

Das saure weinsaure Salz krystallisiert in konzentrisch gruppierten Nadelchen vom Schmp. 205°.

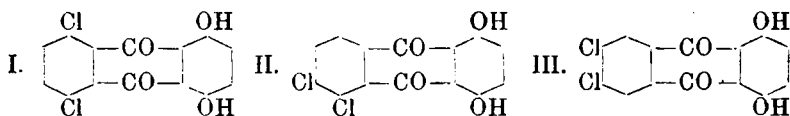
0.1794 g Subst. (bei 110° getr.): 3.8 ccm N (10.5°, 759 mm).

$C_{25}H_{27}NO_4$, $C_4O_6H_6$. Ber. N 2.52. Gef. N 2.55.

174. M. Frey: Über Dichlor-chinizarine.

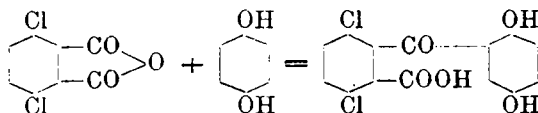
(Eingegangen am 17. April 1912.)

Aus den drei von V. Villiger¹⁾ dargestellten Dichlor-phthalsäuren (3.6-, 3.4-, 4.5-) sollten sich durch Verschmelzen mit Hydrochinon die drei Dichlor-chinizarine:



darstellen lassen, um zu weiteren interessanten Umwandlungsprodukten zu dienen. Durch das D. R.-P. 172 105 (1904) der Höchster Farbwerke ist das 6.7-Dichlorchinizarin bereits beschrieben. Zugleich wird aber ebendasselbst mitgeteilt, daß nur solche Chlorphthalsäuren mit Hydrochinon Chinizarine geben, welche nicht mehr als ein Chloratom in *ortho*-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten. Versuche nach der im Patent angegebenen Methode zeigten in der Tat, daß von dem 5.8-Dichlorchinizarin nur Spuren gebildet werden. Da aber eine sterische Behinderung gerade der 3.6-Dichlorphthalsäure wahrscheinlich erschien, so suchte ich auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat C. Liebermann die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen auch hier die Chinizarinbildung, entgegen den Angaben des Patentes, vor sich gehen möchte.

Derartige Bedingungen ist es mir aufzufinden geglückt. Die Kondensation zum 5.8-Dichlorchinizarin läßt sich dadurch erzielen, daß man den Prozeß in zwei Abschnitte teilt. In dem ersten wird durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen von Dichlorphthalsäureanhydrid und Hydrochinon mit krystallisierter Borsäure ein Zwischenstadium hergestellt, in dem offenbar Dichlor-[dioxy-benzoyl]-benzoesäure, z. B.:



entsteht, aus welcher dann durch Erhitzen der gepulverten Rohschmelze mit konzentrierter Schwefelsäure Wasser abgespalten und

¹⁾ B. 42, 3529 [1909].

das betreffende Dichlor-chinizarin erzeugt wird. In den so erhaltenen drei isomeren Dichlor-chinizarinen ist die Beweglichkeit der Chloratome verschieden groß. Durch teilweisen oder vollständigen Austausch derselben wurde eine Anzahl neuer Abkömmlinge dargestellt.

Experimentelles.

5.8-Dichlor-chinizarin (Formel I).

In 15 g krystallisierter Borsäure, welche in einem starkwandigen Rundkolben auf dem Sandbade geschmolzen wurden, trägt man 5 g 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid und im Lauf einer halben Stunde unter Rühren 2.5 g Hydrochinon ein und steigert die Temperatur allmählich auf 190°. Nach ca. 2 1/2 Stunden läßt man die dunkelrote, zähe Masse erkalten und pulverisiert sie fein.

Die Kondensation zum Dichlor-chinizarin wird bewerkstelligt, indem man in 30 g 94-prozentiger Schwefelsäure 5 g der gepulverten Rohschmelze einträgt und zunächst 25 Minuten auf 150° und dann noch kurz auf 160—165° erhitzt. Nach dem Ausfällen des Kondensationsproduktes mit Eiswasser und mehrmaligem Auskochen krystallisiert man aus Eisessig um, wobei man das Dichlor-chinizarin in seideglänzenden, braunroten Nadeln erhält; Ausbeute ca. 30%.

Die bei 266° schmelzende Verbindung löst sich in den höher siedenden organischen Lösungsmitteln beim Kochen ziemlich gut mit rotbrauner, in Alkalien mit blauer Farbe. Die rotviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt Absorptionsstreifen bei D und nahe E. Oxydische Beizen werden so gut wie nicht angefärbt.

0.1906 g Sbst.: 0.3758 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1981 g Sbst.: 0.1826 g AgCl.

C₁₄H₆O₄Cl₂. Ber. C 54.37, H 1.94, Cl 22.96.

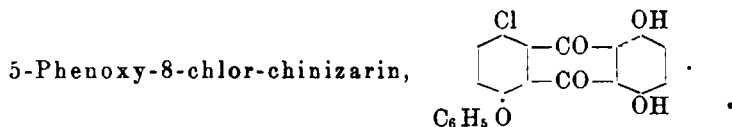
Gef. » 53.77, » 2.46, » 22.82.

5.8-Dichlor-diacetyl-chinizarin, C₁₄H₄Cl₂O₂(C₂H₃O)₂, durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstanden, fällt aus Alkohol in gelben Nadelchen aus. Schmp. 170°.

0.1693 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.0433 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 0.1320 g AgCl.

C₁₈H₁₀O₆Cl₂. Ber. C 54.96, H 2.55, Cl 18.07.

Gef. » 54.47, » 2.86, » 18.01.



1 Tl. 5.8-Dichlor-chinizarin-Kalium und 15 Tle. Phenolkalium erhitzt man im Kölbchen 4 Stunden auf 180°. Nach dem Ansäuern

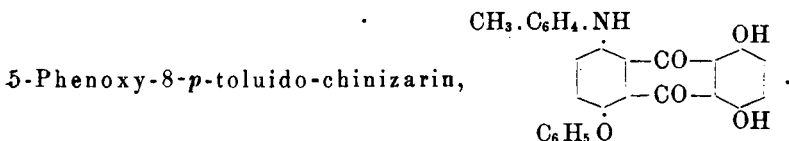
reibt man dann überschüssiges Phenol mit Dampf ab, kocht mehrmals mit Wasser aus und krystallisiert aus Essigäther und Alkohol um. Hellrote Nadelchen, Schmp. 243°; 60% Ausbeute. In Alkalien mit blauer Farbe löslich. Färbt die gewöhnlichen Beizen nicht.

0.1661 g Sbst.: 0.3969 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 0.0675 g AgCl.

C₂₀H₁₁O₅Cl. Ber. C 65.48, H 4.13, Cl 9.68.

Gef. » 65.17, » 4.29, » 9.68.

Der Ersatz des zweiten Chloratoms durch die Phenoxygruppe konnte nicht beobachtet werden, dagegen ließ sich dies α -Chloratom bei Gegenwart von Kupferacetat durch den Toluidinrest ersetzen:

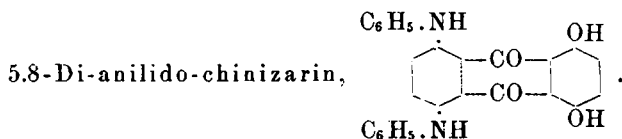


1 Tl. 5-Phenoxy-8-chlor-chinizarin, 1.5 Tle. *p*-Toluidin, 0.8 Tle. Kaliumacetat und 0.05 Tle. Kupferacetat werden in einem Kölbchen 3 Stunden bei 150° erhitzt. Nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Trocknen löst man in Benzol und fällt durch Ligroin braune Nadelchen. Schmp. 278°. In Äther schwer, in hochsiedenden Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Kalilauge löst blaugrün, konzentrierte Schwefelsäure schmutzigbraun. Die Verbindung löst sich in Ammoniak nicht.

0.1721 g Sbst.: 0.4671 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.1923 g Sbst.: 6 ccm N (23°, 766 mm).

C₂₇H₁₉O₅N. Ber. C 74.14, H 4.35, N 3.20.

Gef. » 74.02, » 4.61, » 3.51.

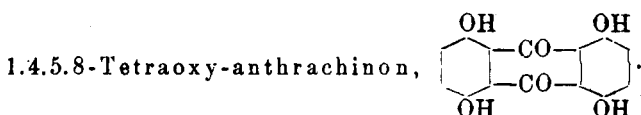


1.2 g Tle. 5,8-Dichlor-chinizarin, 6 Tle. Anilin, 1 Tl. Kaliumcarbonat und 0.1 Tl. Naturkupfer C werden 4 Stunden lang im mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf 150—160° erhitzt, wobei sich die Mischung blauviolett färbt. Man fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus Benzol und Ligroin um. Dunkelblaue Nadelchen. Schmp. 245°. In Ammoniak unlöslich; löst sich in Alkalien mit blauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

0.1867 g Sbst.: 0.5025 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1573 g Sbst.: 8.7 ccm N (24°, 763 mm).

C₂₆H₁₈O₄N₂. Ber. C 73.93, H 4.26, N 6.63.

Gef. » 73.80, » 4.52, » 6.25.



2 g 5.8-Dichlor-chinizarin, 0.1 g Naturkupfer C, 30 g Wasser wurden nach Zugabe von 8 g reinem gelöschtem Kalk gut mit einander verrieben und im Schüttelschießofen 20 Stunden lang auf 250° erhitzt. Nach Auskochen mit verdünnter Salzsäure krystallisiert die Substanz aus Benzol-Ligroin-Gemisch in braunen Nadelchen. Schmp. 246°. Ausbeute 80 % der berechneten.

Die Verbindung ist bereits von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld aus Chrysazin und aus *p*-Dinitro-anthrarufin durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhalten worden¹⁾.

In Alkalien löst sich der Körper mit kornblumenblauer Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt Absorptionsstreifen in rot und gelb.

Die gewöhnlichen oxydischen Beizen färbt die Verbindung so gut wie gar nicht an.

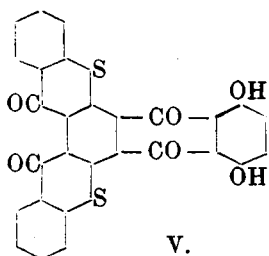
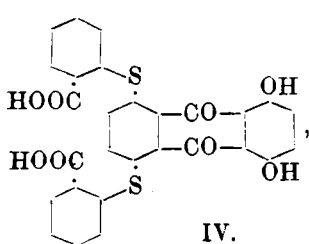
0.1613 g Sbst.: 0.3639 g CO₂, 0.0429 g H₂O.

C₁₄H₈O₆. Ber. C 61.76, H 2.94.

Gef. » 61.54, » 2.97.

Das unlösliche Bariumsalz ergab: 0.1376 Sbst.: 0.1175 g BaSO₄.

C₁₄H₄O₆Ba₂. Ber. Ba 50.62. Gef. Ba 50.21.



Chinizarin-5.8-bis-thiosalicylsäure (Formel IV).

Diese Verbindung wurde in der Weise dargestellt, wie früher²⁾ die Anthrachinon-thiosalicylsäure aus β -Chlor-anthrachinon von Ullmann. 2.5 g 5.8-Dichlor-chinizarin und 2.5 g Thiosalicylsäure werden in Amylalkohol gelöst, 0.1 g Kupferacetat als Katalysator und 4 g Kaliumacetat zugegeben und im Rundkolben 16 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Nach Abdestillieren des Amylalkohols und Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser wird das Kondensationsprodukt

¹⁾ D. R.-P. 125579 [1900]; D. R. P. 162035. ²⁾ B. 43, 539 [1910].

aus Toluol-Essigäther-Mischung umkrystallisiert. Die rotbraunen Nadeln schmelzen bei 235°. Die Ausbeute ist befriedigend. In Alkohol und Essigsäure sehr leicht mit kirschroter Farbe löslich; Alkalien lösen blau.

0.1621 g Sbst.: 0.3655 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 0.1443 g BaSO₄.

C₂₈H₁₆O₈S₂. Ber. C 61.76, H 2.94, S 11.76.

Gef. » 61.50, » 3.21, » 11.49.

Chinizarin-5.6-7.8-di-thioxanthon (Formel V).

Das zugehörige Thioxanthon ließ sich aus der vorstehenden Verbindung mit Schwefelsäure nur sehr schwer erhalten. Die Kondensation wurde deshalb entsprechend dem Verfahren ausgeführt, das Ullmann und Zlokasoff¹⁾ zur Überführung von Phenylsalicylsäure in Xanthon angewendet haben.

2 Tle. Diacetyl-chinizarin-5.8-bis-thiosalicylsäure, in frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst, wurden nach Zugabe von 2.5 Tln. Phosphorpentachlorid auf 120° erhitzt. Nach ca. 2 Stunden wird die erkaltete Reaktionsmasse mit 5 Tln. fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, worauf die Kondensation unter Selbsterwärmung und Entwicklung von Salzsäuredämpfen vor sich geht. Die Reaktion beendet man durch 3 Stunden langes Erwärmen auf dem Wasserbad. Man gießt auf Eis, treibt das Nitrobenzol mit Dampf ab und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus.

Das Chinizarin-5.6-7.8-di-thioxanthon erhält man aus Eisessig in bei 197—199° schmelzenden Kryställchen. Ausbeute 70 %. Das Thioxanthon ist bedeutend schwerer löslich als die Ausgangsverbindung. Die alkalische Lösung ist grünlich. Auf oxydische Beizen zieht der Körper kaum.

0.1682 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

C₂₈H₁₂O₆S₂. Ber. C 66.14, H 2.36.

Gef. » 65.77, » 2.66.

Das unlösliche, dunkelbraune Bariumsalz ergab: 0.1579 g Sbst.: 0.0566 g BaSO₄.

C₂₈H₁₀O₆S₂Ba. Ber. Ba 21.35. Gef. Ba 21.10.

5.6-Dichlor-chinizarin (Formel II),

wurde analog dem 5.8-Isomeren gleichfalls in 2 Abschnitten mittels der Borsäureschmelze und nachfolgendem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in roten, bei 208° schmelzenden Krystallen. Ausbeute 20 %. Die Lösung in Alkalien ist blau. Die Lösung in konzentrierter Schwefel-

¹⁾ B. 38, 2111 [1905].

säure zeigt einen Absorptionsstreifen bei D und Abschwächung der Farben zum Violett.

0.1789 g Sbst.: 0.3543 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 0.1506 g AgCl.

C₁₄H₆O₄Cl₂. Ber. C 54.37, H 1.94, Cl 22.96.

Gef. » 54.01, » 2.42, » 23.04.

5.6-Dichlor-diacetyl-chinizarin

krystallisiert aus Methylalkohol in gelben, bei 140° schmelzenden Säulchen. In der Löslichkeit unterscheidet es sich wenig von seinem 5.8-Isomeren.

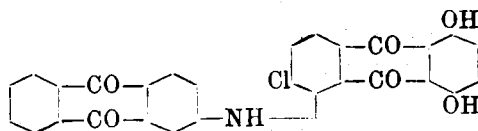
0.1637 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 0.1144 g AgCl.

C₁₈H₁₀O₆Cl₂. Ber. C 54.96, H 2.55, Cl 18.07.

Gef. » 54.58, » 2.83, » 18.00.

5-[Anthrachinonyl-
β-amido]-

6-chlor-chinizarin,



Nur 1 Atom Chlor ließ sich durch den Amino-anthrachinonrest austauschen. 1.5 g 5.6-Dichlor-chinizarin, 2.5 g β-Aminoanthrachinon wurden in frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst unter Zusatz von 0.1 g Kupferacetat und 1.8 g Kaliumcarbonat. Man erhält 2½ Stunden die Lösung im gelinden Sieden. Der Schmelzpunkt der in Nitrobenzol unlöslichen Verbindung liegt über 300°. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit tiefblauer Farbe.

0.1712 g Sbst.: 0.4239 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 3.4 ccm N (23°, 762 mm). — 0.1521 g Sbst.: 0.0443 g AgCl.

C₂₈H₁₄O₆NCl. Ber. C 67.81, H 2.82, N 2.82, Cl 7.16.

Gef. » 67.53, » 2.88, » 2.36, » 7.20.

6.7-Dichlor-chinizarin (Formel III).

Diese, bereits von den Höchster Farbwerken dargestellte Verbindung wurde gleichfalls auf dem oben angegebenen Wege aus 4.5-Dichlor-phthalsäureanhydrid und Hydrochinon erhalten. Die Ausbeute war sehr gering, nur 15 % von der theoretischen. Der Schmelzpunkt wurde beträchtlich höher gefunden, bei 288° statt 255°, wie im D. R.-P. 172105 angegeben.

0.1833 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.0387 g H₂O. — 0.2070 g Sbst.: 0.1917 g AgCl.

C₁₄H₆O₄Cl₂. Ber. C 54.37, H 1.94, Cl 22.96.

Gef. » 54.24, » 2.35, » 22.89.

6.7-Dichlor-diacetyl-chinizarin.

Die Verbindung krystallisiert in gelben, bei 125° schmelzenden Nadelchen und unterscheidet sich kaum von ihren Isomeren.

0.1639 g Sbst.: 0.1195 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_6Cl_2$. Ber. Cl 18.07. Gef. Cl 18.02.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

175. Otto Ruff und Oskar Treidel: Über neue Titan-Verbindungen (Titanstickstoff u. a.).

[Aus dem Anorg. u. elektrochem. Lab. der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 22. April 1912.)

In einer früheren Arbeit ist von Otto Ruff und Fritz Eisner¹⁾ gezeigt worden, daß dem in der Literatur schon von Wöhler beschriebenen Titanstickstoff » Ti_3N_4 « nicht diese Zusammensetzung zukommt, sondern daß er aus dem Nitrid des dreiwertigen Titans TiN — wir nennen es künftig Titanonitrid — besteht, dem noch geringe Mengen Titandioxyd und Titanstickstoffchlorid, $TiNCl$, beigemengt sind. Die Ammoniakverbindungen, aus denen sich das letzt-erwähnte Chlorid und noch leichter das entsprechende Bromid darstellen ließen, erhielten wir (eben an Stelle des bis dahin unbekannten Titanstickstoffs Ti_3N_4), als wir Titan-tetrachlorid bzw. -bromid mit flüssigem Ammoniak umsetzten und damit auswuschen, bis kein Halogen mehr in Lösung ging. Die Darstellung einer halogenfreien Stickstoffverbindung des vierwertigen Titans hatte sich auf solchem Wege nicht erreichen lassen.

Über den Erfolg neuer Versuche in dieser Richtung soll die folgende Arbeit berichten.

Als Ausgangsmaterial diente uns die Ammoniakverbindung des Titan-tetrabromids²⁾ der ungefähren Zusammensetzung

¹⁾ B. 41, 2250 [1908]; 42, 900 [1909].

²⁾ Der einfachste Weg zur Darstellung von Titan-tetrabromid (s. im Gegensatz hierzu Gmelin-Kraut's Hdb. 7. Auflage, III, 1, 68) ist natürlich der, Bromdampf im Kohlensäurestrom über erhitztes Titan bzw. Titancarbid in schwer schmelzbaren Glasrohr zu leiten (B. 41, 2260 [1908]); das nötige Carbid bereiten wir uns hierfür, wie für die Darstellung des Titan-tetrachlorids, jetzt durch Erhitzen einer Mischung von Titandioxyd und Zucker-kohle im allseitig geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten, elektrischen Kohlerohr-Widerstandssofen auf ca. 1800–2000°, bis zum Aufhören der Gas-entwicklung.