

nicht aus der Mittheilung des Herrn v. Perger¹⁾ ersehen hätte, dass auch von anderer Seite an der Reduktion des Anthrachinons und seiner Derivate gearbeitet wird und ich mir das Recht zu dieser sehr umfangreichen und daher noch längere Zeit beanspruchenden Arbeit wahren möchte.

95. C. Liebermann und L. Landshoff: Ueber die Abkömmlinge des Aethyl- Amyl- und Methyloxanthranols.

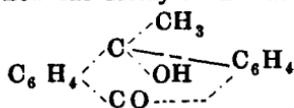
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Um mit reichlicherem Material arbeiten zu können, haben wir uns zunächst bemüht, die Darstellungsmethode der Alkyloxanthranole zu vereinfachen. Im Allgemeinen fanden wir, dass sich die billigeren Bromalkyle an Stelle der Jodalkyle anwenden lassen. Bei der Darstellung des Methy-, Aethyl- und Butyloxanthranols empfiehlt sich im Uebrigen die Beibehaltung des früher angegebenen Verfahrens des Arbeitens in Selterflaschen, welche zwar etwas umständlich ist, aber sehr gute Ausbeute liefert. Beim Amyloxanthronol kommt man am schnellsten dadurch zum Ziel, dass man in einem geräumigen Kolben 120 g mit Alkohol schwach durchfeuchtetes Antrachinon mit 180 g Stangenkali, 250 g Zinkstaub, 5 L Wasser und 100 g Amylbromid etwa 12 Stunden lang am aufsteigenden Kühler kocht. Die Flüssigkeit bleibt hierbei meist noch stark roth gefärbt. Ohne dies weiter zu beachten, kocht man das überschüssige Bromamyl weg, entfärbt die Flüssigkeit durch Schütteln mit Luft, filtrirt und erschöpft den Niederschlag mit möglichst wenig lauem Alkohol. Es geht so alles gebildete Amyloxanthranol, etwa 60 pCt. vom Gewicht des angewandten Anthrachinons, in Lösung. Der Rest des Anthrachinons bleibt unangegriffen mit dem Zinkstaub zurück und kann entweder sogleich zu einer neuen Operation dienen, oder leicht wieder auf Anthrachinon verarbeitet werden. Die concentrirte alkoholische Lösung des Amyloxanthranols wird durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt, das zuerst meist ölig sich abscheidende Amyloxanthranol erstarrt bald. Nach dem Absaugen und Trocknen löst man es in wenig Benzol, versetzt mit Petroleumäther und lässt krystallisiren. Man kann so in einigen Tagen leicht mehrere 100 g Amyloxanthronol²⁾ darstellen. Dieselbe Reinigung empfiehlt sich auch für das Aethylloxanthranol.

¹⁾ Journal pr. Ch. N. F. 23, 137.

²⁾ In den Angaben über die Krystallform dieser Verbindung (diese Berichte XIII, 1599) befindet sich ein Druckfehler. Es muss daselbst, Zeile 10 v. o. heissen; a : b : c = 1.5985 : 1 : ? statt a : b : c = 1.5986 : 1 : 2.

Setzt man zu der möglichst gesättigten, kalten Benzollösung das 3—4 fache Volum Petroleumäther, so scheidet sich das Aethyloxanthranol in prachtvollen, stark glänzenden Nadeln aus. Von den Alkyloxanthranolen haben wir neu das Methyloxanthranol



dargestellt¹⁾. Dasselbe bildet sich weit schwieriger als die übrigen und die Ausbeuten sind stets unbefriedigend. Da es schwerer als die übrigen Homologen löslich ist, so muss man zu seiner Isolirung die Reaktionsmasse mit heissem Alkohol ausziehen, wodurch gleichzeitig ein Theil des unveränderten Antrachinons mit in Lösung geht. Beide Verbindungen krystallisiren dann gemeinsam aus, man kann die gelblichen Anthrachinonnadeln leicht zwischen den farblosen Platten des Methyloxanthranols erkennen. Zur Trennung wurde das Gemisch der festen Verbindungen von Neuem so lange mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge gekocht als noch etwas mit rother Farbe in Lösung geht. Den Rückstand an nun anthrachinonfreier Verbindung krystallisirt man am besten aus Benzol um. Das Methyloxanthranol schmilzt bei 187°. Seine Lösungen zeigen prächtige Fluorescenz.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ O ₂
C	80.38	80.06	80.36 pCt.
H	5.65	5.53	5.36 -

Auch bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor verhält sich die Methylverbindung von den übrigen verschieden. Ein öliger Kohlenwasserstoff wird nicht gebildet, vielmehr erstarrt die in der Hitze flüssig gewordene Substanz zu hübschen Blättern, welche bei 108° schmelzen. Sie erweisen sich allen ihren Eigenschaften nach als Anthracenbihydrür. Als solches wurden sie weiter festgestellt, sowohl durch Ueberführung in das charakteristische Hydroanthracennitrit als durch Umwandlung mittelst Brom in Schwefelkohlenstoff in Bibromanthracen, welches die bekannten Eigenschaften zeigt, und auch durch die Analyse als solches identificirt wurde.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₈ Br ₂
Br	48.42	47.62 pCt.

Das Methyloxanthranol spaltet also abweichend von den anderen Alkyloxanthranolen bei Behandlung mit Jodwasserstoff Methyl ab; leider hatte man, da dieser Verlauf der Reaktion nicht vorausgesehen worden war, versäumt, durch genügende Kühlung das bei der Ab-

¹⁾ Das Butyloxanthranol und seine Abkömmlinge sind in der folgenden Abhandlung besonders beschrieben.

spaltung zweifellos sich bildende Jodmethyl zu condensiren. Auch gegen Phosphorsuperchlorid reagirt Methyloxanthranol nicht, abweichend von den übrigen Alkyloxanthranolen. Es bleibt daher zweifelhaft, ob nicht etwa die Methylverbindung in ihrer neueren Constitution von den übrigen verschieden ist.

Alkylanthrabihydrüre.

Von den übrigen Alkyloxanthranolen wurden die Alkylanthrahydrüre mit grosser Leichtigkeit nach dem früher (l. c.) angegebenen Verfahren erhalten. Zur Darstellung bedarf es der früher angewendeten rauchenden Jodwasserstoffsäure nicht; vielmehr genügt solche von 1.27 specifischem Gewicht, mit welcher grössere Mengen Alkyloxanthranols nach dem Anwärmen heftig reagiren. Die Ausbeuten sind quantitativ. Das spec. Gewicht stellten wir für Aethylanthrabihydrür zu 1.049, für Amylanthrabihydrür zu 1.031 bei 18° fest.

Bei der Siedepunktsbestimmung ergab sich, dass die Siedepunkte nicht, wie früher angegeben, oberhalb, sondern in der Nähe des Quecksilbersiedepunkts liegen. Das Amylanthrabihydrür siedet gegen 350°, das Aethylanthrabihydrür schon bei 320° (corrig.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck findet aber Zersetzung statt, die unter Entwicklung brennbarer Dämpfe und Rückbildung von Anthracen erfolgt. Am beträchtlichsten wird die Zersetzung, wenn der flüssige Kohlenwasserstoff von der Darstellung her noch etwas Jod und Jodwasserstoff enthält, die er hartnäckigst zurückhält. Dann erstarrt oft das ganze Destillat von ausgeschiedenem Anthracen. Man destillirt daher diese Kohlenwasserstoffe im luftverdünnten Raum; unter 570 mm Druck siedet das Amylanthrabihydrür constant und unzersetzt bei 291—292°. Eine Zeit lang war es uns sehr wünschenswerth, die Molekulargrösse dieser Kohlenwasserstoffe durch die Dampfdichte festzustellen, um den nach der Analyse bleibenden Zweifel zu beseitigen, dass sie besondere Tetra- und Hexaanthracenhydrüre seien, welche mit Aethyl- resp. Amylanthrahydrür gleiche Zusammensetzung haben. Aber alle unsere Versuche mit den verschiedensten Dampfdichtemethoden, u. a. auch mit der jüngst von Hofmann angegebenen im evacuirten Rohr und Quecksilberdampf scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit dieser Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur. Wir nahmen daher zu einer andern Atomgewichtsbestimmung unsere Zuflucht, indem wir die Menge Anthrachinon feststellten, welche diese Verbindungen bei der Oxydation mit Chromsäure unter Anwendung der Vorschrift von Luck geben. Leider erweist sich diese Methode für die Anthracenderivate nicht ganz genau oder erfordert jedenfalls eine höhere Korrektion, als die von Luck für den Fall angenommene, dass nur Beimischungen des Anthracens fortzuoxydiren sind. Immer-

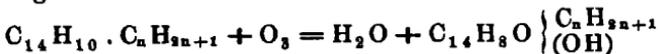
hin sind die gleichmässig um einige Procent zu niedrig¹⁾ gefundenen Wertbe charakteristisch genug, um die Frage, ob die Kohlenwasserstoffe Hydrüre des Anthracens oder der Homologen sind in letzterem Sinne zu entscheiden. So ergaben

	Berechnet		Gefunden
		pCt. Anthracen	
Aethylanthrabihydrür	80.3	80.4	85.5 pCt.
Butyl	70.4	—	75.4 -
Amyl	66.1	66.3	71.2 -

während die hier möglicher Weise in Betracht kommenden Anthracentetra- und Hexahydrüre 97.9 und 96.7 pCt. Anthracen verlangen würden. Um die Fehlerquelle als in der Methode selbst liegend zu constatiren, haben wir gelegentlich auch absolut reines Aethyloxanthranol in derselben Weise oxydirt.

	Gefunden	Berechnet
		pCt. Anthracen
Aethyloxanthranol	70.0	74.7 pCt.

Seitdem sind aber diese Versuche, zu neuen Beweisen für die Formeln unserer Kohlenwasserstoffe zu gelangen, dadurch weniger dringlich geworden, dass es uns gelang, die direkte Ueberführung der Alkyanthrabihydrüre in die Alkyloxanthranole zu bewerkstelligen, wodurch jede andere als die schon früher angenommene Auffassung unserer Kohlenwasserstoffe ausgeschlossen ist. Das für die letztere Umwandlung einzuschlagende Verfahren ist schon in der vorigen Abhandlung angedeutet. Man löst die Kohlenwasserstoffe in etwa ihrem sechsfachen Volumen Eisessig auf und fügt dieser Lösung unter Abkühlen eine concentrirte, wässerige Lösung von Chromsäure sogleich in solchem Ueberschusse, dass die Lösung braungelb bleibt, hinzu; nach 4—6 Stunden scheiden sich auf Wasserzusatz entweder direkt Krystalle oder ein alsbald krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches das gesuchte Alkyloxanthranol ist. Man wäscht die Verbindung sorgfältig aus, trocknet sie auf Porzellan, löst in wenig kaltem Benzol, wobei Spuren Anthrachinon zurückbleiben, und versetzt behufs der Krystallisation mit Petroleumäther. Aus Aethyl-, Butyl und Amylanthrabihydrür werden so Aethyl-, Butyl- und Amyloxanthranol sofort in vollkommen reinem Zustande und fast quantitativ nach der allgemeinen Gleichung



¹⁾ Nach unsern neueren Erfahrungen lässt sich dieser Verlust durch längeres Kochen mit dem Chromsäuregemisch beträchtlich vermindern. Anderenfalls bleibt etwas Alkyloxanthranol unoxydirt, das seiner leichten Löslichkeit wegen nicht zur Wägung kommt.

erhalten. Wir übergehen hier die zur Identificirung der Verbindungen angestellten Versuche und führen nur die Analyse des so aus Amylanthracenbihydrür erhaltenen Amyloxanthranols an:

	Gefunden	Berechnet
C	81.26	81.43 pCt.
H	7.02	7.14 -

Alkyloxanthranolchloride.

Gegen Phosphorsuperchlorid verhalten sich die Oxanthranole sehr charakteristisch. Schüttelt man eins der gepulverten Alkyloxanthranole^e im Kölbchen mit Phosphorsuperchlorid, so wird die Mischung nach einigen Augenblicken weich, dann beginnt plötzlich von einer Stelle aus ein Schmelzen der Masse, das sich bald mit ziemlicher Heftigkeit, indem das gebildete Phosphoroxchlorid ins Sieden geräth, durch die ganze Masse fortpflanzt. Wenn man dafür sorgt, dass das Kölbchen nicht allzu rasch abkühlt, vollendet sich die Reaktion von selbst. Das Resultat ist eine Flüssigkeit und ungelöstes Phosphorsuperchlorid, falls von diesem mehr als ein Molekül angewendet wurde. Controllversuche zeigten, dass sich genau gleiche Moleküle Aethyl-oxanthranol und PCl_5 umsetzen nach der Gleichung:



und analog verhalten sich auch die andern Alkyloxanthranole.

Aethyloxanthranolchlorid $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}$.

Zur Gewinnung der Verbindung verdünnt man die flüssige Masse mit ihrem 3—4fachen Petroleumäther und filtrirt schnell durch ein Faltenfilter. Die Substanz krystallisirt alsbald und nach theilweisem Verdunsten des Petroleumäthers aus. Man presst sie ab und krystallisirt sie durch Lösen in kaltem Petroläther und Verdunsten von Neuem um. Die ganze Verarbeitung muss rasch geschehen, da sich die Krystalle feucht leicht grünlich färben. Sie zeigen hübsch rhombisch ausgebildete, wasserklare Formen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88—89°. Beim Ueberschmelzen entwickeln sie Salzsäure.

	Gefunden	Berechnet
		$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}$
Cl	14.50	13.84 pCt.

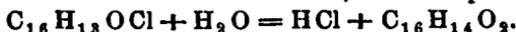
Amyloxanthranolchlorid $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClO}$.

Ganz in derselben Weise dargestellt; soeint nur etwas löslicher zu sein als die vorige Verbindung; im übrigen gleicht es derselben sehr; sein Schmelzpunkt liegt bei 85°; es krystallisirt in klaren, scheinbar rhombischen Formen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	75.65	— 76.38 pCt.
H	6.67	— 6.37 -
Cl	—	12.44 11.89 -

Das entsprechende Butylderivat ist weiter unten beschrieben.

Diese Chloride sind dadurch sehr bemerkenswerth, dass in ihnen das Chlor sehr leicht beweglich ist. Von kaltem Wasser werden sie zwar nicht sogleich zersetzt, kochendes Wasser aber nimmt aus ihnen bald das gesammte Chlor heraus (siehe diesen Versuch unter Butyloxanthranolchlorid). Aehnlich verhält sich der Alkohol. Deshalb muss man bei der Reinigung dieser Verbindungen diese Lösungsmittel ausschliessen, da die Reaktion gegen das im Rohprodukt gleichzeitig enthaltene POCl_3 zur theilweisen Zerstörung der Verbindung genügt. Kocht man die Chlorverbindungen mit Wasser, so zerlegen sie sich rückwärts in Salzsäure und Oxanthranole, zum Beispiel



Wenn man den Alkyloxanthranolen die allgemeine Formel

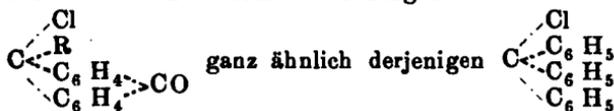


beilegt, so ist das Chlorid wohl durch die Formel



auszudrücken.

Die auffallende Leichtbeweglichkeit des Chloratoms findet bei der angenommenen Constitution ihr Analogon in derjenigen des Chlorids des Triphenylmethans. In der That erscheint die Gruppe, an welcher sich das Chloratom in unserer Verbindung befindet



des Triphenylmethanchlorids.

Diese Leichtbeweglichkeit des Chloratoms stellt eine grosse Anzahl neuer und eigenartiger Derivate des Anthracens in Aussicht, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

In gleicher Weise müssen wir die Besprechung der Einwirkung der Alkyloxanthranole auf alkoholisches Kali, Natriumamalgam, Chloracetyl und anderen Reagentien gegen die sie sich zum Theil dem Phenylloxanthranol ähnlich zu verhalten scheinen, bis zum endgültigen Abschluss unserer einschlägigen Versuche verschieben.

Hier mögen nur noch einige ergänzende Bemerkungen über das eigenthümliche Einwirkungsprodukt Platz finden, welches nach der früheren Mittheilung des Einen von uns das Amyloxanthranol mit concentrirter Schwefelsäure liefert. Durch einen Schreibfehler ist dort als die Formel der Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ angegeben, während die

unter dieser Formel als berechnet angeführten Zahlen der richtigen Formel $C_{19}H_{14}O$ der Verbindung angehören. Um jeden Zweifel zu heben, haben wir die Verbindung nochmals analysirt, und dieselben Zahlen wie früher erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$
C	87.91	88.37 pCt.
H	5.59	5.43 -

Um der Constitution dieser eigenthümlichen Substanz näher zu kommen, haben wir dieselbe mit Chromsäure in Eisessig oxydirt. Hierbei wurde eine in gelben Flocken fällbare Substanz erhalten, die sich nur zum geringen Theil in kaltem Ammoniak löst. Der die Hauptmasse bildende Rückstand war eine aus Alkohol krystallisirende, bei 157° schmelzende Substanz, die beim Kochen mit Natron langsam mit bräunlicher Farbe in Lösung geht, bisher aber noch nicht genauer untersucht werden konnte. Die in Ammoniak lösliche Substanz erwies sich als Anthrachinoncarbonsäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8O_4$
C	71.19	71.42 pCt.
H	3.49	3.18 -

Ihr Baryumsalz bildet in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln und scheint mit dem von dem Einen von uns und von Rath beschriebenen identisch zu sein.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_7O_4)_2Ba$
Ba	20.44	21.43 pCt.

Dieser Befund zeigt, dass nach der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Amyloxanthranol das an der Mittelkohlenstoffgruppe befindliche Amyl in einen der Benzolkerne des Anthracens eingreift, und also höchst wahrscheinlich eine neue ringförmige Bindung durch die Amylgruppe bildet.

Hiernach glaubten wir der Erforschung der Verbindung $C_{19}H_{14}O$ auf dem Wege näher kommen zu können, dass wir das letzte noch übrige Sauerstoffatom zu entfernen versuchten. Dies gelang auch, indem wir diese Substanz einen Tag lang am aufsteigenden Kühler mit rothem Phosphor in Eisessig kochten, der zuvor mit Jodwasserstoffsäuregas bis zum schwachen Rauchen an der Luft gesättigt war. Die grösste Menge des Eisessigs wurde hierauf abdestillirt. Die in der Hitze geschmolzene, aus Phosphor und dem Kohlenwasserstoff bestehende Masse wurde in der Kälte fest. Nachdem sie mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde sie mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Schliesslich wird die Substanz in fast farblosen Nadeln erhalten,

¹⁾ Diese Berichte VII, 1208.

²⁾ Liebig's Ann. 202, 60.

welche in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 92° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich in der Kälte fast nicht, in der Hitze unter Rothfärbung.

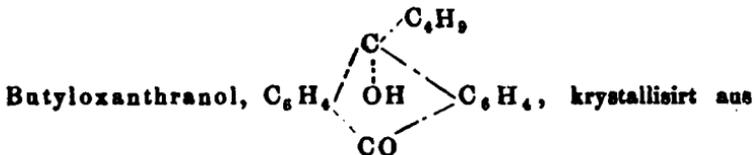
	Gefunden		Berechnet für C ₁₈ H ₁₈
C	92.44	92.05	92.68 pCt.
H	7.48	7.60	7.32 -

Diese Verbindung hat nicht allein im Schmelzpunkt sondern auch in andern Eigenschaften manche Aehnlichkeit mit dem Triphenylmethan, von dem sie in anderen abweicht. Mit ihrer Darstellung sowie mit der weiteren Untersuchung des Gegenstandes im grösseren Maasstabe sind wir eben beschäftigt.

96. C. Liebermann und Walder: Ueber das Butyloxanthranol und seine Derivate.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Verbindungen der Isobutylreihe entsprechen denen der Aethylreihe in der vollkommensten Weise. Sie krystallisiren vorzüglich und haben nicht die Neigung der Aethyl- und Amylreihe, bisweilen längere Zeit in öligem Zustand zu verharren. Das bezüglich der Darstellung und Reinigung bei den Aethylderivaten Erwähnte gilt auch hier und braucht daher hier nicht wiederholt zu werden.



Alkohol in derben Prismen, aus Benzol-Petroläther in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet-
C	80.43	80.75	81.20 pCt.
H	6.99	6.69	6.79 -



flüssiges klares Oel von auffallender Fluorescenz und den Löslichkeitsverhältnissen der Aethyl- und Amylverbindungen.