

salzsauren Salzes desselben findet sich noch ein zweiter basischer Körper; er wird daraus durch Ammoniak ebenfalls in gelben Flocken abgeschieden, löst sich aber leicht in Alkohol ohne jede Fluorescenz und leicht in Säuren; aber auch von Alkalien wird er aufgenommen. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird er in Anthracylamin übergeführt. Dies Verhalten weist auf ein Zwischenprodukt zwischen dem Amidoanthrachinon und Anthracylamin; ich werde über dasselbe später berichten.

Lässt man übrigens die Reduktion des Amidoanthrachinons mittelst Jodwasserstoffsäure etwas länger, ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunde, andauern, so findet es sich in dem erhaltenen Produkt nicht vor, es hat sich dann nur das Anthracylamin gebildet, und zwar in vorzüglicher Ausbeute, die nahe an die theoretische heranreicht.

Ich behalte mir vor, das Anthracylamin näher zu untersuchen, ebenso wie die Verbindungen, die durch Einwirkung von salpetriger Säure, Salpetersäure, Jodmethyl u. s. w. daraus entstehen und zu deren Darstellung dieses neue Amin in mancher Richtung einladet.

Berlin, den 29. Januar 1882. Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

#### 50. C. Liebermann und A. Bollert: Ueber Anthramin.

Nach mehrfachen Anläufen ist es uns geglückt, eine der wenigen noch ausstehenden wichtigeren Grundformen der Anthracenreihe, das Amid des Anthracens<sup>1)</sup>, zu gewinnen.

Wir haben uns zur Erreichung unseres Zweckes des von Merz und Weith mit Erfolg beim Naphtol benutzten Verfahrens bedient, indem wir Anthrol mit Acetamid erhitzten.

Zur Darstellung des Anthrols gingen wir von dem käuflichen anthrachinonmonosulfosauren Natron aus, welches wir durch Zinkstaub und Ammoniak reducirten. Am besten erwärmt man 1 Gewichtstheil des Salzes mit  $1\frac{1}{2}$  Gewichtstheilen Zinkstaub und 7 Theilen käuflichen Ammoniaks einige Stunden im Wasserbade, bis die zuerst auftretende rothe Reaction verschwunden ist. Beim Auskochen der zinkstaubhaltigen Reaktionsmasse mit viel Wasser krystallisirt das sehr schwerlösliche Natronsalz der Anthracensulfosäure in hübschen Blätt-

<sup>1)</sup> Ein eigener Zufall wollte, dass gleichzeitig mit uns der Assistent meines Laboratoriums, Dr. Römer, auf einem andern Wege derselben Verbindung begegnete (siehe die vorhergehende Abhandlung). Da die Untersuchung beiderseits verhältnissmässig kurze Zeit beanspruchte, so blieb bis zu ihrer Beendigung Jeder von uns ohne Kenntniss von den Resultaten des Anderen. Um so deutlicher ergibt sich die Identität der aufgefundenen Verbindungen. — Den von mir der Base gegebenen Namen möchte ich seiner Kürze wegen dem von Dr. Römer gewählten vorziehen.

Liebermann.

chen aus dem Filtrat. Allerdings gelang es uns in dieser Weise bisher nicht, mehr als 50 pCt. des anthrachinonsulfosauren Salzes in die Anthracenverbindung überzuführen, während der Rest theils unverändert bleibt, theils andere Reduktionen erleidet. Jedenfalls ist aber das so erhaltene anthracensulfosaure Salz sofort rein.

Das Verschmelzen zu Anthrol wurde ganz in der früher angegebenen<sup>1)</sup> Weise vorgenommen.

Behufs der Amidirung wurde das Anthrol mit etwa seinem dreifachen Gewicht Acetamid einen Tag lang im Rohre auf 280° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde zunächst mit Wasser, sodann zur Entfernung noch unveränderten Anthrols mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die dunkle Masse getrocknet und mit ihrem doppelten Gewicht Kali und etwas Wasser destillirt. Dabei gehen mit den Wasserdämpfen kanariengelbe Blättchen der neuen Substanz über.

Anthramin,  $C_{14}H_9.NH_2$ . Sie werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, in welchem sie sich mit brauner Farbe und schön grüner Fluorescenz in der Siedhitze lösen, um beim Erkalten in feinen, gelben Blättchen auszufallen. Bei zweimaligem Umkrystallisiren bleiben alle Verunreinigungen in den Mutterlaugen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche an der angegebenen Formel der Verbindung nicht zweifeln lassen.

	Gefunden	Berechnet
C	87.44	87.05 pCt.
H	6.07	5.70 »
N	6.91	7.25 »

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich. Sie schmilzt bei 236—237°. Mit Salpetersäure färbt sie sich roth. Mit Arsensäurelösung erhält man eine sehr charakteristische, schön königsblaue Schmelze.

Uns war es interessant zu erfahren, wie weit bei dieser Aminbase noch die basischen Eigenschaften gehen. Dieselben sind hier in der That sehr schwach ausgeprägt und der Unterschied zwischen Anthramin und den Naphtylaminen ist weit grösser als der zwischen Letzteren und dem Anilin. Man kann das Anthramin mit starker Salzsäure übergiessen, ohne dass es sich namhaft löst, selbst bei längerem Kochen tritt nur allmähliche Lösung ein.

Salzsaures Anthramin,  $C_{14}H_9.NH_2.HCl$ . Wir bemerkten erst die Bildung eines Salzes, als wir zu der alkoholischen Lösung der Base Salzsäure zufügten. Die Fluorescenz der Lösung verschwindet augenblicklich<sup>2)</sup>, und es scheidet sich alsbald ein weisses Salz in undeutlichen Kryställchen ab, die luftbeständig sind.

<sup>1)</sup> Liebermann und Hörmann, diese Berichte XII, 589.

<sup>2)</sup> Bemerkenswerth ist, dass auch bei den Naphtylaminen die Fluorescenz der wässrigen Lösungen durch Säuren sofort aufgehoben wird.

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.03	15.47 pCt.

Besser erhält man dieselbe Verbindung, wenn man Anthramin mit starker Salzsäure kocht, und kochend mit etwa dem Vierfachen Wasser verdünnt. Das Anthramin geht in Lösung und beim Erkalten fällt das Salz in glitzernden, farblosen Blättchen aus. Trocken ist das Salz haltbar, feucht wird es bald grau in Folge von Oxydation, gegen welche es auch bei Anwendung oxydirender Reagentien empfindlich ist. Durch kaltes Wasser wird es sogleich zersetzt.

Mit concentrirter Schwefelsäure angerührt bildet das Anthramin ein farbloses schwefelsaures Salz.

Die Isonitril- und die Senfölkreaktion gelang es uns nicht mit unserer Base hervorzurufen; diese Reaktionen treten, wie wir fanden, auch bei den Amidin des Antrachinons nicht in der gewohnten Weise auf. Wir werden später feststellen, ob sich hier überhaupt keine analogen Verbindungen bilden, oder ob denselben nur die Geruchseigenthümlichkeit der übrigen Glieder der Klasse fehlt.

Das ganze Verhalten des Anthramins legte uns zuerst die Frage nahe, ob die Verbindung wirklich als Amidoanthracen,  $C_{14}H_9 \cdot NH_2$ , aufzufassen sei, oder ob ihr nicht eine mehr molekulare Formel und etwa die Constitution:



zukomme, welche ihre Schwerlöslichkeit und schwache Basicität erklären würde. Es liess sich hoffen, diese Frage durch Oxydation der Verbindung zu dem entsprechenden Antrachinonderivat beantworten zu können. Die Oxydation der Base in diesem Sinne lässt sich nicht direkt, wohl aber sehr gut nach stattgehabter Acetylierung ausführen.

Acetylanthramin,  $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot C_2 H_3 O$ . In viel kochendem Essigsäureanhydrid löst sich Anthramin allmählich auf, beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in schönen, silberglänzenden Blättern aus, die aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen bei 240°. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt blau.

	Gefunden	Berechnet
C	81.48	81.70 pCt.
H	5.75	5.53 »
N	5.96	5.96 »

Acetylamidoanthrachinon,  $C_{14}H_7 O_2 \cdot NH \cdot C_2 H_3 O$ . In kochender, eisessigsaurer Lösung oxydirt sich das Acetylanthramin leicht mit der berechneten Menge Chromsäure, die man in concentrirter, wässriger Lösung allmählich zusetzt. Nach beendeter Reaktion fällt Wasser gelbe Flocken, die getrocknet und zum Ersatz bei der Oxydation etwa theilweis abgespaltenen Acetyls nochmals acetylirt werden. Aus Eisessig krystallisirt die Verbindung in farblosen,

schönen Nadeln, die eine Essigsäuredoppelverbindung zu sein scheinen, da sie nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbade im Trockenschrank bei 120° gelb wurden. Letztere Verbindung schmolz bei 263°. Ihre Analyse gab die erwarteten Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	72.32	72.45 pCt.
H	4.25	4.15 »

Amidoanthrachinon,  $C_{14}H_7O_2 \cdot NH_2$ . Die vorstehende Verbindung gab beim Kochen mit alkoholischem Kali eine orangefarbige Lösung. Das mit Wasser gefällte Umwandlungsprodukt wurde aus Eisessig in braunorange Nadeln erhalten. Sie schmolzen bei 302°.

	Gefunden	Berechnet
C	75.18	75.33 pCt.
H	4.46	4.04 »

Die Lösungen des Amidoanthrachinons und Acetamidoanthrachinons fluoresciren im Gegensatz zu denen der entsprechenden Anthracenverbindungen nicht; dies stimmt mit der früher von dem Einen von uns für die Fluorescenz in der Anthracenreihe aufgestellten Regel.

Die Bildung des Amidoanthrachinons aus Anthramin macht die für das Letztere vermuthete complicirtere Formel unzulässig und sichert demselben die Constitution  $C_{14}H_9 \cdot NH_2$ .

Die Stellung der Amidogruppe im Anthramin ist, der Bildungsweise dieser Verbindung nach, gegeben durch die Stellung der Sulfurylgruppe in der Anthrachinonmonosulfosäure oder des Hydroxyls im Oxyanthrachinon. Das aus Anthramin entstandene Amidoanthrachinon muss daher mit dem von v. Perger<sup>1)</sup> aus Anthrachinonmonosulfosäure und Ammoniak dargestellten Amidoanthrachinon<sup>2)</sup> identisch sein. Dies ist auch in der That der Fall, wie die Gleichheit der für unser und v. Perger's Amidoanthrachinon beobachteten Schmelzpunkte und die nahe Uebereinstimmung derselben Constanten für die Acetylverbindungen zeigt. Zur sicheren Feststellung haben wir unser Amidoanthrachinon noch in Oxyanthrachinon übergeführt, indem wir die eisessigsäure Lösung des Ersteren mit etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Kaliumnitrit kochten. Fast rein und quantitativ wird so das gewöhnliche Oxyanthrachinon erhalten. Beim Verschmelzen mit Kali bildet Amidoanthrachinon, wenn auch schwierig, Alizarin.

Vom Anthrol aus gewannen wir an rohem Anthramin etwa 20 pCt.; die übrigen Prozesse verlaufen quantitativ. — Weitere Untersuchung des Anthramins behalten wir vor.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1879, 1566.

<sup>2)</sup> Ob das von Böttger und Petersen (Ann. Bd. 166, 147) beschriebene Amidoanthrachinon, welches bei 256° schmelzen soll, eine reine Substanz und dann das Isomere ist, bleibt vorläufig dahingestellt.