

Wolle und Seide werden nur unschön lachsfarben, Beizen nicht angefärbt.

Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung des Dinitrooxyanthrachinons entsteht dasselbe Reduktionsprodukt. Ebenso kann Zinn und Salzsäure zur Reduktion verwendet werden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

98. C. Liebermann und L. Landshoff: Ueber das Verhalten des Anthracenbihydrürs und des Aethylantrabihydrürs gegen Salpetersäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Die eigenthümlichen neuen Verbindungsformen, welche von Lindemann und dem Einen von uns bei der Einwirkung von nitrosen Dämpfen auf Anthracen kürzlich¹⁾ aufgefunden wurden, legten den Wunsch nahe, die nächsten Verwandten des Anthracens, namentlich das Anthracenbihydrür und seine zahlreichen, jetzt zugänglich gewordenen Homologen²⁾ in gleicher Richtung zu untersuchen. Wir haben jetzt vom Anthracenbihydrür und vom Aethylantracenbihydrür aus einige Fortschritte in der gewünschten Richtung gemacht, während andere Homologe, wie Methyl-, Butyl- und Amylantrabihydrür zwar auch reagirten, aber vorläufig keine für die weitere Untersuchung werthbare Produkte lieferten.

Die Einwirkungen geschahen bei den genannten Verbindungen diesmal nicht mittelst in die eisessigsäure Lösung geleiteter nitroser Dämpfe, sondern auf einfachere Weise durch Zusammenbringen der Kohlenwasserstoffe mit Eisessig und Salpetersäure.

Anthracenbihydrür und Salpetersäure.

Je 20 g Anthracenbihydrür³⁾ wurden in 60 g Eisessig kochend gelöst, und diese Lösung, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, behufs möglichst feiner Vertheilung des sich ausscheidenden Bihydrürs unter heftigem Umschütteln schnell erkaltet. Zu der durch kaltes Wasser kühl gehaltenen Mischung wurden dann allmählich 20 g farbloser starker Salpetersäure (1.4), mit 20 g Eisessig verdünnt, hinzugegeben. Die Reaktion geht so ohne heftigere Einwirkung vor sich, die Masse wird zuerst dünnflüssiger, nach beendetem Zusatz der

¹⁾ Diese Berichte 1880, S. 1584 ff.

²⁾ Siehe Liebermann, diese Berichte 1880, S. 1596 ff.

³⁾ Aus Anthrachinon und Jodwasserstoffäure nach Berichte 1876, 1201, dargestellt.

Salpetersäure ist fast der ganze Niederschlag in Lösung gegangen. Nachdem der Kolben noch 5—6 Stunden in kaltem Wasser gestanden, lässt man die Reaktion sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst vollenden. Nach 24 Stunden ist die grösste Menge der neuen Verbindung in farblosen Kryställchen ausgeschieden. Geringere Ausscheidungen erfolgen auch noch nach Tagen. Da die späteren Anschüsse eine andere Verbindung enthalten, wird nach 1—2 Tagen über einer Glaskugel abfiltrirt, der salpetersäurehaltige durch etwas reinen Eisessig, dieser durch wenig Alkohol verdrängt, und die Masse auf Thonplatten schnell zur Trockene gebracht.

Hydroanthracennitrit.

Zur Trennung der neuen Verbindung von etwas gleichzeitig gebildetem Anthrachinon benutzt man ihre leichte Löslichkeit in kaltem oder lauem Benzol. Für letzteres darf man die Temperatur von 40° nicht überschreiten, und ferner muss schnell gearbeitet werden, da die Verbindung sich bei wenig höherer Temperatur unter Entwicklung rother Dämpfe zu zersetzen beginnt. Auch muss bei der Lösung ein zu grosser Ueberschuss an Benzol vermieden werden; um dies zu erreichen, ist die trockene Verbindung vor dem Lösen auf's Feinste zu pulvern. Da beim Verdunsten der Benzollösung sich leicht gelbe, schmierige Produkte bilden, ist es zweckmässiger, die neue Substanz aus der Benzollösung durch allmählichen Zusatz von 3—4 Theilen Petroleumäther zu fällen, wobei sie in kleinen, rosettenartig gruppirten, wasserklaren Kryställchen erhalten wird. Trocken lassen sie sich unverändert aufbewahren; beim Erwärmen schmelzen sie nach vorherigem Weichwerden bei 125° unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyd. Wegen dieses Verhaltens muss die Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs mit grosser Vorsicht geschehen, widrigenfalls unzerlegtes Stickoxyd aus dem Verbrennungsrohr entweicht. Bei der Bestimmung des Stickstoffs erweist sich das auch im Uebrigen vortreffliche von H. Schiff¹⁾ beschriebene Eudiometer sehr brauchbar, da es die leichte Möglichkeit gewährt, in dem Stickstoff nachträglich einen Gehalt an Stickoxyd festzustellen, indem man über die Hahnmündung ein leeres Reagensglas schiebt und etwas des Gases hineinlässt, und auf Rothfärbung des Letzteren prüft.

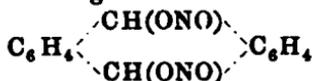
Die Analyse der Substanz ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O_4$

	Gefunden	Berechnet
C	62.34	62.22 pCt.
H	4.09	3.70 -
N	9.90	10.37 -

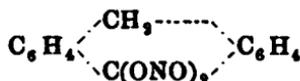
¹⁾ Diese Berichte 1880, S. 885

Diese Verbindung ist also mit dem früher beschriebenen, von dem Einen von uns und Lindemann durch Einleiten nitroser Dämpfe in Anthracen erhaltenen Untersalpetersäureanthracen gleich zusammengesetzt. Dass sie mit dem letzteren nur isomer ist, zeigen sofort die äusseren Eigenschaften, da das Untersalpetersäureanthracen erst bei 194° schmilzt und selbst in kochendem Benzol ungemein schwer löslich ist. Am besten unterscheidet man beide Verbindungen in ihrem Verhalten gegen heisse, verdünnte Natronlauge; während Untersalpetersäureanthracen sich dabei, ohne in Lösung zu gehen, citronengelb färbt, wird die neue Verbindung grossentheils in eine intensiv rothgelbe Lösung verwandelt.

Die leichte Abspaltung von Stickoxyd oder von salpetriger Säure, welche die neue Verbindung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigt, macht es wahrscheinlich, dass auch in ihr wie im Salpetersäureanthracen die Reste der Salpetersäure ganz oder theilweise mittelst des Sauerstoffs an das Anthracen gebunden sind. Der Unterschied beider Verbindungen dürfte darauf zurückzuführen sein, dass, während im Untersalpetersäureanthracen die Nitrogruppen in Folge der Bildung der Verbindung durch Addition sich an den beiden Mittelkohlenstoffen des Anthracens befinden, sie in der neuen durch H₂-Ersatz aus dem Anthracenbhydrür entstandenen, isomeren Verbindung beide an demselben Kohlenstoffatom stehen, wie folgende Formulirung andeutet:

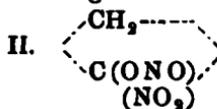
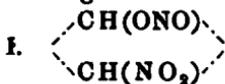


I. Untersalpetersäureanthracen



II. Hydroanthracennitrit

wobei indessen die eine Nitrogruppe auch ebenso gut durch Stickstoff gebunden angenommen werden kann oder bezüglich der Mittelgruppe



Es lässt sich nämlich, wie für die früher mit Lindemann, so für alle in dieser Abhandlung beschriebenen, stickstoffhaltigen Derivate zeigen, dass die Stickstoff- und Sauerstoffatome sich nur an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens befinden, da alle diese Substanzen bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Anthrachinon liefern.

Im Vergleich mit den von Tönnies¹⁾ an ungesättigten Verbindungen, wie Furfurbutylen, Phenylbutylen, Anethol u. A. beobachteten Anlagerungen von nascirender salpetriger Säure zeigen sich, wie aus früher Mitgetheiltem und aus Obigem folgt, beim Anthracen

¹⁾ Diese Berichte XI, 1511 und XIII, 1845.

zwar Aehnlichkeiten, aber keine vollkommene Uebereinstimmungen. Diese scheinen auch um so weniger zu erwarten, als auch hier je nach der Leitung des Processes und der Natur der Substanz mehr oder weniger Salpetersäuremoleküle mit einem Molekül Substanz in Wechselwirkung treten (s. weiter unten „Aethylanthrabihydrür und Salpetersäure“).

Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigt das Hydroanthracennitrit gegen wässriges Alkali. In der Kälte wird es davon nur wenig angegriffen, beim Kochen aber mit tief gelbrother Farbe grossentheils gelöst. Hierbei entsteht immer gleichzeitig eine geringe, etwa $\frac{1}{4}$ vom Gewichte der angewandten Substanz betragende Menge eines zweiten, in Alkali unlöslichen, gelben Zersetzungsprodukts.

Von der ähnlichen Zersetzungserscheinung des Salpetersäureanthracens ist die vorbeschriebene durch die tiefe und rotgelbe Färbung der Lösung, sowie die geringere Menge des unlöslichen Rückstandes äusserlich leicht zu unterscheiden.

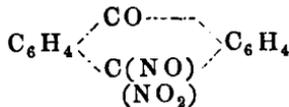
Nitronitrosoanthron.

Die aus dieser Zersetzung hervorgehende, in Alkali unlösliche Substanz ist sehr leicht rein zu erhalten, da sie sehr beständig ist und aus kochendem Eisessig beim Erkalten in langen, goldgelben Nadeln krystallisirt. Aeusserlich gleicht sie ganz dem früher beschriebenen Nitrosoanthron, sie schmilzt aber über 100° höher als dieses, bei 263° . Die Analyse zeigte, dass sie auch eine andere Zusammensetzung hat:

	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_8N_2O_4$
C	62.80	62.64	—	—	62.69 pCt.
H	3.89	3.70	—	—	2.98 -
N	—	—	10.68	10.43	10.37 -

Der etwas zu hoch gefundene Wasserstoff würde vielleicht für die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$ sprechen, wenn nicht bei Annahme derselben der Kohlenstoff um fast $\frac{1}{2}$ pCt. zu hoch gefunden erscheine.

Nach der angenommenen Zusammensetzung ist die Verbindung ein Nitroprodukt des ihr so ähnlichen Nitrosoanthrons etwa von der Constitution



Die Beständigkeit der Verbindung macht es wahrscheinlich, dass die Nitronitrosogruppe mittelst des Stickstoffs befestigt sei. Das Resultat der Oxydation und der Reduktion, durch welche die stickstoffhaltigen Gruppen entfernt werden, lässt annehmen, dass nur die mittlere Kohlenstoffgruppe des Anthracens angegriffen ist, da in den Benzolkernen des Anthracens befindliche Nitrogruppen sich nach den

vorliegenden Erfahrungen wie in das Benzol selbst eingeführt verhalten. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert Antrachinon. Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig findet nach dem Anwärmen eine von heftiger Selbsterwärmung begleitete Reaktion statt, bei der auch etwas Stickoxyd entweicht. Die Hauptmenge des Stickstoffs verwandelt sich in Ammoniak. Das erhaltene Filtrat erstarrt zu langen, farblosen Nadeln, die vielleicht eine Zinndoppelverbindung darstellen. Bei Zusatz von Wasser werden sie gelb, während Zinnchlorür in Lösung geht. Die auch nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure nicht ganz zinnfreie Verbindung enthält keinen Stickstoff mehr. In Alkali löst sie sich grösstentheils mit gelbrother Farbe auf, die sehr empfindlich gegen Luft ist; beim Schütteln mit Luft wird sie zuerst gelb- und dann weiter, unter Abscheidung eines farblosen Niederschlags immer mehr entfärbt. Diese Erscheinung erklärt sich leicht, indem beim Umkrystallisiren aus Eisessig die erst anschliessenden Krystalle aus Anthrachinon, die später in platteren Nadeln auftretenden aus Anthranol bestehen, dessen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Fluorescenz der alkoholischen Lösung, gelbe Lösung in Alkali) leicht nachgewiesen werden konnte. Offenbar treten bei der Reduktion für die Nitro-nitrosogruppe zwei Wasserstoffatome ein, wonach sich die Mittelgruppe



umlegt.

Nitrosooxanthranol.

Die aus der Zersetzung des Hydroanthracennitrits hervorgehende, in Alkali lösliche Substanz wird aus der alkalischen Lösung durch Säure in rothgelben Flocken gefällt. Während sie in alkalischer Lösung recht beständig ist, erweist sie sich als freie Säure sehr unbeständig. Bei unvorsichtiger Fällung entwickeln sich salpetrige Dämpfe. Man muss daher die Fällung mit verdünnten Flüssigkeiten und unter sorgfältigster Kühlung vornehmen. Schon beim Abfiltriren wird die Substanz heller und nach dem Trocknen ist sie nicht mehr vollständig in Alkali löslich. Diese Eigenschaften theilt sie mit dem Anthranol. Die Darstellung der Substanz für die Analyse muss in möglichster Kürze beendet sein. Die auf dem Filter mit luftfreiem Wasser ausgewaschene Substanz wurde zu dem Zwecke auf verglühtem Porzellan schnell abgesaugt und über Nacht in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$
C	70.94	— —	70.29 pCt.
H	4.08	— —	3.77 -
N	—	5.14 5.28	5.86 -

	Gefunden	Berechnet
C	59.26	59.15 pCt
H	3.59	2.82 -
N	9.90	9.86 -

Aethylanthrabihydrür und Salpetersäure.

1 Theil Kohlenwasserstoff wurde im dreifachen Volumen Eisessig gelöst und unter Abkühlen mit 1 Theil farbloser Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht allmählig versetzt. Alsbald schieden sich gelbliche Krystalle aus, deren Menge sich bis zum nächsten Tage zu dicken Krusten vermehrt, welche dem Boden des Gefässes aufsitzen. Ihre Menge beträgt etwa $\frac{2}{3}$ des angewandten Kohlenwasserstoffs. Sie werden über Asbest abgesaugt und, da sie ziemlich löslich sind, vorsichtig mit wenig Eisessig, dann mit etwas Alkohol ausgewaschen. Sie werden dabei vollständig weiss, aber gleichzeitig matt. Nachdem sie abgepresst sind, werden sie in wenig kaltem Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt.

Die Verbindung mag vorläufig bezeichnet werden als: Aethylanthrahydrürnitrit $C_{14}H_8(C_2H_5)(NO_2)_3$.

Von ihrer Analyse gilt das oben beim Derivat des Anthracenbiihydrürs Gesagte in erhöhtem Maasse, da sie sich noch viel leichter unter Bildung von Stickoxyd zersetzt. Erst nach mehreren missglückten Versuchen wurde der Stickstoff bei der Analyse ganz stickoxydfrei erhalten. Analysirt wurden Substanzen dreier verschiedenen Darstellungen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_{12}N_3O_6$
C	56.30	56.76	—	—	55.98 pCt.
H	4.90	4.39	—	—	3.79 -
N	—	—	11.54	11.68	12.24 -

Die Verbindung bildet schöne grosse Krystalle, die bei 130° unter Gasentwicklung schmelzen. Ihre Zersetzung beginnt aber schon weit unter dieser Temperatur. Nicht allein, dass sie beim Kochen mit Eisessig alsbald rothe Dämpfe entwickeln, auch schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades bildet sich reichlich Gas. Um die Natur und Menge desselben kennen zu lernen, wurde eine gewogene Quantität der Substanz in ein Kölbchen gebracht, welches einerseits mit einem Natriumbicarbonat enthaltendem Rohre zur Entwicklung von Kohlensäure, welche durch Chlorcalcium getrocknet wurde, andererseits mit dem von Schiff zur Stickstoffbestimmung empfohlenen Eudiometer, dessen Kugel mit Natronlauge gefüllt war, in Verbindung stand. Erst nachdem durch entwickelte Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben war, wurde das mit Substanz besetzte Kölbchen im Wasserbade erhitzt. Es entwickelten sich auch jetschwach

roth gefärbte Dämpfe, zum Zeichen, dass sich unter den Zersetzungsprodukten auch etwas salpetrige Säure befindet. Nachdem die Gasbildung im Wasserbade nachgelassen hatte, begann sie von Neuem, als das Kölbchen im Paraffinbade auf 140° erhitzt wurde. Während der ganzen Dauer des Erhitzens wurde der Kohlensäurestrom unterhalten, und erst unterbrochen, als die Substanz kein Gas mehr abgab. Zuerst wurde die Gesamtmenge des Stickoxyds und Stickstoffs abgelesen, dann nach Umfüllen des Gases die Menge des Stickoxyds durch Absorption mit Eisenvitriollösung bestimmt. Von den 12.2 pCt. Stickstoff der Substanz fanden sich etwa die Hälfte, 5.8 pCt. in der Form von Stickoxyd vor, der gefundene freie Stickstoff betrug etwa 2.3 pCt. vom Gewicht der Substanz. Die im Kölbchen verbliebene Substanz enthielt nur noch wenig Stickstoff. Sie war aber offenbar nicht einheitlich; der schwerlöslichste Theil liess sich leicht als Anthrachinon erkennen; in der Mutterlauge davon fand sich Aethyloxanthranol. Da diese beiden stickstofffreien Verbindungen wenigstens einen Haupttheil des Zersetzungsrückstandes ausmachten, so darf man wohl bezüglich der Constitution der ursprünglichen Verbindung annehmen, dass auch in ihr die Nitrogruppen mittelst des Sauerstoffs und zwar an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens befestigt sind, so dass sich für das Aethylanthrahydrnitril die Formel:



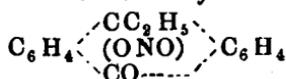
ergiebt.

Aethylnitroanthron.

Die essigsauren Mutterlauge von Aethylanthrahydrnitril werden durch Wasser harzig gefällt. Dies gelbe Harz löst sich leicht in kaltem oder schwach angewärmtem Alkohol, welche Lösung dann plötzlich eine grosse Menge farbloser Krystalle ausfallen lässt, deren Menge sich durch geringen Wasserzusatz noch vermehrt. Die Krystalle schmelzen bei 102° , entwickeln aber erst bei etwa 130° Gas. Verdünnte Natronlauge verändert weder sie noch das vorher besprochene Produkt. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_3$:

	Gefunden			Berechnet
C	71.00	71.03	—	71.78 pCt.
H	5.17	5.38	—	4.87 -
N	—	—	5.21	5.25 -

Ihre Formel dürfte die eines Aethylnitroanthrons



sein. Sie enthält die Elemente von N_2O_3 weniger, als die vorige Verbindung.

Nitrosoanthron.

Eine ähnliche Substanz entsteht beim Kochen des Nitrits mit Alkohol und wahrscheinlich auch mit Eisessig. Da sich die Reaktion mit Alkohol nur langsam vollendet, wurde im zugeschmolzenen Rohr mit etwa dem 6fachen Gewicht Alkohol 2 Stunden bei 120° erhitzt. Ein Theil der Substanz war jetzt in gelben Nadeln ausgeschieden, die bei 135° ohne Gasentwicklung schmolzen und bei höherer Temperatur ruhig destillirten. Aus Alkohol liess sich die Verbindung in schön citronengelben Nadeln leicht umkrystallisiren. In Alkali war sie unlöslich. Sie ist stickstoffhaltig.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$
C	76.05	76.49 pCt.
H	5.53	5.18 -
N	5.89	5.58 -

Die Verbindung, welche ein Atom Sauerstoff weniger, als die vorige enthält, entspricht dem von Lindemann und dem Einen von uns aus dem Untersalpetersäureanthracen dargestellten Nitrosoanthron.

Sehr bemerkenswerth ist die Endreaktion, welche der Alkohol sowohl auf das Aethylanthrahydrnitrit, als auf das Aethylnitroanthron ausübt. Man erhitzt zu dem Zweck etwa 4 Stunden mit 8—10 Theilen Alkohol auf 140°. Nach der Reaktion wird der stark nach Salpétrigäther richende Alkohol verdunstet, wobei ein Oel zurückbleibt, welches in der Kälte nach Zusatz eines Stäubchens Aethyloxanthranols bald erstarrt. Auf Porzellan abgesaugt, mit wenig Benzol aufgenommen und mit Petroleumäther versetzt, scheiden sich alsbald die charakteristischen, glänzenden Nadeln des Aethyloxanthranols ab. Die Substanz war stickstofffrei und schmolz bei 108°. Die Analyse ergab die Zahlen des Aethyloxanthranols:

	Gefunden	Berechnet
C	80.23	80.67 pCt.
H	6.08	5.88 -

Dieser Befund beweist deutlich, dass auch in den vorbesprochenen Aethylderivaten die Umwandlungen an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens vorgehen.

Berlin, organ. Laboratorium der techn. Hochschule.

99. C. Liebermann u. H. Mastbaum: Nachtrag zum Aeskuletin.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Wegen der von Tiemann angeregten Frage, ob das Aeskuletin ein Oxyumbelliforon $C_6H_2(OH)_2$ sei, schien es uns erwünscht, für das kürzlich von dem Einen von uns und Knietsch

