

Wir werden nun das Aeskuletin und das Paraäskuletin behufs Aufklärung ihre Constitution weiter verfolgen und hoffen auch den schönen Farbstoff untersuchen zu können, welchen Rochleder durch Einwirkung von Ammoniak auf das Paraäskuletin erhalten hat.

Berlin, Org. Lab. d. königl. techn. Hochschule.

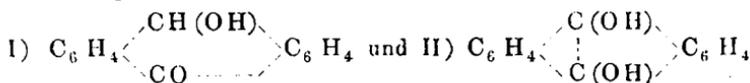
### 389. C. Liebermann: Reduktionsversuche am Anthrachinon.

(Eingegangen am 26. Juli, vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Das Reduktionsprodukt, welches aus Anthrachinon und Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht, ist von Gräbe und mir als Anthrahydrochinon bezeichnet und  $C_{14}H_{10}O_2$  als seine wahrscheinlichste Formel ermittelt worden. Ueber die wahre Constitution dieser Verbindung wurde weiter nichts festgestellt, da die Handhabung dieser Substanz ihrer grossen Unbeständigkeit wegen — sie geht an der Luft sehr schnell in Anthrachinon zurück — besondere Schwierigkeiten darbietet.

Gegenwärtig schien mir dieses Reduktionsprodukt wieder von einigem Interesse und ich habe deshalb, in Gemeinschaft mit Hr. stud. Spelsberg, Versuche angestellt, seine Constitution aufzuklären. Dies ist mir wenigstens für einige seiner Derivate gelungen.

Für ein 2 Wasserstoffatome mehr als Anthrachinon besitzendes Reduktionsprodukt des Letzteren liegen im Wesentlichen zwei Constitutionsmöglichkeiten vor, die durch die Formeln:



wiedergegeben werden; die letztere entspricht der früheren Auffassung der Verbindung als Anthrahydrochinon.

Ich suchte zuerst durch Acetylire zu Erkenntniss der Constitution zu gelangen, da die erstere Formel die Bildung einer Mono-, die letztere die einer Diacetylverbindung erwarten lässt. In der That erhält man auch beim Behandeln des trockenen, grüngelben Anthrahydrochinons mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium ein Acetylderivat, das sehr hübsch krystallisirt, dem Anthrachinon äusserlich sehr ähnlich sieht, aber bei weitem leichter als Letzteres in Benzol löslich ist und so von diesem getrennt werden kann. Es ist indessen sehr empfindlich und verändert sich beim Liegen und Trocknen theilweise zu Anthrachinon, so dass es von diesem nicht leicht frei erhalten werden kann. Die Analysen von Produkten verschiedener Darstellungen liessen es zweifelhaft, ob man es mit Mono- oder Di-

acetylderivaten zu thun hatte. Die erst erhaltenen Zahlen entsprachen der Diacetylverbindung.

|   | Gefunden |            | Berechnet $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$ |
|---|----------|------------|-----------------------------------|
| C | 74.14    | 73.24 pCt. | 73.47 pCt.                        |
| H | 4.75     | 4.79 -     | 4.76 -                            |

später wurden aber um mehr als 1 pCt. zu hohe Kohlenstoffzahlen gefunden. Bei einer auf das Sorgfältigste dargestellten Substanz, bei deren Krystallisation und Trocknen erhöhte Temperaturen ausgeschlossen waren, wurden Zahlen gefunden, welche dem Monoacetat entsprechen:

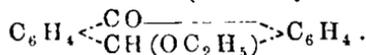
|  | Gefunden   | Berechnet $C_{14}H_9O(OC_2H_3O)$ |
|--|------------|----------------------------------|
|  | 76.54 pCt. | 76.15 pCt.                       |
|  | 4.59 -     | 4.76 -                           |

Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass beide Verbindungen existiren, die erstere aber namentlich sehr unbeständig ist und Acetyl verliert.

Zu sichereren Resultaten gelangte ich, indem ich die Aethylierung und Amylierung des Anthrahydrochinons versuchte.

Zu dem Zwecke wurde der durch Decantiren ausgewaschene, noch feuchte, gelbgrüne Niederschlag von Anthrahydrochinon in Selterwasserflaschen mit wässrigem Natron und überschüssigem Jodäthyl oder Jodamyl mehrere Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt. Das Ende der Reaction erkennt man leicht an dem Verschwinden der rothen Farbe, welche die ursprüngliche alkalische Lösung besitzt.

#### Aethyloxanthranol (Aethoxylanthon),



Da sich in der alkalischen Flüssigkeit des Flascheninhalts nach beendeter Reaction nichts mehr gelöst befindet, so wird der aus rückgebildetem Anthrachinon und dem neuen Körper bestehende Niederschlag aufs Filter gebracht, zunächst mit Wasser ausgewaschen und dann mit etwa 40° warmem Alkohol ausgezogen. Letzterer lässt alles Anthrachinon zurück, während das in Alkohol sehr lösliche Reaktionsprodukt in Lösung geht. Die alkoholische Lösung wird vorsichtig so lange mit Wasser in kleinen Antheilen versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Hat der Wasserzusatz zu schnell stattgefunden, so scheidet sich die Substanz als harziges, nur sehr schwierig erstarrendes Oel ab. Bei vorsichtigem Wasserzusatz fällt dagegen das neue Produkt nach einiger Zeit in langen, weissen Nadeln. Diese werden getrocknet und aus kochendem Ligroin (dem zur Erhöhung seines Lösungsvermögens kleine Mengen Benzol zugesetzt werden) umkrystallisirt. Die Substanz wird so in schönen, weissen

Nadeln und Säulchen erhalten, die sehr starkes Lichtbrechungsvermögen zeigen. Nach den von Hrn. Dr. Arzruni gütigst ausgeführten Messungen, die an einem anderen Orte ausführlicher mitgetheilt werden sollen, gehören sie dem rhombischen System an, mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.7411 : 1 : 0.4952.$$

Sie schmelzen bei  $106^{\circ}$  —  $107^{\circ}$  und sind beim raschen Erhitzen zum Theil unzersetzt destillirbar. Ihre alkoholische Lösung zeigt prächtige blaue Fluorescenz.

|   | Gefunden |       |            | Berechnet $C_{16}H_{14}O_2$ |
|---|----------|-------|------------|-----------------------------|
| C | 80.50    | 80.32 | 80.51 pCt. | 80.67 pCt.                  |
| H | 6.05     | 5.94  | 6.33 -     | 5.88 -                      |

In Alkali ist das Aethyloxanthranol unlöslich; mit Zinkstaub und Alkali unter Zusatz von etwas Alkohol gekocht geht es dagegen mit gelber Farbe in Lösung. Es bildet dabei ein neues Reduktionsprodukt, das durch Säure fällbar, aber sehr wenig haltbar ist, indem es mit Hülfe des Luftsauerstoffs wieder in Aethyloxanthranol übergeht. Diese Umwandlung tritt beim Schütteln der gelben, alkalischen Lösung mit Luft unter Abscheidung von Aethyloxanthranol sofort ein.

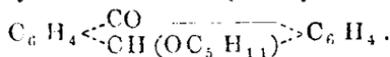
Das Aethyloxanthranol war einmal ölig gefällt worden und konnte auch nach mehrfachen Lösen und Wiederfällen nicht krystallisirt erhalten werden. Das Oel wurde deshalb destillirt, wobei es über  $360^{\circ}$  siedete und bei theilweiser Zersetzung ein krystallinisches Destillat lieferte. Aus demselben wurden beim Umkrystallisiren aus Eisessig lange, glänzende Nadeln gewonnen, welche die Eigenthümlichkeit zeigten, beim Auswaschen mit Eisessig ihren Glanz zu verlieren. Bei der Analyse ergaben sie Zahlen, welche zu der Formel  $C_{16}H_{12}O$  stimmen; sie waren also aus Aethyloxanthranol nach der Gleichung



entstanden.

|   | Gefunden   | Berechnet  |
|---|------------|------------|
| C | 87.65 pCt. | 87.27 pCt. |
| H | 5.18 -     | 5.45 -     |

Amyloxanthranol (Amoxylanthron),



In Folge der unerwarteten Zusammensetzung, welche sich für die Aethylverbindung ergeben hatte und um ein Analogon zu erhalten, in welchem der Eintritt eines oder zweier Kohlenwasserstoffreste in der procentischen Zusammensetzung schärfer als bei dem

Aethylderivate zum Ausdruck kommen musste, wurde das Anthrahydrochinon mit Alkali und Jodamyl, im Uebrigen aber wie vorher behandelt. Das Produkt lässt sich hier insofern leichter gewinnen, als die alkoholische Lösung dieser gleichfalls sehr löslichen Verbindung bei langsamen Wasserzusatz sofort krystallinisch erstarrt. Sie wird aus einem Gemisch von 1 Th. Benzol mit 9 Th. Ligroin umkrystallisirt und dabei in glänzenden, farblosen, bis hellhonigfarbenen Krystallen erhalten, welche Hr. Dr. Arzruni als monosymmetrisch erkannt hat:

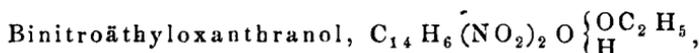
$$a : b : c = 1.5986 : 1 : 2$$

$$\beta = 77^{\circ} 30'.$$

Es schmilzt bei  $125^{\circ}$ .

|   | Gefunden |            | Berechnet  |
|---|----------|------------|------------|
| C | 81.08    | 81.64 pCt. | 81.43 pCt. |
| H | 7.23     | 7.15 -     | 7.14 -     |

Um weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung dieser Verbindungen zu erlangen, wurde die Darstellung von Substitutionsprodukten versucht.



entsteht, wenn man Aethylloxanthranol in Eisessig gelöst mit abgeblasener, rauchender Salpetersäure stehen lässt. Zuerst scheiden sich stets Nadeln von Anthrachinon aus, das durch Oxydation entsteht. Die Nitroverbindung krystallisirt in kleinen Nadeln.

|   | Gefunden  | Berechnet |
|---|-----------|-----------|
| N | 8.25 pCt. | 8.53 pCt. |

Brom wirkt, den Oxanthranolen direkt zugesetzt, verharzend. Fügt man ihrer Lösung in Eisessig Brom hinzu, so verschwindet dasselbe nur langsam. Nach 1—2 Tagen hatten sich harte, weisse Krystalle ausgeschieden, welche, nachdem sie fein gepulvert waren, aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Pulvern ist nöthig, da längeres Kochen mit Alkohol Zersetzung hervorbringt.

Beim Kochen mit Eisessig und Chromsäure findet Entweichen von Brom und Bromwasserstoffsäure statt, und es bildet sich Anthrachinon neben einer bromhaltigen, harzigen Substanz. Die Amylverbindung schmilzt bei  $119^{\circ}$  und zersetzt sich bei  $123^{\circ}$  unter Bromwasserstoffentwicklung, wobei sie in ein braunes Harz übergeht. Die Aethylverbindung verhält sich ebenso, wenn man sie etwas über ihren Schmelzpunkt, der bei  $123^{\circ}$  liegt, erhitzt.

Die Amylverbindung ergab bei der Analyse:

|    | Gefunden   | Berechnet $C_{19}H_{15}Br_2O$ |
|----|------------|-------------------------------|
| C  | 54.27 pCt. | 54.03 pCt.                    |
| H  | 4.59 -     | 4.27 -                        |
| Br | 38.07 -    | 38.07 -                       |

Die Aethylverbindung ergab:

|    | Gefunden |       |      | Berechnet $C_{16}H_{12}Br_2O$ |
|----|----------|-------|------|-------------------------------|
| C  | 51.76    | —     | pCt. | 50.51 pCt.                    |
| H  | 3.63     | —     | -    | 3.16 -                        |
| Br | 42.21    | 42.50 | -    | 42.11 -                       |

Die Kohlenstoffzahl ist etwas zu hoch gefunden, weil in Folge einer Unachtsamkeit bei der Analyse eine Spur Brom in die Absorptionsapparate gerieth.

Aethyl- und Amyloxanthranol liessen sich mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron nicht acetyliren.

Reduktion des Aethylox- und Amyloxanthranols.

Dieselbe wurde durch Kochen der Verbindungen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bewerkstelligt. Die Umwandlungsprodukte bleiben auch nach dem Erkalten ölig. Nachdem die Jodwasserstoffsäure durch Verdünnen mit Wasser und Auswaschen entfernt schien, wurden die Verbindungen vom rothen Phosphor durch Ausziehen mit Alkohol getrennt.

Nachdem aus diesen Auszügen der Alkohol verjagt war, blieb in beiden Fällen ein Oel zurück, welches sehr grosse Mengen Jodwasserstoffsäure absorbirt enthielt, von der es auf dem Wasserbade theilweise befreit werden konnte. Es wurde dann mehrmals mit Wasser und endlich mit Aether geschüttelt, welcher es leicht aufnahm und, nachdem er abgehoben und verdunstet worden war, als Oel zurückliess. Die Oele wurden destillirt, wobei sie noch einen letzten Rest Jodwasserstoffsäure abgaben und dann oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers als zähe, wasserklare Flüssigkeiten übergingen. Beide Verbindungen, fluorescirten sowohl als Oele, wie in ihren Lösungen stark blau, übrigens waren sie mit Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig in allen Verhältnissen mischbar.

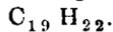
Derivat der Aethylverbindung Aethylantracenbihydür,



Die Substanz ist ein Kohlenwasserstoff, wie folgende Analyse zeigt, welche zur Formel  $C_{16}H_{16}$  stimmt:

|   | Gefunden   | Berechnet  |
|---|------------|------------|
| C | 92.53 pCt. | 92.30 pCt. |
| H | 7.59 -     | 7.70 -     |

Derivat der Amylverbindung Amylantracenbihydür,



Es ist ebenfalls ein Kohlenwasserstoff, seine Analyse stimmt zu der Formel  $C_{19}H_{22}$ :

|   | Gefunden   | Berechnet  |
|---|------------|------------|
| C | 90.92 pCt. | 91.20 pCt. |
| H | 8.77       | 8.80       |

Beim Durchleiten dieser Verbindungen durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes, glühendes Rohr lieferten sie Anthracen, bei anhaltender Oxydation mit rauchender Salpetersäure entstand Anthrachinon.

Die Constitution dieser Verbindungen ist wahrscheinlich  $C_{14}H_{10}$ .  $H.C_2H_5$  und  $C_{14}H_{10}.H.C_5H_{11}$ , wonach sie als Aethyl- resp. Amylanthracenbihydrür zu bezeichnen wären.

Ihre Zusammensetzung und die wenigen bisher untersuchten Reaktionen würden auch gestatten, die erstere Verbindung als Anthracentetra- und die letztere als Anthracenhexahydrür aufzufassen, welche 92.3 pCt. C und 7.7 pCt. H, und resp. 91.3 pCt. C und 8.7 pCt. H erfordern. Aber abgesehen davon, dass sich hier unter Bedingungen, unter denen Anthrachinon und Anthranol Anthracenbihydrür liefern, höhere und verschieden weit gehende Reduktionsstufen des Anthracens bilden würden, sind auch die bekannten Hydrüre des Anthracens feste, leicht krystallisirende und erst weit über Sommertemperatur schmelzende Kohlenwasserstoffe, die demnach mit den beschriebenen Substanzen keine Aehnlichkeit besitzen, so dass hier Isomerie vorliegen müsste. Die obigen Formeln werden sich übrigens leicht prüfen lassen, sobald neues Material zu Gebote steht; hierzu eignen sich besonders die Dampfdichte sowie einige Derivate, welche diese Verbindungen mit Salpetersäure liefern.

#### Verhalten der Oxanthranole gegen concentrirte Schwefelsäure.

Sowohl Aethyl- als Amyloxanthranol löst sich mit rothgelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auf, beim Erwärmen, wobei der Geruch nach schwefliger Säure auftritt, wird namentlich die Lösung des Amyloxanthranols schön kirschroth. Nach dem Erkalten fällt Alkohol aus der Lösung der bis jetzt allein untersuchten Amylverbindung gelbe Nadeln, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirbar sind, in dem sie sich mit prachtvoll grüner Fluorescenz lösen. Das Amylderivat schmilzt bei  $206^{\circ}$ .

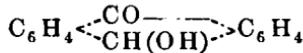
Bei der Analyse ergab es:

|   | Gefunden   | Berechnet $C_{19}H_{16}O$ |
|---|------------|---------------------------|
| C | 88.03 pCt. | 88.37 pCt.                |
| H | 5.83 -     | 5.43 -                    |

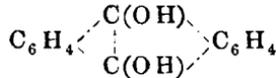
Es ist in concentrirter Schwefelsäure mit schön kirschrother Farbe und prächtiger zinnoberrother Fluorescenz löslich.

Von den beschriebenen Verbindungen sind das Aethyl- und das Amyloxanthranol leicht verständlich, wenn man die beiden, bei der

Reduktion mit Zinkstaub und Alkali zum Anthrachinon hinzugekommenen Wasserstoffatome an eins der Carbonyle tretend annimmt, in welcher so entstandenen Verbindung:

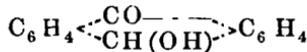


bei der Reaktion mit Natron und Jodäthyl oder -amyl der Hydroxylwasserstoff durch das Radical ersetzt wird. Der früher von Gräbe und mir supponirten Formel des Reduktionsproduktes

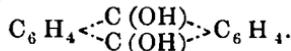


entspricht die Zusammensetzung und das Verhalten des Aethyl- und Amylderivats nicht; selbst wenn man nur eins dieser Hydroxylwasserstoffe durch Radical ersetzt annimmt, so müssten die so entstandenen Verbindungen noch ein freies Hydroxyl erkennen lassen. Dies ist aber nicht der Fall, sowohl weil Acetylverbindungen von Aethyl- und Amyloxanthranol nicht erhalten werden konnten, als gemäss der Wirkungsweise von Phosphorpentachlorid, sowie von Zinkstaub und Alkali auf die Aethyl- und Amylverbindungen.

Möglicherweise enthält indessen das sehr unbeständige, nicht alkylirte Reduktionsprodukt des Anthrachinons neben der Verbindung

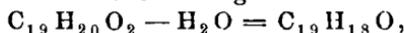


auch die Verbindung

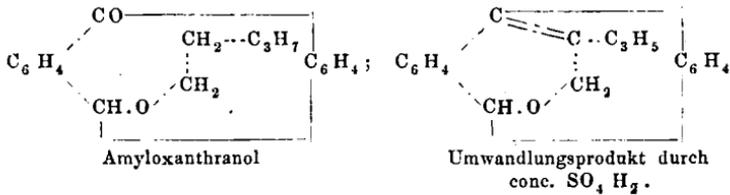


So würden sich die Resultate beim Acetyliren des Reduktionsprodukts erklären; für den Aethyl- und Amylirungsprocess würde aber die letztere Verbindung zu unbeständig sein.

Das Aethyl- und Amyloxanthranol und die abgeleiteten Verbindungen bilden eine ganz neue und eigenthümliche Gruppe von Anthracenabkömmlingen. Schon äusserlich fällt ihre hervorragende Löslichkeit selbst in Alkohol und Ligroin auf, die sonst der Anthracengruppe in keiner Weise eigen ist. Die abgeleiteten Verbindungen sind nur dann verständlich, wenn man sich erinnert, dass die Carbonyle des Anthrachinons die relative Stellung der Phtalsäurecarboxyle, die Orthostellung, einnehmen. In Folge dessen reagiren die an diese Kohlenstoffe angefügten Gruppen unter Wasseraustritt gegen einander. So erklärt sich die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Amyloxanthranol durch die Gleichung:

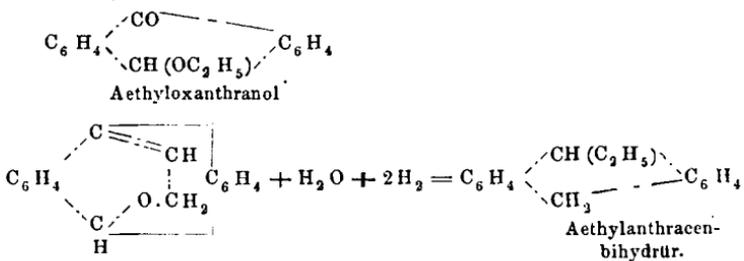


nachträglich werden noch 2 Wasserstoffatome abgespalten. Schematisch stellt sich der Vorgang so dar:



Nur in dieser Weise ist es ferner verständlich, wie sich bei der Reduktion von Aethyl- und Amyloxanthranol mit rauchender Jodwasserstoffsäure Kohlenwasserstoffe mit derselben Kohlenstoffatomzahl bilden können, obgleich im Ausgangsprodukte Aethyl oder Amyl an den Kohlenstoffkern durch Sauerstoff gebunden sind und mit der Fortnahme des Letzteren gleichfalls entfernt werden sollten.

Der Vorgang ist aber in Folge der Orthostellung wohl dieser: z. B. am Aethylloxanthranol:



In ähnlicher Weise erklären sich das Destillationsprodukt C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O des Aethylanthranols und die Bromverbindungen, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O und C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>O.

Im Zusammenhange soll auf diese Verbindungen erst eingegangen werden, wenn die Fortsetzung der Untersuchung einige noch fehlende Aufschlüsse geliefert haben wird. Schon jetzt lässt sich erkennen, dass diese Verbindungen die Kenntniss der Natur des Anthracens nach ähnlicher Richtung zu ergänzen berufen sind, wie es jüngst der von Baeyer ermittelte Zusammenhang der Phtaleine mit Gliedern der Anthrachinongruppe gethan hat.

Bei der Ausführung vorstehender Arbeit bin ich vielfach durch die Hrn. Dr. Landshoff und Spelsberg unterstützt worden, wofür ich denselben hiermit meinen besten Dank sage.

Berlin, organ. Laborat. der techn. Hochschule.