehende Abhandlung S. 3045.

die so geordnet ist, daß das Oxydationsvermögen der Chinone von oben nach unten und das Reduktionsvermögen der Reagenzien von links nach rechts abfällt, bedeutet + Reduktion des Chinons, — keine Einwirkung. Als Reagenzien haben wir, außer den früher schon gebrauchten, noch Leuko-malachitgrün als schwaches Reduktionsmittel, Leuko-methylenblau (aus Methylenblau BB der Farbenfabriken F. Bayer & Co.) als starkes Reduktionsmittel und als stärkstes das Reduktionsprodukt eines Farbstoffes Chromogen VO (Griesheim-Elektron, Oehler) angewandt¹⁾. Bei dem letzten Reagens, das wir zufällig fanden, muß in Kohlensäure-Atmosphäre gearbeitet werden, da es sich durch Luft-Sauerstoff zu schnell rötet; es ist zur Unterscheidung sehr schwach oxydierender Chinone geeignet. Die Chinone wurden angewandt in $1/200\text{-n}$. Lösung in Chloroform, die Farbstoffe in etwa $1/100\text{-n}$. Lösung in 5-proz. Essigsäure, auf je 100 ccm Farbstofflösung mit 1 g Zinkstaub reduziert.

	Cromogen	Leuko-methylenblau	SO ₂	HJ	Gu-jak-lösung	Leuko-malachitgrün
Chinizarinchinon . . .	+	+	+	+	+	+
<i>p</i> -Benzo-chinon . . .	+	+	+	+	+	—
Oxy <i>p</i> -benzochinon . . .	+	+	+	+	—	—
<i>o</i> -Naphthochinon . . .	+	+	+	—	—	—
<i>p</i> -Naphthochinon . . .	+	+	—	—	—	—
Juglon	+	hellblau	—	—	—	—
2-Oxy-1,4-naphthochinon	tiefrot	sehr hell	—	—	—	—
Naphthazarin	rot	—	—	—	—	—
Naphthopurpurin}	weniger rot	—	—	—	—	—
Isonaphthazarin }	bellrot	—	—	—	—	—

Es zeigt sich, daß Hydroxylgruppen allgemein die Oxydationskraft der Chinone herabdrücken, und daß es dabei nicht nur auf die Zahl, sondern auch auf die Stellung ankommt, und zwar wirkt Hydroxyl im Chinonkern weniger als im zweiten Kern des Naphthalins.

So ist es zu verstehen, daß die Hydroxylderivate des Chinizarinchinons schwächere Oxydationsmittel sind, als die Muttersubstanz. Auch hier spielt die Stellung des Hydroxyls eine Rolle: Das 6-Oxy-chinizarinchinon (VI.) wirkt schwächer oxydierend als Chinizarinchinon, 5-Oxy-chinizarinchinon (V.) noch schwächer: beide sind aber noch imstande, Leuko-malachitgrün zu oxydieren, was die Chi-

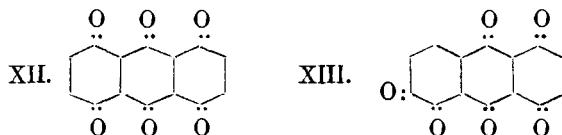
¹⁾ Zusatz bei der Korrektur: Nach freundlicher Mitteilung der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ist Chromogen VO = Azorubin, ein Azofarbstoff aus Naphthionsäure und 1-Naphthol-4-sulfonsäure. Das Reduktionsprodukt ist also 2-Amino-1-naphthol-4-sulfonsäure, die, wie bekannt, sehr oxydabel ist.

none des Penta- und Hexaoxy-anthrachinons (III. und IV.) und auch ihre Acetylivate nicht mehr vermögen. Von Jodwasserstoff und schwefliger Säure werden jedoch auch diese leicht reduziert. Mit dieser Abschwächung der Oxydationskraft wird auch die größere Stabilität der hydroxyl-reicherem Anthradichinone verständlich.

Es wurden ferner einige vergleichende Versuche angestellt über die Geschwindigkeit, mit welcher die Oxy-anthrachinone zu Chinonen oxydiert werden. Je 10 ccm der Lösungen der Oxy-anthrachinone in Eisessig von $\frac{1}{4000}$ -Normalität versetzte man bei 20° mit 0.6 ccm einer $\frac{1}{12}$ -n. Lösung von Bleitetacetat in Eisessig und schloß aus dem Farbenumschlag auf die Oxydationsgeschwindigkeit, indem zum Vergleich der Farbe gleichkonzentrierte Lösungen der Oxy-anthrachinone und ihrer Chinone daneben gestellt wurden. Bei Chinarin war die Oxydation in 10—12 Min. beendet, bei 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon in 8—10 Min., bei Alizarin sehr rasch, bei Alizarin-Bordeaux augenblicklich. Die Oxydation zum Orthochinon geht demnach viel schneller als die Oxydation zum Parachinon.

Anthrachinone.

Oxydiert man solche Oxy-anthrachinone, die in beiden Benzolringen je zwei Hydroxylgruppen in *ortho*- oder *para*-Stellung haben, in Eisessig- oder Nitro-benzol-Lösung mit einem Überschuß von Bleitetacetat-Lösung, so entstehen zuerst die blauen bis blauvioletten Dicchinone, deren Farbe bei weiterer Oxydation mehr und mehr verblaßt, bis sie endlich gelb oder hellbraun geworden ist. Diese Lösungen enthalten die Trichinone. Durch Reduktion mit schwefliger Säure erhält man die Farbe des Dicchinons und alsdann die der Oxy-anthrachinone zurück. So wurden das Trichinon des 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinons (XII.), des Alizarin-Bordeaux (XIII.) und des Penta- und Hexaoxy-anthrachinons erhalten.



Diese Substanzen wurden nicht in fester Form isoliert; durch ein geeignetes Titrationsverfahren konnte aber sichergestellt werden, daß bei der Oxydation keine Aufspaltung des Anthrachinonringes stattfindet, was einen Verlust an Oxydationswert bedeuten würde. Daß diese Trichinone hellfarbig sind, ist nach dem früher Gesagten selbstverständlich.

Versuche.

1. Additionsreaktion des Chinizarinchinons.

Chinizarin und Fluorwasserstoff: 6 g Chinizarinchinon wurden in 150 ccm Eisessig suspendiert und in die gekühlte Suspension wasserfreier Fluorwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit beginnt die braungelbe Farbe des Chinons nach orangefarben umzuschlagen. Nach mehrstündigem Einleiten ist die Reaktion zu Ende, das 2-Fluor-chinizarin wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Aus der ursprünglichen Eisessig-Lösung können durch Eingießen in Wasser noch kleine Mengen gewonnen werden. Ausbeute 5 g.

Das 2-Fluor-chinizarin, $C_{14}H_8O_2(OH)_2 \cdot F$, kristallisiert in roten Prismen; es gleicht sehr dem Chinizarin, die Löslichkeit ist etwas geringer. Die Farbe in Kalilauge ist blaustichig rot, nicht violett wie die des Chinizarins; die Farbe in Schwefelsäure und Borschwefelsäure ist blaustichiger und die Fluorescenz nur schwach. In einer Lösung von Bor-essigsäure-anhydrid in Essigsäure-anhydrid aber ist die Fluorescenz noch sehr stark. Chlor und Brom schwächen die Fluorescenz stärker und Dibrom-chinizarin zeigt auch in Bor-essigsäure-anhydrid keine sichtbare Fluorescenz.

Die Absorptionsstreifen werden mit zunehmendem Molekulargewicht der Halogene nach dem roten Ende verschoben. Eine Beobachtung mit dem Taschenspektroskop ergab in Bor-essigsäure-anhydrid-Lösung folgende Absorptionsmaxima:

Chinizarin	520	und	558
Monofluor-chinizarin	522	»	560
Monochlor-chinizarin	528	»	565
Monobrom-chinizarin	530	»	570
Dibrom-chinizarin	534	»	578

Da eine Fluor-Bestimmung nach Pringsheim viel zu niedrige Werte gab, verfahren wir wie folgt: Eine gewogene Menge geglühtes Calciumoxyd wurde mit Wasser versetzt, das Fluor-chinizarin zugegeben und digeriert, bis alles in den Calciumlack verwandelt war, alsdann eingedampft und gebrannt. Auf diese Weise kann kein unzersetztes Fluor-chinizarin weggelöst werden, und das gesamte Fluor bleibt als Calciumfluorid im Rückstand. Dieser wurde in $\frac{1}{10}$ -Salzsäure gelöst und mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zurücktitriert:

0.3645 g Sbst.: 0.3368 g CaO; gelöst in 150 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl, zur Rücktitration 44.5 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Ber. 44.0 ccm.

Die Diacetylverbindung kristallisiert aus Eisessig in feinen, gelben Nadeln; Schmp. 189°.

0.1748 g Sbst.: 0.4041 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

$C_{18}H_{11}O_6F$. Ber. C 63.15, H 3.22.

Gef. » 63.05, » 3.45.

Acetyl-Bestimmung: 0.1681 g Sbst.: 9.9 ccm $\text{"/}_{10}\text{-Ba(OH)}_2$, ber 9.84 ccm.

Chinizarinchinon und Benzol-sulfinsäure. 5 g Benzol-sulfinsäure wurden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und 7 g Chinon langsam zugegeben; die Farbe schlägt bald nach rot um. Das 1,4-Dioxy-anthrachinon-2-phenyl-sulfon, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\text{(OH)}_2\text{SO}_3\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2$, krystallisiert aus Pyridin in feinen, roten, zu Sternchen gruppierten Nadeln vom Schmp. 250°. Es löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe, in Schwefelsäure ähnlich wie Chinizarin, doch ohne Fluorescenz.

0.1536 g Sbst.: 0.3566 g CO_2 , 0.0417 g H_2O . — 0.2947 g Sbst.: 0.1763 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 63.54, H 3.12, S 8.44.

Gef. » 63.32, » 3.04, » 8.11.

Diacetyl-derivat: Gelbe Krystalle aus Eisessig, Schmp. 210°.

Acetyl-Bestimmung: 0.2513 g Sbst.: 10.6 ccm Ba(OH)_2 , ber. 10.7 ccm.

Die Einwirkung von Blausäure auf Chinizarinchinon wurde unter verschiedenen Bedingungen versucht, mit wäßriger Lösung von Blausäure, mit nascierender Blausäure nach Thiele und mit Cyankalium in Eisessig, doch stets mit dem Erfolg, daß das Chinon zu Chinizarin reduziert wurde.

In geschmolzenem Phenol löst sich das Chinizarinchinon mit brauner Farbe, die bald nach rot umschlägt, indem das Chinon reduziert wird. Auch in Chloroform-Lösung findet derselbe Vorgang statt; eine chinhydrontartige Verbindung konnte nicht erhalten werden, ebensowenig mit *m*-Kresol.

Auch mit Chinizarin selbst vereinigt sich das Chinon nicht zu einem Chinhydrion.

Auch Anilin wirkt auf Chinizarin nur reduzierend, ohne daß eine stickstoff-haltige Verbindung des Chinizarins entstünde, und zwar findet diese Reaktion mit oder ohne Lösungsmittel schon in der Kälte statt; die Angabe Lessers¹⁾, daß beim Erwärmen mit Anilin in Benzol-Lösung keine Reaktion stattfinde, ist irrtümlich.

Chinizarinchinon und Acetaldehyd: 12 g Chinon wurden in 150 g trocknem, frisch destilliertem Acetaldehyd suspendiert, in einem zugeschmolzenen Glasgefäß unter häufigem Umschütteln 12 Tage der Junisonne ausgesetzt. Das Chinon ging mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, gleichzeitig beginnt Krystallisation von feinen, orangefarbenen Nadeln. Nachdem diese einheitlich geworden waren, wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 7 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist die Farbe der Nadeln gelborange und der Schmelzpunkt konstant bei 186°.

¹⁾ B. 47, 2526 [1914].

Das entstandene Monoacetyl-chinizarin (I.) wird durch Natronlauge rasch zu Chinizarin verseift, mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure in das bekannte Diacetyl-chinizarin vom Schmp. 200° übergeführt.

Acetyl-Bestimmung: 0.1231 g Sbst.: 4.65 ccm $\text{"/}_{10}\text{-Ba(OH)}_2$, ber. 4.55 ccm. — 0.2378 g Sbst.: 8.5 ccm, ber. 8.4 ccm.

Bei einem späteren Versuch, bei welchem $1\frac{1}{2}$ Monate in der schwächeren Herbstsonne belichtet wurde, hatte sich ein Gemisch von Chinizarin und Monoacetyl-chinizarin ausgeschieden, aus dem die Monoacetylverbindung nur schwierig ausgelesen werden konnte.

2. Oxy-anthradichinone.

6-Oxy-1.4.9.10-anthradichinon (6-Oxy-chinizarin-chinon) (VI.).

2.5 g 1.4.6-Trioxy-anthrachinon¹⁾ in Form einer aus Schwefelsäure umgelösten getrockneten Paste werden mit 4.5 g Bleitetracetat und 10 g Eisessig verrieben, bis die gelbbraune Farbe dunkel geworden ist. Dann saugt man ab, wäscht mit Äther und löst in viel siedendem Aceton. Beim teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels erhält man kleine, braungelbe Krystalle, die bei 200° sintern, sich zersetzen und bei 215—220° schmelzen. Sie werden durch Alkali zersetzt.

Zur Bestimmung des Oxydationswertes suspendiert man in Eisessig, gibt wäßrige Kaliumjodid-Lösung zu, schüttelt 1 Stde., fällt mit Wasser aus und titriert mit Thiosulfat.

0.2317 g Sbst.: 18.0 ccm $\text{"/}_{10}\text{-Thiosulfat}$; ber. 18.1 ccm.

Wegen der Synthese von Kermessäure¹⁾ interessierte es uns, ob sich dies Chinon mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure glatt in das Oxy-anthrapurpurin umwandeln ließe. Man bekommt aber ein Gemenge der beiden möglichen Isomeren, Oxy-anthra- und Oxy-flavopurpurin. Zu diesem Zwecke wurde das Dichinon in viel Essigsäure-anhydrid gelöst und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Farbe wird bald gelb, und durch Eingießen in Wasser erhält man das Gemenge der Tetracetylverbindungen. Eine Trennung ist wegen der ähnlichen Löslichkeit der Isomeren kaum möglich, doch gelingt die Identifikation leicht und sicher auf spektroskopischem Wege, da in der alkalischen Lösung das Oxy-anthrapurpurin sehr charakteristische Absorptionsstreifen hat, während die des Oxy-flavopurpurins zurücktreten. Andrerseits hat in Schwefelsäure-Borsäure das Oxy-flavopurpurin eine scharfe Bande, an der es erkannt werden kann.

¹⁾ A. 411, 314 [1916].

6-Acetyl-1.4.6-trioxy-anthrachinon, $C_{14}H_8O_2(OH)_3 \cdot O.CO \cdot CH_3$ ⁶. Zur Umwandlung in die Tetraoxy-anthrachinone gingen wir zuerst den Weg, daß wir das Trioxy-anthrachinon monoacetylierten, diese Monoacetylverbindung zum Chinon oxyderten und dies der Thieleschen Reaktion unterwarfen. 1.4.6-Trioxo-anthrachinon wurde in heißem Pyridin gelöst, abgekühlt und 1 Mol. Essigsäure-anhydrid unter gutem Rühren zugegeben. Dabei wird nur das β -ständige Hydroxyl acetyliert¹⁾. Die Acetylverbindung krystallisiert aus der Pyridin-Lösung aus, sie wird aus Eisessig umkrystallisiert. Um nachzuweisen, daß die Acetylverbindung frei ist von unverändertem Trioxo-anthrachinon, löst man eine Probe in Chloroform und schüttelt mit Dinatriumphosphat und mit Sodalösung durch. Die wäßrige Schicht darf nicht gefärbt werden, bei Anwesenheit von nicht acetyliertem Produkt wird die Natriumphosphat-Lösung rötlich, die Sodalösung kräftig rot angefärbt.

Acetyl-Bestimmung. 0.1566 g Sbst.: 5.25 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)₂, ber. 5.22 ccm.

2 g der Monoacetylverbindung wurden in 150 ccm Essigsäure-anhydrid heiß gelöst und nach dem Erkalten 3 g Bleitetracetat zugegeben. Unter Umschütteln scheidet sich Bleidiacetat aus, das Chinon bleibt gelöst. Man kann es durch Eingießen in Wasser isolieren. Zur weiteren Verarbeitung ist dies aber unnötig; man gibt zu der vom Bleiacetat abfiltrierten Lösung einige Tropfen Schwefelsäure und läßt stehen, bis die Farbe hellgelb geworden ist. Da das abgeschiedene Bleisulfat sehr schwer filtrierbar ist, gießt man in Wasser und schüttelt nach beendeter Hydrolyse des Essigsäure-anhydrids mit Acetylen-tetrachlorid aus. Die Acetylverbindungen lösen sich darin leicht und fallen auf Zusatz von Alkohol aus. Man bekommt dasselbe Gemenge wie bei dem oben beschriebenen einfacheren Verfahren.

5-Oxy-1.4.9.10-anthrachinon (5-Oxy-chinizarinchinon) (V.).

3 g 1.4.5-Trioxo-anthrachinon werden mit 6 g Bleitetracetat verrieben, bis die rote Farbe nach braun umgeschlagen ist und eine in Eisessig gelöste Probe nicht mehr die für das Ausgangsmaterial charakteristische grüne Fluoreszenz zeigt. Absaugen, mit Wasser waschen, auf Ton trocknen. Man kann das Chinon aus der etwa 20-fachen Menge Nitro-benzol oder Acetylen-tetrachlorid umkrystallisieren, wenn man rasch arbeitet und eine Temperatur von 85° nicht überschreitet. Braune, in Lösungsmitteln schwer lösliche Nadelchen, die bei 210° sich dunkel färben und bei 220° schmelzen.

Oxydationswert: 0.1562 g Sbst.: 12.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, ber. 12.2 ccm. — 0.1314 g Sbst.: 10.15 ccm, ber. 10.3 ccm.

¹⁾ B. 53, 481 [1920].

5.8-Dioxy-1.4.9.10-anthradichinon
(5.8-Dioxy-chinizarin chinon) (VII.).

Eine Lösung dieses Chinons erhält man, wenn man 1.4.5.8.-Tetraoxy-anthrachinon in Nitro-benzol löst und die berechnete Menge Bleitetracetat in Eisessig zufließen läßt (angewandt 0.2720 g in 100 ccm Nitro-benzol und 92 ccm Bleitetracetat-Lösung, die im Liter 2.4 g enthält). Die blaustrichig rote Lösung wird tief blauviolett. Schweflige Säure bringt sofort die ursprüngliche Farbe in unveränderter Stärke wieder hervor. Es gelang nicht, das Dichinon in fester Form zu isolieren; bei der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials wird, wenn man dies in Suspension verwendet, das in Lösung Gegangene vom Bleitetracetat zum Trichinon weiter oxydiert, schließlich auch zerstört, während das Ungleiste unverändert bleibt. Bei dem Versuch, in konz. Schwefelsäure mit Braunstein zu oxydieren, erhält man das Pentaoxy-anthrachinon der Formel X., indem das zuerst gebildete Chinon mit Schwefelsäure sich sofort in ähnlicher Art wie mit dem Thieleschen Reagens umlagert. In dieser Art sind, worauf ich schon früher hingewiesen habe¹⁾, die mannigfaltigen, in Patent-schriften beschriebenen Oxydationen zu verstehen, bei welchen in Oxy-anthrachinone mit Braunstein oder Arsensäure in konz. Schwefelsäure Hydroxylgruppen in den Kern »hineinoxydiert« werden.

5.8-Dioxy-1.2.9.10-anthradichinon
(Alizarinbordeaux-chinon) (IX.).

Wird Alizarin-Bordeaux in Eisessig-Lösung mit der berechneten Menge Bleitetracetat versetzt, so schlägt die Farbe von gelbrot nach tiefblau um. Gibt man zu dieser Lösung reichlich Essigsäure-anhydrid und soviel konz. Schwefelsäure, daß nach dem Ausfällen des Bleisulfats noch ein Überschuß verbleibt, so erhält man die Acetyl-verbindung des 1.4.5.6.8-Pentaoxy-anthrachinons, welche aus der Lösung durch Wasser ausgefällt wird. Sie wurde verseift und mit einem Präparat der Farbenfabriken F. Bayer & Co. identifiziert.

In analoger Weise wurden die Chinone des β -Monoacetyl-bordeauxchinons (VIII.) und des Anthrapurpurins (XI.) nur in Eisessig-Lösung hergestellt.

Die Chinone des 1.2.4.5.8-Pentaoxy-anthrachinons (III.) und des 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinons (IV.) haben wir durch Oxydation der alkalischen Lösungen mit Luft hergestellt. Man öst die sehr verdünnte Paste (5 g Farbstoff im Liter) durch Zufügen

¹⁾ A. 411, 345 [1916].

der eben nötigen Menge Natronlauge. Leitet man durch die rotviolette Lösung Luft, so scheiden sich die sehr schwer löslichen Natriumsalze der Chinone als blaue Flocken ab, die man filtriert und durch Digerieren mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte in die freien Chinone umwandelt. Sie sind in frisch gefälltem Zustand in Wasser etwas löslich, schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, am besten in wasserhaltigem, weniger in trockenem Pyridin. Bei vorsichtigem Arbeiten kann man sie aus Pyridin, dem man $\frac{1}{3}$ seines Volums Wasser zusetzt, in gelinder Wärme unzersetzt umkristallisieren und erhält sie auf diese Weise in dunkelvioletten Nadeln. Sie lösen sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Diese Lösungen haben, wie die Lösungen aller Dichinone, zum Unterschied von den Oxy-anthrachinonen, keine Fluorescenz.

Die Reinheit der Dichinone läßt sich durch Bestimmen des Oxydationswertes prüfen. Zu diesem Zwecke löst man sie in konz. Schwefelsäure, gießt in Eiswasser, versetzt mit Kaliumjodid, läßt absitzen und titriert einen aliquoten Teil der überstehenden Flüssigkeit mit Natriumthiosulfat.

Chinon des Pentaoxy-anthrachinons: 0.1448 g Sbst.: 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, ber. 10.5 ccm. — 0.1226 g Sbst.: 8.7 ccm, ber. 8.7 ccm.

Chinon des Hexaoxy-anthrachinons: 0.1550 g Sbst.: 10.0 ccm Thiosulfat, ber. 10.1 ccm. — 0.1012 g Sbst.: 6.7 ccm, ber. 6.7 ccm.

Acetylverbindungen der Chinone: 2.5 g des Chinons aus Pentaoxy-anthrachinon wurden in 12 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und allmählich 15 Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben. Das Chinon geht langsam in Lösung, an dessen Stelle scheidet sich das Triacetyl-derivat in braunen Blättchen ab. Es ist in Äther und Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig und Chloroform und läßt sich aus Chloroform umkristallisieren. Es besitzt Chinon-Charakter und läßt sich durch Reduktion mit schwefliger Säure und Verseifung wieder in Pentaoxy-anthrachinon überführen. Daraus geht hervor, daß nur Acetylierung erfolgt ist und keine Einwanderung einer Hydroxylgruppe in den Kern.

Das wird auch durch die Acetyl-Bestimmung bestätigt.

0.2224 g Sbst.: 8.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)₂, ber. für 3 Hydroxylgruppen 8.3 ccm.

Zur Darstellung der Acetylverbindung aus dem Chinon des Hexaoxy-anthrachinons verwendeten wir der Bequemlichkeit halber das Natriumsalz, übergossen 4 g desselben mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und gaben unter guter Kühlung langsam 75 Tropfen Schwefelsäure zu. Die Acetylierung geht trotz der großen Menge Schwefelsäure langsam vorstatten, das blaue Natriumsalz verwandelt

sich im Verlauf von 2-3 Tagen in gelbbraune Blättchen, die aus Eisessig oder Aceton umkristallisiert werden können.

Oxydationswert: 0.1673 g Sbst.: 6.9 ccm "/_{10} -Thiosulfat, ber. für 4 Acetylgruppen 7.0 ccm. — 0.2511 g Sbst.: 10.2 ccm, ber. 10.6 ccm.

Reduziert man diese Acetylverbindung mit schwefliger Säure oder mit Jodkalium und Schwefelsäure, so erhält man das 2.5.6.8-Tetraacetyl-hexaoxy-anthrachinon: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{OH})_2^{1,4}(\text{O.CO.CH}_3)_4^{2,5,6,8}$, das aus Eisessig in feinen, roten Nadeln kryallisiert und bei 220° schmilzt.

0.1516 g Sbst.: 0.3087 g CO_2 , 0.0456 g H_2O .
 $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$. Ber. C 55.93, H 3.36.
 Gef. > 55.57, • 3.36.

Acetyl-Bestimmung: 0.1212 g Sbst.: 10.1 ccm "/_{10} -Ba(OH)₂, ber. für 4 Acetyle 10.2 ccm.

Vergleich des Oxydationsvermögens der Oxy-anthradichinone.

Es wurde eine $1/_{200}\text{-n}$. Lösung der Anthradichinone und eine $1/_{100}\text{-n}$. Lösung von Leuko-malachitgrün in Eisessig verwandt.

Beim Chinizarinchinon erzeugen 5 Tropfen Leuko-malachitgrün-Lösung, zu 1 ccm Chinon-Lösung gegeben, sofort intensive Grünfärbung, beim 6-Oxy-chinizarinchinon ist unter gleichen Bedingungen die Farbe viel schwächer, man muß die doppelte Chinonmenge nehmen, um in gleicher Zeit dieselbe Farbtiefe zu erreichen. Beim 5-Oxy-chinizarinchinon täuscht die tiefere Eigenfarbe des durch Reduktion daraus entstehenden Oxy-anthrachinons. Man muß deshalb zum Vergleich sich Lösungen von Malachitgrün und den Oxy-anthrachinonen in entsprechender Konzentration daneben stellen und erkennt auf diese Weise, daß das 5-Oxy-chinizarinchinon langsamer oxydiert als die 6-Oxyverbindung. Die Chinone aus Penta- und Hexaoxy-anthrachinon, sowie ihre Acetylivate färben Leuko-malachitgrün-Lösungen nicht.

Anthrachinone.

1.4.5.8.9.10-Anthrachinon (XII.): 0.1360 g 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon wurden in 50 ccm Nitro-beuzol gelöst und zu dieser Lösung 92 ccm einer Lösung von Bleitetraacetat in Eisessig fließen gelassen, die im Liter 4.84 g Bleitetraacetat enthält, eine Menge, die dem Oxydationswert zum Dichinon entspricht. Die Lösung färbt sich in einigen Minuten tief blauviolett, indem das Dichinon entsteht; dann nimmt die Farbtiefe wieder ab und verblaßt mehr und mehr. Doch wird das Maximum der Aufhellung erst durch einen Überschuß von

Bleitetracetat erreicht, man muß noch 18 ccm zufügen. Die Lösung ist dann in dünner Schicht gelblich, in dicker Schicht goldkäferfarben. Sie enthält nun das Trichinon. Leitet man Schwefeldioxyd ein, so werden die Farberscheinungen rückgängig, erst tief violett, dann blaustrichig rot wie das 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon. Filtriert man vom ausgeschiedenen Bleisulfat ab, so scheidet sich dies langsam in kleinen Krystallen ab.

Der zur völligen Entfärbung nötige Überschuß erregt den Verdacht, daß die Oxydation bei einem Teil der Substanz weiter geht und den Benzolkern aufspaltet. Daß dies unter den gegebenen Bedingungen noch nicht geschieht, zeigt folgendes Titrationsverfahren:

0.0974 g Substanz wurden in 500 ccm Eisessig gelöst und mit 25 ccm einer Eisessig-Bleitetracetat Lösung versetzt, die im Liter 15.8 g enthielt. Berechnet sind 20 ccm. Nach mehreren Stunden ist die Lösung völlig verblaßt. Dann wurden 13 ccm einer Titantrichlorid-Lösung zugegeben, von der 5.05 ccm 10 ccm der Tetracetat-Lösung entsprachen, und nach beendeter Reduktion der Überschuß des Titantrichlorids mit einer auf diese eingestellten Eisenchlorid-Lösung zurücktitriert, wobei als Indicator Ammoniumrhodanid verwendet wurde. Der Endpunkt ist scharf zu erkennen. Wird der volle Oxydationswert zurückerhalten, so beweist dies, daß keine nicht rückgängig zu machende Oxydation erfolgt war, also keine Zerstörung des Moleküls. Zur Rücktitration wurden verbraucht 0.2 ccm. Demnach verbraucht Titantrichlorid 12.8 ccm, ber. 12.6 ccm.

Bei einem zweiten Versuch mit derselben Substanzmenge verbraucht 12.7 ccm, ber. 12.6 ccm.

Daraus ist zu schließen, daß der Überschuß des Bleitetracetats nur deshalb erforderlich ist, weil das Trichinon ein äußerst starkes Oxydationsmittel ist.

Die Lösung des Trichinons ist sehr unbeständig, bei 60° wird es nach einigen Minuten zerstört, es bildet sich dann mit Schwefeldioxyd das Dichinon nicht mehr zurück. Auch wenn man die Oxydation mit einem sehr großen Überschuß von Tetracetat vornimmt, wird das Dichinon, dessen Bildung dann viel schneller geht, schließlich oxydativ zerstört. Diese langsame Weiteroxydation, vereint mit der enormen Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials, macht es auch unmöglich, das Trichinon in Substanz zu isolieren.

1.4.5.6.9.10-Anthrachinon (XIII.): 0.0244 g Alizarin-Bordeaux wurden in Eisessig gelöst und mit 5.25 ccm Bleitetracetat-Lösung versetzt (berechnet 5 ccm). Die Farbe geht von orangerot über tiefblau (Dichinon) nach hellgelb über (Trichinon). Zur Reduktion ließ man 3 ccm Titantrichlorid-Lösung zufließen; zurücktitriert 0.7 ccm, demnach verbraucht 2.3 ccm, ber. 2.6 ccm.

Das Trichinon aus dem Bordeaux ist noch unbeständiger als das vorhin beschriebene, es wird schon durch kurzes Erwärmen auf 50° zerstört.