

169. C. Liebermann und A. Bollert: Zur Kenntniss des Anthramins.

(Eingegangen am 1. April.)

Zur Vereinfachung der von uns¹⁾ aufgefundenen Darstellung des Anthramins aus Anthrol und Acetamid versuchten wir zuvörderst von der Anthracenmonosulfosäure auszugehen, und in dieser in derselben Weise durch Erhitzen mit Ammoniak die Sulfurylgruppe durch Amid zu ersetzen, wie dies v. Perger bei der Umwandlung der Anthrachinonsulfosäure in Amidoanthrachinon ausführte. Doch veränderte sich die Anthracensulfosäure selbst bei 180⁰ und bei Anwendung 25 procentigen Ammoniaks nicht, während eine kleine Menge ihr beige-mischter Anthrachinonsulfosäure in der That in Amidoanthrachinon übergegangen war. Dieser negative Verlauf bei der Anthracen- im Gegensatz zur Anthrachinonsulfosäure ist indessen sehr lehrreich, indem er an einem neuen Beispiel zeigt, in wie hohem Maasse die Anwesenheit der Anthrachinonsauerstoffe den Austausch substituierender Gruppen befördert.

Unerwarteter Weise gelang uns dagegen der Versuch, Anthrol mittelst Ammoniak in Anthramin zu verwandeln durch eine geringe Modification unserer früheren vergeblichen Versuche jetzt vollkommen, indem wir statt des alkoholischen wässrigen Ammoniak anwandten. Erhitzt man reines, aus Alkohol unkrystallisiertes Anthrol mit soviel, etwa dem 60fachen 10procentigen Ammoniaks, dass das erst entstehende schwerlösliche Ammoniumsalz des Anthrols vollkommen in Lösung gehen kann, während einiger Stunden auf 250⁰, so verwandelt es sich in prächtige gelbe, das ganze Einschmelzrohr erfüllende Blättchen von reinem Anthramin. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ²⁾. Durch 25procentiges Ammoniak wird dieselbe Umwandlung schon bei 200⁰ bewirkt. Demnach tauscht das Anthrol sein Hydroxyl noch leichter gegen Amid aus, als die Naphtole. In einem vergleichenden Versuch mit 10procentigem Ammoniak bei 200⁰ war α -Naphtol noch nicht, β -Naphtol nur zum geringen, dagegen Anthrol zum grössten Theil in

¹⁾ Diese Berichte XV, 226.

²⁾ Auch die nach unserer früheren Mittheilung noch mangelhafte Ausbeute an anthracen- aus anthrachinonmonosulfosaurem Natron ist es mir in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Herrn Hagen jetzt gelungen, zu einer fast quantitativen zu gestalten. Der früher erwähnte Verlust beruhte darauf, dass ein Theil der Anthracenmonosulfosäure als schwerlösliches Zinksalz beim Zinkstaub zurückblieb. Dieser Antheil kann durch Auskochen des Zinkstaubes mit verdünnter Sodalösung leicht gewonnen werden. Hiernach verlaufen also die sämmtlichen Umformungen, welche von der Anthrachinonsulfosäure zum Anthrol und Anthramin führen, fast glatt.

die entsprechende Base übergegangen. α -Naphtol tauscht das Hydroxyl schwerer gegen Amid aus als β -Naphtol, das erstere war selbst bei 6stündigem Erhitzen mit 10procentigem Ammoniak auf 250° nicht verändert worden. Dagegen beginnt die Umwandlung des Anthrols zu Anthramin durch 10procentiges Ammoniak bereits bei 160°.

Auch die Darstellung von Anthramin aus Anthrol und Acetamid lässt sich gegenüber unserer früheren (l. c.) Vorschrift noch bedeutend vereinfachen, da zur Umwandlung statt des Erhitzens im zugeschmolzenen Rohre ein etwa 8stündiges Kochen von Anthrol und Acetamid am aufsteigenden Kühler genügt.

Die Sulfosäure des Anthramins wünscheten wir darzustellen, um deren Fähigkeit zur Bildung von Azofarbstoffen im Vergleich zur Sulfanilsäure kennen zu lernen. Anthramin färbt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure sehr dunkel; am zweckmässigsten ist es noch, für diesen Zweck Anthramin über stark rauchender Schwefelsäure stehen zu lassen. Auch so wird die Lösung sehr dunkel und für Farbzwecke weniger geeignet. Wahrscheinlich schien es uns, dass ein Hydrür des Anthramins bessere Eigenschaften zeigen möchte.

Anthraminhydrür, $C_{14}H_{11}.NH_2$. Es entsteht leicht, wenn man die alkoholische Lösung des Anthramins mit Natriumamalgam, unter bisweiliger Abstumpfung der alkalischen Reaktion durch verdünnte Essigsäure am aufsteigenden Kühler kocht, wobei die charakteristische Fluorescenz des Anthramins verschwindet. Die hinreichend concentrirte alkoholische Lösung wird hierauf allmählig mit Wasser versetzt, wobei sich die erst entstehende milchige Trübung bald in einen Niederschlag feiner Nadeln verwandelt, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Verbindung ist farblos, wird aber an der Luft sehr bald fleischfarben oder gelblich. Sie ist in Alkohol sehr leicht löslich, schmilzt durch vorheriges Zähwerden unscharf schon unter Wasserbadhitze und riecht nach Anthracenbihydrür.

	Gefunden	Berechnet
C	86.92	86.15 pCt.
H	6.92	6.67 »

Mit Säuren verbindet sie sich viel leichter als das Anthramin zu Salzen.

Salzsaures Anthramindihydrür, $C_{14}H_{11}.NH_2.HCl$, krystallisirt aus der erkaltenden Flüssigkeit in schwerlöslichen, glänzenden, weissen Nadelchen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.27	15.34 pCt.

Mit Arsensäure giebt diese Base dieselbe blaue Schmelze wie Anthramin. Amidoanthrachinon andererseits giebt diese Reaktion nicht,

woraus folgt, dass die Wirkung der Arsensäure auf Anthramin nicht auf der Einführung der Chinonsauerstoffe beruhen kann.

Wie erwartet reagirt Anthraminhydrür gegen concentrirte oder rauchende Schwefelsäure viel glatter als Anthramin. Die entstehende Sulfosäure verhält sich in der Bildung von Azofarbstoffen der Sulfanilsäure ganz ähnlich. Der mit Resorcin entstehende Azofarbstoff färbt Seide und Wolle orange, der mit Anthrol sich bildende färbt die thierische Faser schön violettbraun.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

170. O. Hesse: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 3. April.)

Gegen Mitte März vorigen Jahres fand ich in den Mutterlaugen des Homocinchonidinsulfats ein neues Alkaloid, das manche Aehnlichkeit sowohl mit dem Homocinchonidin als auch mit dem Cinchonidin hatte, sich aber von diesen Alkaloiden besonders durch sein Verhalten zu Kaliumpermanganat in saurer Lösung unterschied. Ich habe dann später über meine bezügliche Untersuchung in Folge einer Mittheilung von Forst und Böhringer¹⁾ berichtet und zugleich angedeutet, dass das Hydrocinchonidin von Forst und Böhringer wahrscheinlich mit meinem Alkaloid identisch sei und dass dasselbe in dem von diesen Chemikern für chemisch rein bezeichneten Cinchonidin präexistire²⁾.

Die hierauf von mir in dieser Richtung unternommene Untersuchung von thatsächlich reinem Cinchonidin ergab denn auch nicht die leiseste Spur von Hydrocinchonidin, während käufliches Cinchonidin von verschiedener Herkunft dasselbe in wechselnden Mengen lieferte, und weiterhin, dass das Hydrocinchonidin bezüglich seiner Eigenschaften mit meinem Alkaloid, das ich Cinchamidin nannte, vollständig übereinstimmte³⁾.

Der einzige noch bestehende Unterschied zwischen Hydrocinchonidin und Cinchamidin würde daher nur in den betreffenden Formeln $C_{19}H_{24}N_2O$ resp. $C_{20}H_{26}N_2O$ zu suchen sein. Jedoch dürfte fragliche Differenz von keiner Bedeutung sein, da Forst und Böhringer, wie mir von unterrichteter Seite mitgetheilt wurde, das Hydrocinchonidin gar nicht analysirten, sondern sich bei der Aufstellung ihrer Formel nur von gewissen Betrachtungen leiten liessen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1270.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1685.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1893.