Kocht man die Eisessiglösung des Acetooxynaphthochinons 10 Minuten am Rückflußkühler mit überschüssigem Brom, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle aus, die sich als 3-Brom-2-oxynaphthochinon erwiesen. Eigenschaften und Schmelzpunkt stimmten mit einem Vergleichspräparat überein. Es wird demnach die Acetylgruppe eliminiert und durch Brom ersetzt.

4,70 mg gaben 8,16 CO₂ und 0,95 H₂O.

6,067 mg „ 4,56 AgBr.

	Ber. für C ₁₀ H ₅ O ₃ Br	Gef.
C	47,43	47,35
H	1,98	2,26
Br	31,62	31,98

III. Über Anthradichinone;

von Otto Dimroth und Ernst Schultze.

Durch gelinde Oxydation wurden aus *Carminsäure*¹⁾, *Kermessäure*²⁾ und *Laccainsäure*³⁾ höchst labile Produkte erhalten, die einerseits leicht einer weitergehenden Oxydation anheimfallen, andererseits durch alle Reduktionsmittel sofort wieder in die ursprünglichen Farbstoffe zurückverwandelt werden. Es ist überaus wahrscheinlich, daß diese Verbindungen, die wir bis jetzt nicht in reinem Zustand isoliert haben, zur Gruppe der *Anthradichinone* gehören. Solche Stoffe sind in den Patentschriften über Anthrachinonfarbstoffe⁴⁾ häufig erwähnt; sie entstehen durch geeignete Oxydation von Polyoxy-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1626 (1909); diese Annalen **399**, 17 (1913).

²⁾ Scheurer, Inaug.-Diss. München 1912, S. 32.

³⁾ Diese Annalen **399**, 77 (1913).

⁴⁾ D.R.-P. 66153, 68113, 68114, 68123, 258566, 272301.

anthrachinonen, Alizarinpentacyanin, Hexaoxyanthrachinon, auch aus Alizarinbordeaux, Oxychrysazin und Anthrachrysin. Es schien uns wünschenswert, die Grundsubstanzen dieser Körperklassen, das 1,4,9,10- und das 1,2,9,10-Anthradichinon kennen zu lernen.

Diese Arbeit wurde im Jahre 1913/14 ausgeführt¹⁾, bedurfte jedoch noch mancher Ergänzungen, die auszuführen bis jetzt aber nicht möglich war. Inzwischen hat nun R. Lesser²⁾ das 1,4,9,10-Anthradichinon dargestellt, doch ist die Veröffentlichung unserer Versuche dadurch nicht überflüssig geworden, da die Beschreibung Lessers in vielen Punkten der Korrektur bedarf.

Lesser oxydierte *Chinizarin* nach der Willstätter-Kalbschen Methode in Benzollösung mit Bleisuperoxyd; was er dabei erhielt, war jedenfalls ein Gemenge von Chinizarin mit Dichinon. In reinem Zustand und bequemer läßt sich die Substanz auf folgende Weise darstellen:

0,8 g Chinizarin werden in 16 ccm kochendem Eisessig gelöst, und durch rasches Abkühlen in fein verteilter Form wieder abgeschieden. Zu dieser Suspension gibt man bei Zimmertemperatur 4 g Bleisuperoxyd. Die Oxydation ist beendet, wenn eine Probe beim Verdünnen mit viel Wasser vollkommen klar bleibt, auf Zusatz von schwefliger Säure aber sofort sich Flocken von Chinizarin abscheiden. Die Lösung hat braungelbe Farbe und ist einige Zeit haltbar. Auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich das Chinon krystallinisch ab, doch färben sich die Krystalle bald rötlich, indem sich Chinizarin zurückbildet. Man vermeidet deshalb den Wasserzusatz und fällt das Chinon durch Ligroin aus, von dem man eine nicht zu kleine Menge auf einmal zugibt. Der Niederschlag wird sofort filtriert und auf Ton abgepreßt, er hat dann schmutzig-strohgelbe Farbe. Die Ausbeute

¹⁾ Ernst Schultze, Inaug.-Dissert. Greifswald 1914 (Mai).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2526 (1914), Juli.

beträgt 70—80 Proz. des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung löst man in Benzol und fällt mit Ligroin aus. So erhält man strohgelbe Nadeln, die sich leicht in Chloroform und Aceton, weniger in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Wasser lösen und in trockenem Zustand beliebig lange haltbar sind.

Die Lösungen haben gelbe Farbe, die charakteristische Fluorescenz des Chinizarins fehlt. Nach Lesser soll Chinizarinchinon braunrote Nadeln bilden, die Lösungen gelbrote bis braunrote Farbe und eine viel stärkere Fluorescenz als Chinizarin besitzen. Wenn man sie in ein auf 205° vorgewärmtes Bad eintaucht und nicht zu langsam weiter erhöht, so schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei $211\text{--}213^{\circ}$, während Lesser einen Schmelzpunkt gegen 185° findet.

Das Dichinon oxydiert Hydrochinon zu Chinhydron, Jodwasserstoffsäure zu Jod und wird auch durch schweflige Säure sehr rasch zu Chinizarin reduziert. Aber auch ohne Reduktionsmittel wird in wäßriger Lösung oder Suspension langsam beim Stehen in der Kälte, sofort beim Kochen Chinizarin gebildet. Diese Reduktion wird dadurch ermöglicht, daß ein anderer Teil der Substanz zu Phthalsäure oxydiert wird, die sich aus dem Filtrat leicht isolieren läßt.

Zur Analyse wurde das 1,4,9,10-Anthradichinon im Hochvakuum getrocknet.

0,2066 g gaben 0,5331 CO_2 und 0,0477 H_2O .

0,1821 g „ 0,4714 CO_2 „ 0,0409 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$	Gef.	
C	70,59	70,37	70,60
H	2,52	2,58	2,51

Doch ist natürlich die Elementaranalyse für die Reinheit der Substanz nicht entscheidend, sondern nur die Bestimmung des Oxydationswertes, die von Lesser unterlassen wurde.

Zu diesem Zweck löst man das Dichinon in Chloro-

form, verdünnt mit Alkohol und Wasser, setzt Jodkalium zu und titriert mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat.

0,1522 g verbrauchten 12,30 cem statt 12,79.

0,2034 g „ 17,0 cem „ 17,09.

Das *Chinizarinchinon* zeigt die charakteristischen Additionsreaktionen der Chinone. Leitet man in die durch Oxydation von Chinizarin mit Bleisuperoxyd erhaltene Eisessiglösung Chlorwasserstoff ein, so scheiden sich neben Bleichlorid rote Krystalle von *3-Chlorchinizarin* ab.

Es krystallisiert aus Toluol in rubinglänzenden Täfelchen zum Schmelzp. 239—240°, löst sich in Schwefelsäure fast mit derselben Farbe und Fluorescenz wie Chinizarin, auf Zusatz von Borsäure wird die Lösung blautichiger. Die Lösung in Natronlauge ist blautichiger als die von Chinizarin. Chlorchinizarin¹⁾ besitzt das charakteristische Absorptionsspektrum des Chinizarins, nur sind die Streifen etwas nach dem roten Ende verschoben.

Die Maxima der Hauptstreifen liegen in konzentrierter Schwefelsäure bei 550 und 512 $\mu\mu$ (Chinizarin 548 und 510); in borsäurehaltiger Schwefelsäure bei 555, 515, 480 (Chinizarin 547, 509, 475), in Natronlauge bei 603 und 560 (Chinizarin bei 596 und 554).

4,891 mg gaben 2,721 AgCl.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$	Gef.
Cl	12,99	13,76

Reines *Chinizarinchinon* löst sich in konzentrierter

¹⁾ Unsere Substanz ist jedenfalls identisch mit dem im D.R.-P. 114 119 beschriebenen, aus Chinizarin und Chlor in Eisessiglösung erhaltenen Chlorchinizarin.

Schwefelsäure nicht, wie Lesser angibt, mit der Farbe des *Chinizarins*, sondern mit der blautichigeren Farbe des *Purpurins*. Diese Umwandlung von Chinizarinchinon in Purpurin

ist ganz analog der von Thiele entdeckten Bildung von Oxyhydrochinon aus Benzochinon und gibt einen Einblick in den Mechanismus der technischen Purpurinsynthese durch Oxydation von Alizarin (oder Chinizarin) mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung. Das erste Oxydationsprodukt ist — auch beim Alizarin — ein Chinon, das unter den Bedingungen der Reaktion sofort in Purpurin umgelagert wird. Auch aus der Eisessiglösung des Chinizarinchinons kann Purpurin leicht durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure in reiner Form erhalten werden.

Oxydation des Alizarins.

0,2 g Alizarin wurden in 16 ccm Eisessig kochend gelöst, die Lösung rasch abgekühlt, mit dem gleichen Volum Äther verdünnt und in eine Kältemischung gestellt. Gibt man dazu 2—2,5 g Bleisuperoxyd, so erfolgt die Oxydation sehr rasch, was, wie beim Chinizarin, durch Verdünnen einer Probe mit Wasser zu erkennen ist. Filtriert man alsbald in ein vorgekühltes Gefäß, so hat die Lösung strohgelbe Farbe, verfärbt sich jedoch schnell unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags, welcher der Hauptsache nach aus Alizarin besteht. Schweflige Säure scheidet sofort Alizarin ab, Jodkaliumlösung wird oxydiert. Doch konnte nie der volle Titer erhalten werden und in 5—10 Minuten ist der Oxydationswert auf die Hälfte gesunken. Aus diesem

Grunde ist uns die Isolierung des 1,2,9,10-Anthradichinons vorläufig nicht gelungen. Es ist also das Orthochinon viel labiler als das Parachinon, ebenso wie bei den einfachen Benzochinonen; beide Anthradichinone sind aber unbeständiger als die beiden Benzochinone.

Leitet man in die Eisessig-Ätherlösung des Alizarinchinons Chlorwasserstoff, so entsteht *Chloralizarin*, durch Zutropfen von Schwefelsäure wird *Purpurin* gebildet.

Über einige Pyrrolabkömmlinge;

von G. Karl Almström.

[Dritte Mitteilung.]

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Upsala.]

(Eingelaufen am 30. Dezember 1915.)

Allgemeiner Teil.

In der zweiten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Knorr'sche Synthese von Pyrrolderivaten aus β -Diketonen und Aminoketonen auch auf Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe übertragbar ist. Knorr²⁾ hat aber außerdem Pyrrolverbindungen aus β -Ketonsäureestern und Aminoketonen dargestellt. Ich habe es versucht, auch diese Reaktion auf Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe zu übertragen, und bin zu dem Ergebnis gekommen, daß zwar Pyrrolderivate erhalten werden können, daß diese aber in manchen Fällen durch eine ganz unerwartete Reaktion entstanden sind.

¹⁾ Diese Annalen 409, 291 (1915).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2998 (1902).