

232. C. Liebermann: Monooxyanthrachinon und Anthraflavinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In diesen Berichten (IV S. 108) habe ich ein Nebenprodukt der Alizarinfabrikation beschrieben, welchem ich den Namen Monooxyanthrachinon und demgemäss die Formel $C_{14}H_7 \begin{Bmatrix} O_2 \\ OH \end{Bmatrix}$ beigelegt habe. Später habe ich gemeinschaftlich mit Gräbe (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 160, 141) die Analysen dieser Substanz, sowie ihres Barytsalzes angegeben, und gezeigt, dass es auch direct beim Schmelzen von Monobromanthrachinon oder von Anthrachinonmonosulfosäure mit Kali erhalten werden könne. Kurz nach meiner ersten Mittheilung hatte nun Schunk gleichfalls ein dem unsrigen in den charakteristischsten Reaktionen sehr ähnliches Nebenprodukt des künstlichen Alizarins unter dem Namen Anthraflavinsäure beschrieben, dem er die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ gab. Perkin endlich hatte, um diese Widersprüche zu heben, Anthraflavinsäure von Neuem untersucht und war für dieselbe zur Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4$ gelangt, weshalb er sie für ein isomeres Alizarin ansah.

Leider fehlte mir lange das Material, um zu entscheiden, welchem Umstand die grosse Differenz in den Analysen zuzuschreiben sei, und ob bei der geringen Menge Substanz, welche Gräbe und mir zur ersten Untersuchung zu Gebote stand, sich ein allerdings kaum annehmbarer Irrthum eingeschlichen habe; als ich durch einen Brief des Hrn. J. Gessert in Elberfeld benachrichtigt wurde, dass Herr Auerbach in Zürich, Affiliirter seines Geschäfts, bei der Untersuchung der Anthraflavinsäure zur Formel $C_{14}H_8O_4$ gelangt sei; mit grosser Liebeshwürdigkeit hatte Hr. Gessert dieser Anzeige eine namhafte Menge Anthraflavinsäure zum Vergleich beigelegt.

Da Auerbach's Untersuchung seitdem im *Moniteur scientifique* veröffentlicht worden ist, so glaube ich auch die Resultate meiner erneuten Analysen jetzt anführen zu dürfen.

Von vorn herein hatte ich erwartet, einer vom Monoxyanthrachinon verschiedenen Substanz zu begegnen. Die vorliegende erwies sich aber als in allen Stücken der ersteren ähnlich und zeigte sogar schon einen bedeutenden Grad von Reinheit. Eine kleine Menge direkt sublimirt, ergab bei der Analyse die Zahlen sub 1. der untenstehenden Tabelle, in welcher sich auch die früher von Gräbe und mir gefundenen, sowie vergleichsweise die für Monoxyanthrachinon und für ein isomeres Alizarin berechneten befinden.

Obwohl das Sublimat ziemlich rein die gelben Blättchen des Monoxyanthrachinons zeigte, lässt sich doch gegen die Analyse der Einwarf erheben, dass die Substanz ihrer Darstellung nach noch Ali-

zarin (und Purpurin) oder Anthrachinon enthalten konnte, welches letztere den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt erhöhen würde.

In der That konnten in der analysirten Substanz geringe Mengen Alizarin (resp. Purpurin) nachgewiesen werden; da das Sublimat sich völlig klar in Natronlauge löste, war aber kein Anthrachinon vorhanden.

Um jedenfalls beide Substanzen zu entfernen, wurde das Oxyanthrachinon kalt in Barytwasser gelöst und aus dem Filtrat mit Säure gefällt. Die Analyse der hiernach sublimirten Substanz lieferte die nämlichen Zahlen (Analyse 2) wie vorher.

Da ein Hydrat des Oxyanthrachinons $C_{14}H_8O_3 + H_2O$ ungefähr die Zahlen des Alizarins (etwas H mehr) geben würde, so lag, da weder Auerbach noch Perkin ihre Substanz sublimirt hatten, die Möglichkeit vor, dass deren Substanz Krystallwasser enthalten habe, obwohl Perkin anführt, dass seine Substanz wasserfrei gewesen sei. Wie oben gereinigtes, aber nicht sublimirtes, Oxyanthrachinon wurde daher aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110^0 getrocknet analysirt (Analyse 3).

Endlich wurde dasselbe Oxyanthrachinon von Neuem in Barytwasser gelöst, mit Säure gefällt und nach völligem Auswaschen mit Wasser bei 110^0 getrocknet (Analyse 4).

	Gefunden.				Gr. u. L.		Berechnet.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Oxyanthrachinon.	Alizarin.
C	74,3	74,5	74,3	74,5	74,5	74,6	75,0	70,0
H	3,8	3,8	3,9	3,6	3,6	3,8	3,6	3,3.

Alle Analysen stimmen genügend mit der Formel des Oxyanthrachinons, wenn man bedenkt, dass das Trocknen absichtlich nicht bis zu hinreichend hoher Temperatur stattfand.

Das Oxyanthrachinon zeigte die früher (Annalen l. c.) angegebenen Eigenschaften. Aus Alkohol wird es beim Verdunsten in Nadeln, beim Ausfallen aus concentrirten heissen Lösungen in gelben Plättchen erhalten. Aus kochendem Eisessig krystallisirt es in langen Nadeln.

Das Barytsalz des Oxyanthrachinons lässt sich durch Abdampfen nicht gewinnen. Versucht man aus der Lösung in Barytwasser den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure fortzunehmen, so wird die rothgelbe Lösung völlig entfärbt, indem das Salz in kohlensauren Baryt und freies Oxyanthrachinon zerlegt wird. Der gelbe Niederschlag, welcher beide Substanzen enthält, giebt aber, mit Wasser gekocht, wieder eine rothe Lösung von Oxyanthrachinonbaryum, da die Anthraflavinsäure in der Wärme wieder die Kohlensäure des $BaCO_3$ austreibt. In derselben Weise zersetzt sie auch Marmor.

Beim Abkühlen einer kochenden concentrirten Lösung von Oxy-

anthrachinon in Barythydrat scheidet sich ein halbkristallinisches rothes Barytsalz ab. Dasselbe wurde möglichst schnell ausgewaschen, da auch schon die Kohlensäure der Luft eine geringe Zersetzung veranlasst. Bei 130° getrocknet, gab es 22 pCt. Ba.

Wegen der Unlöslichkeit des Oxyanthrachinons in Wasser kann man hier leicht eine Atomgewichtsbestimmung ausführen. Das in Wasser gelöste Ba-Salz wurde mit Salzsäure versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und auf ein gewogenes Filter abfiltrirt, bei 115° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde der Baryt bestimmt.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden.	Gr. u. L.		Die Formel	
	1.	2.	$(C_{14}H_7O_3)_2Ba$	$C_{14}H_6O_4Ba$
Oxyanthrachinon	76,4	—	76,9	63,6
Ba	22,0	23,4	23,4	36,4

In concentrirtem kaltem Barytwasser löst sich Oxyanthrachinon völlig klar auf, nach einigen Minuten scheidet es sich aber fast vollständig als rothes Barytsalz ab. Diese Verbindung ist wahrscheinlich ein basisches Salz des Monoxyanthrachinons. Beim Versuch es auszuwaschen, löst es sich in grosser Menge, die Waschwasser reagiren dauernd stark alkalisch. Das nach langem Auswaschen zur Trockene gebrachte und bei 130° getrocknete Salz hatte aber wieder nahezu die Zusammensetzung des vorigen, (etwas weniger Ba, woraus ersichtlich, dass sich auch das obige Salz, wenn auch viel langsamer unter Abscheidung des Oxyanthrachinons zersetzt.)

Das Oxacetylanthrachinon wurde durch Erhitzen des Oxyanthrachinons mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten. Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine verfilzte, fast farblose Nadeln. Die Substanz war auch unter dem Mikroskop ganz gleichmässig. Sie schmilzt bei 158°.

Bei der Analyse ergab sie:

Gefunden.	Berechnet.	
	$C_{14}H_7$	$\left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ O \cdot CO \cdot CH_3. \end{array} \right.$
C	71,7	72,1
H	4,0	3,8

während sich für Diacetylalizarin 66,7, für Monoacetylalizarin 68,6 pCt. C berechnen.

Hr. Schrödter hat auf meine Veranlassung in derselben Weise Diacetylalizarin dargestellt. Es wird aus Alkohol als gelbes amorphes Pulver erhalten. Bei der Analyse ergab es

		Berechnet.
	Gefunden.	$C_{14} H_6 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (O \cdot C_2 H_3 O)_2 \end{array} \right.$
C	65,3	66,7
H	4,1	3,7

Mit alkoholischem Kali bleibt Oxacetyl-anthrachinon in der Kälte farblos. Beim Erwärmen damit kann man die Abspaltung der Acetylgruppe sehr genau verfolgen, indem die Lösung sehr bald in wachsender Intensität die rothgelbe Farbe des Oxyanthrachinonkaliums annimmt. Zuletzt wird durch Säure reines Oxyanthrachinon gefällt.

Eine gewogene Menge Oxacetyl-anthrachinon wurde mit Natronlauge zersetzt und das entstandene Oxyanthrachinon mit Salzsäure gefällt.

	Gefunden.	Berechnet.
Oxyanthrachinon	83,3 pCt.	84,2 pCt.

Ich habe schliesslich festgestellt, dass nicht etwa in dem zu den Analysen benutzten Material enthaltenes Anthrahydrochinon meine Zahlen für den Kohlenstoff so bedeutend erhöht habe. Die Entstehung dieser Substanz ist durch Einwirkung von Wasserstoff auf, den Anthrachinonsulfosäuren in der Kalischmelze beigemischnetes, Anthrachinon immerhin denkbar, doch muss ihre grosse Empfindlichkeit gegen den Sauerstoff sie an der Luft bald in Anthrachinon verwandeln. Wenn man Anthrachinon mit Barythydrat und Zinkstaub kocht, so erhält man eine dem Oxyanthrachinonbaryum ganz ähnliche gelbrothe Lösung von Anthrachinhydrat. Schüttelt man diese nur einige Augenblicke mit Luft, so wird sie vollständig unter Ausscheidung von gelbem Anthrachinon entfärbt. Derselbe Versuch, mit überschüssigen Baryt enthaltenden Anthrachinonbaryum angestellt, ergab nur eine geringe Abscheidung von kohlenstoffsaurem Baryt, der sich klar in Salzsäure löste. Eisenchlorid, das bei Gegenwart von Anthrahydrochinon reducirt werden müsste, wurde selbst von dem rohen Oxyanthrachinon nicht verändert.‡

Somit bestätigt diese Untersuchung durchweg die früher von Gräbe und mir erhaltenen Resultate; es ist mir aber nicht gelungen, den Grund der abweichenden Zahlen, zu denen Schunk, Perkin und Auerbach gelangten, aufzufinden. Ich muss nach dem eingangs Erwähnten annehmen, dass ich dieselbe Substanz wie Auerbach unter Händen hatte. Was Schunk's und Perkin's Anthraflavinsäure anbetrifft, so besitzt sie in den äusseren Eigenschaften der Säure, der Färbung und Nichtfällbarkeit der Salze, dem Entstehen aus Anthracen und dem Uebergang in Alizarin so viel Aehnlichkeit mit Monoxyanthrachinon, dass sich ohne die entgegenstehenden Analysen an einer Identität beider nicht zweifeln liesse. Ich habe meine

erneuten Versuche hier wesentlich in der Hoffnung mitgetheilt, dass auch die genannten Herren sich veranlasst finden werden, durch Wiederholung oder Ausdehnung der ihrigen den streitigen Punkt zur Erledigung zu bringen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

233. H. Salkowski: Ueber die Zersetzung der nitrirten Anisole durch Ammoniak und die Constitution des Triamidobenzols.

(Eingegangen am 4. November.)

In einer der Gesellschaft vor etwa einem Jahre gemachten Mittheilung (Berichte IV, 873) habe ich gezeigt, dass eine Reihe zweifach nitrirter, die Gruppen OCH_3 oder OC_2H_5 im Benzol-Kern enthaltender Säuren bei Einwirkung von Ammoniak durch Ersetzung jener Gruppen durch NH_2 in entsprechende Amidoderivate übergeht, und habe später (Berichte V, 722) dieselbe Reaktion für die Mononitroanissäure nachgewiesen. Um die Kenntniss dieser Zersetzung und des dabei thätigen Einflusses der Nitrogruppen einerseits und der Carboxylgruppe andererseits zu vervollständigen, habe ich meine Versuche auch auf Anissäure und auf die nitrirten Anisole ausgedehnt. Das Verhalten des Trinitroanisols sowie des demselben homologen Pikrinsäure-Aethers gegen Ammoniak ist a. a. O. bereits beschrieben: Beide werden leicht zersetzt unter Bildung von Trinitroanilin. In den folgenden Zeilen berichte ich über das Verhalten des Dinitroanisols.

Das zu den Versuchen benutzte Dinitroanisol war bei der Darstellung von Chrysanissäure, d. h. beim Kochen von Nitroanissäure mit starker Salpetersäure als Nebenprodukt erhalten worden. Es schmolz bei $86-87^\circ$, ebenso auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol. Durch einen besondern Versuch habe ich mich überzeugt, dass dasselbe Dinitroanisol aus reiner Dinitroanissäure beim Kochen mit Salpetersäure unter einfacher Abspaltung von Kohlensäure entsteht; das so erhaltene Dinitroanisol schmolz ebenfalls bei $86-87^\circ$ und gab mit Ammoniak dasselbe Produkt wie das erstere. Es ist dies für die weiter unten zu ziehenden Schlüsse von Wichtigkeit.

Von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak wird das Dinitroanisol weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen angegriffen. Dagegen wird es durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren mit Leichtigkeit in Dinitroanilin übergeführt. Ich habe gewöhnlich 3—4 Stunden auf $110-120^\circ$ erhitzt unter Anwendung von käuflicher Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,93), zweifle jedoch nicht daran, dass die Reaktion schon bei 100° stattfindet.