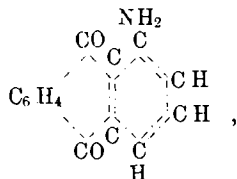
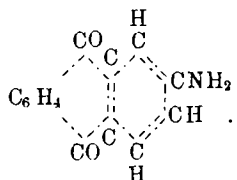


Aus diesen Eigenschaften folgt, dass Erythrooxyanthrachinon vorlag; die Abwesenheit von Oxyanthrachinon konnte leicht constatirt werden, da die beiden Isomeren ein so verschiedenes Verhalten in mehr als einer Hinsicht zeigen, dass sie gar nicht mit einander verwechselt werden können.

Mithin hat das von mir dargestellte Amidoanthrachinon folgende Constitution:



während dem anderen von v. Perger erhaltenen diese zukommt:



Berlin. Org. Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule.

### 354. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber Derivate des Anthroläthers.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. Liebermann.)

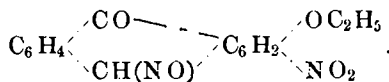
(Eingegangen am 11. August.)

Zur Ergänzung unserer letzten Notiz über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> theilen wir noch folgendes mit. Wir haben bereits angegeben, dass die Substanz, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Anthroläthyläther entsteht, die Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}N_2O_5$  eines Binitroanthroläthers habe. Am Schluss unserer Abhandlung wiesen wir aber darauf hin, dass weiteren Versuchen die Entscheidung darüber vorbehalten bleiben müsse, ob dieser und der ganz entsprechenden Verbindung aus dem Methyläther wirklich die einfache Constitution, welche ihre Formeln anzudeuten scheinen, zukomme. Unsere Zweifel wurden durch das eigenthümliche Verhalten dieser Verbindungen veranlasst, indem sie sowohl bei der Reduction mit Zinn, Salzsäure und Eisessig

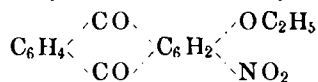
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1427.

als bei der Oxydation mit Chromsäure einen Theil ihres Stickstoffs verloren.

Beispielsweise werden sie beim Kochen mit einem Gemisch aus Eisessig, Salzsäure und Zinn allmählich angegriffen. Aus der concentrirten, eisessigsäuren Lösung fällt Wasser die veränderte Substanz gelb und harzig aus. Sie ist in Eisessig leicht löslich, lässt sich aber daraus nach dem Verdünnen mit Wasser durch Aether ausschütteln. Trotz letzterer Eigenschaften ist die Substanz eine Base, da sie sich in Salzsäure löst und durch Ammoniak wieder aus dieser Lösung gefällt wird. Soweit und da die Base, welche wohl Monoamidoanthroläther ist, bisher in analysirbare Form nicht gebracht werden konnte, würde sich der Vorgang nun auch mit der Reduction eines Binitroanthroläthers vertragen; untersucht man aber die Mutterlaugen, so findet man in diesen einen Theil des Stickstoffs des vermeintlichen Nitroprodukts in der Form von Ammoniak. Da nahezu die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak austritt, so haben offenbar die beiden Nitrogruppen des Binitroanthroläthers eine chemisch verschiedene Bedeutung und nur die eine besitzt diejenigen Charaktere, welche den Nitrogruppen aromatischer Kerne und auch der Benzolreste des Anthracens meist eigen ist. Dies und die weitere Untersuchung lehren, dass die Dinitroanthroläther in die Klasse der Nitrosoanthrone gehören. Auch haben die neuen Verbindungen mit den früher geschilderten Nitroso- und Nitroanthronen eine grosse äussere Aehnlichkeit. Die Gleichmässigkeit tritt aber noch deutlicher hervor, wenn man das Nebenprodukt vom Nitriren des Anthroläthers untersucht. Dasselbe bleibt als in Eisessig leicht löslich in der Mutterlauge und wird durch Wasser in gelben Flocken gefällt. Diese sind anfangs in Alkali löslich, verlieren aber diese Eigenschaft allmählich. Ueberhaupt ist die Verbindung leicht veränderlich. Schon wenig über Wasserbadhitze zersetzt sie sich unter Entwicklung rother Dämpfe. Da sich diese Verbindung nicht unverändert umkrystallisiren lässt, so mussten wir uns begnügen, sie im exsiccator-trockenen Zustande zu analysiren. Obwohl die erhaltenen Zahlen zu einer Formel führen, halten wir dieselbe wegen mangelnder Kennzeichen für die Reinheit der Substanz doch noch für zu unsicher, um sie hier mitzuthellen. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie dasselbe Produkt wie der »Binitroanthroläther«. Den »Binitroanthroläther« bezeichnen wir der vorstehenden Ergebnisse und des folgenden Verhaltens bei der Oxydation wegen als Nitrosoanthron des Mononitroanthroläthers und geben ihm die Formel:



## Nitrooxyanthrachinonäthyläther,

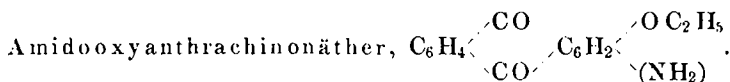


Die Oxydation des Nitrosoanthrons des Nitroanthroläthers vollzieht sich in siedendem Eisessig mit überschüssiger Chromsäure leicht, bisweilen unter Auftreten schwach rother Dämpfe, und liefert quantitative Ausbeute<sup>1)</sup>. Selbst ein sehr grosser Ueberschuss von Chromsäure verändert das Produkt nicht weiter. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in farblosen Nadelchen, die bei 243° schmelzen.

Die Substanz hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_5$  wie folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Berechnet
C	64.29	64.64 pCt.
H	3.85	3.70 »
N	4.94	4.71 »

Sie ist in Wasser fast unlöslich, schwer im Alkohol, in heissem Eisessig mässig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung in der Kälte unverändert mit gelber Farbe, erhitzt man aber die Lösung bis gegen 180°, so wird sie braun, und Wasser fällt dann eine veränderte Substanz in rothen Flocken aus, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen.



Beim Kochen des Nitrooxyanthrachinonäthers mit Eisessig und Zinngranalien tritt zuerst Rothfärbung ein, Wasser fällt alsdann rothe Flocken. Ueber dieses erste Stadium, welches meist mit völliger Lösung der Substanz in Eisessig eintritt, hinaus verändert sich bei weitergehender Reduction die Substanz, indem die Farbe der Lösung aufhellt und Wasser dann einen eigelben, sich schwierig absetzenden Niederschlag fällt. Man muss daher die Reduction, die von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet ist, durch Entfernung der Wärmequelle sofort beenden, nachdem das erste Stadium erreicht ist. Nur die aus diesem hervorgehende (rothe) Verbindung wurde genauer untersucht. Sie stellt eine schwache Base dar, die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet ein gelbliches Salz bildet, das durch Wasser sogleich wieder in Säure und Base zersetzt wird.

Die rothe Verbindung krystallisirt aus siedendem Eisessig oder Alkohol in glänzenden, rothen Blättchen, die bei 182° schmelzen.

<sup>1)</sup> Das Nitrosoanthron des Nitroanthrolmethyläthers verhält sich bei der Oxydation ganz analog.

	Gefunden	Berechnet
C	70.91	71.91 pCt.
H	5.34	4.87 »
N	5.44	5.24 »

Die bei weitergehender Reduction entstehende gelbe Verbindung ist wahrscheinlich die Anthranolstufe der vorhergehenden; sie wurde nicht näher untersucht.

Die Constitution der im Vorhergehenden als Derivate des Oxyanthrachinonäthers angesprochenen Verbindungen beabsichtigten wir nun durch Untersuchung der aus ihnen entstehenden Verseifungsproducte genauer zu erforschen. Dabei gingen wir von der Ansicht aus, dass die Aether der mit starkem Säurecharakter begabten Oxyanthrachinone leicht in die freien Oxyanthrachinone überführbar sein müssten. Wir waren daher erstaunt zu finden, dass der Mononitro- und der Monoamidoanthrachinonäther weder durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, noch selbst durch starkes Erhitzen mit alkoholischem Kali verändert wurden, erst beim Schmelzen mit Kali trat ein, aber offenbar complicirtere, Veränderung unter Violettfärbung der Schmelze ein.

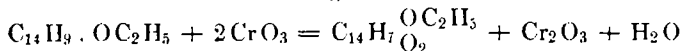
Bei der für Nitrooxyanthrachinonäther angesehenen Verbindung ist diese Festigkeit der Oxäthylgruppe wegen der gleichzeitigen Anwesenheit der Nitrogruppe am auffallendsten, zumal auch Simon<sup>1)</sup>, welcher den Dinitrooxyanthrachinonäther — aus Dinitrooxyanthrachinonsilber und Jodäthyl dargestellt — in Händen hatte, die Schwierigkeit der Verseifung dieser Verbindung nicht besonders hervorhebt. Dinitrooxyanthrachinonäther verseift sich übrigens, wie Simon fand, mit Natron unter gleichzeitigem Austausch einer Nitrogruppe gegen Hydroxyl zu Nitroalizarin (Alizarinorange), aber auch diese Zersetzung erfordert, wie uns eine Wiederholung des Versuches zeigte, trotz der Anwesenheit einer zweiten Nitrogruppe noch die Anwendung starken Natrons.

Nach diesen Erfahrungen schien es uns angezeigt, die Verseifbarkeit des Oxyanthrachinonäthers selbst zu prüfen. Dies gab uns gleichzeitig Gelegenheit, indem wir diese Verbindung durch Oxydation des Anthroläthers zu erzeugen versuchten, unseren immerhin auf eigenthümliche Art entstandenen Anthroläther<sup>2)</sup> nochmals auf seine Constitution zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 692.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1427. Anthroläther bildet sich aus Anthrol, Alkohol und Salzsäure, wie wir neuerdings gefunden haben, bei Gegenwart von etwas Zinkstaub, schon in der Kälte.

Oxyanthrachinonäthyläther,  $C_{14}H_7\left\{\begin{matrix} O_2 \\ O \end{matrix}\right. C_2H_5$ . Anthroläther oxydirt sich mit Chromsäure in Eisessig weniger glatt als die meisten anderen Anthracenderivate. Man muss daher beträchtlich mehr Chromsäure anwenden, als der Gleichung



entspricht. Bringt man nur die berechnete Menge Chromsäure zur Reaction, so fällt nach derselben Wasser eine Verbindung in röthlichen Flocken aus, die ein Zwischenproduct zu sein scheint. Auch bei einem Chromsäureüberschuss muss man das durch Wasser ausgefällte farblose bis hellgelbliche Product durch Anskochen mit Alkali und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Trotzdem erhält man noch etwa  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Ausbeute. Der Oxyanthrachinonäther ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei  $135^{\circ}$ . Gegenüber dem des Oxyanthrachinons ( $302^{\circ}$ ) ist der Schmelzpunkt des Aethers auffallend niedrig. Dasselbe Verhältniss findet übrigens auch meist zwischen den anderen Oxyanthrachinonen und ihren zugehörigen Aethern statt<sup>1)</sup>.

	Gefunden	Berechnet
C	76.17	76.19 pCt.
H	4.77	4.76 »

Von Alkalien und von alkoholischem Kali wird der Aether beim Kochen nicht angegriffen; erst beim Schmelzen mit Kali entsteht allmählich Alizarin. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit gelber Farbe und wird durch Wasser unverändert gefällt. Dass unsere fragliche Verbindung trotz ihrer Unverseifbarkeit wirklich der Aether des Oxyanthrachinons ist, ergibt sich indess daraus, dass dieselbe Verbindung auch durch Kochen von Oxyanthrachinon mit Natronlauge und Jodäthyl am aufsteigenden Kühler gewonnen werden konnte. Sie bildet sich aber auf letzterem Wege ziemlich langsam und unvollständig.

Da schon mehrere Aether von Oxyanthrachinonen<sup>2)</sup> dargestellt sind, muss es auffallen, dass die Beständigkeit derselben bei der Verseifung nirgends besonders betont worden ist. Es schien daher wün-

1) Schmelzpunkte der Oxyanthrachinone und ihrer Aethyläther:

Oxyanthrachinon . . . . .	302	135 <sup>o</sup>
Anthraflavinsäure . . . . .	330	193 <sup>o</sup>
Isoanthraflavinsäure . . . . .	330	232 <sup>o</sup>
Xanthopurpurin . . . . .	262	170 <sup>o</sup>
Alizarin . . . . .	282	flüssig(?) Schützenberger.

2) Diese Berichte VI, 574; IX, 397 und 1204.

schenswerth, noch ein anderes Glied dieser Gruppe in der gleichen Richtung zu untersuchen. Hrn. Dr. H. Römer verdanken wir ein von ihm selbst dargestelltes Präparat des Anthraflavinsäurediäthyläthers. Dasselbe erwies sich gleichfalls gegen kochendes alkoholisches Kali und gegen kalte concentrirte Schwefelsäure beständig. Hier liegt also eine unerwartete allgemeine Eigenschaft der Aether der Oxyanthrachinone vor.

Es gelang uns aber, einen Weg zu finden, mittelst dessen sich alle diese Aether leicht in das zugehörige Oxyanthrachinon spalten lassen. Die Beständigkeit derselben gegen concentrirte Schwefelsäure nimmt nämlich mit der Temperatur ab, aber man muss die Temperatur dieser Lösung doch gegen 200° steigern, um die Spaltung zu bewerkstelligen, die übrigens in allen von uns untersuchten Fällen sehr glatt verläuft.

Oxyanthrachinonäthyläther wurde mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe der Lösung von Gelbbraun zu Braun umschlägt. Nach dem Abkühlen fällt Wasser gelbe Flocken, die sich in Alkali und in Barytwasser mit rothgelber Farbe lösten, sowie alle Eigenschaften des Oxyanthrachinons zeigten. Die beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen schön gelben Blättchen schmolzen bei 301° und hatten die Zusammensetzung des Oxyanthrachinons:

	Gefunden	Berechnet
C	75.33	75.00 pCt.
H	3.90	4.00 »

Der Anthraflavinsäurediäthyläther gab bei gleicher Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure Anthraflavinsäure.

Hierdurch waren wir auch im Stande, die Natur des Nitro- und des Amidooxyanthrachinonäthers mit Sicherheit festzustellen.

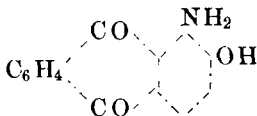
Der Amidoanthrachinonäther wurde mit concentrirter Schwefelsäure so lange auf beiläufig etwa 200° erhitzt, bis ein Tropfen der Lösung, mit Wasser gefällt, sich in Alkali mit violetter Farbe löste. Die dann durch Wasser ausgefällte und gut ausgewaschene Substanz löste sich vollkommen klar mit roth-violetter Farbe in kaltem Barytwasser. Dies ist eine Eigenschaft des als Alizarinamid bekannten Amidooxyanthrachinons.

Zur weiteren Reinigung der Substanz wird die Lösung in Barytwasser mit verdünnter Salzsäure gefällt und die braunen Flocken aus Alkohol krystallisirt. So erhielten wir die uns wohlbekannten, prächtig kantharidenglänzenden, bei 250° schmelzenden Nadeln des Alizarinamids, dessen Zusammensetzung die Analyse bestätigte:

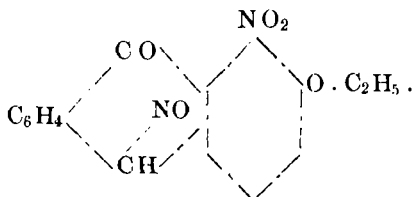
	Gefunden	Berechnet
C	69.81	70.29 pCt.
H	4.23	3.76 »
N	5.79	5.85 »

Zum Ueberfluss wurde durch Erhitzen des Amids mit reiner 20 procentigen Salzsäure auf 250° Alizarin hergestellt, das, nachdem es von etwas unzersetzter Substanz mittelst seines unlöslichen Barytlackes getrennt war, die ihm zukommenden Eigenschaften zeigte.

Aus der bekannten Constitution des Alizarinamids



ergiebt sich die Constitution der vorgeschriebenen Nitro- und Amido-oxyanthrachinonäther. Es zeigt sich ferner, dass die in den Benzolkern des Anthroläthers eingetretene Nitrogruppe sich der Oxäthylgruppe benachbart in denselben Kern gestellt hat. Da ferner das Nitrirungsprodukt des Anthroläthers als ein Nitrosoanthron charakterisirt worden ist, so ergiebt sich die Constitution des Nitrosoanthrons des Nitroanthroläthers zu



Auch der Oxyanthroläther (Flavoläther),  $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$ , giebt bei der Einwirkung der Salpetersäure in Eisessig einen schönen gelben, den Nitrosoanthronen ähnlichen Körper. Die Bildung dieser eigenthümlichen »Nitrosoanthrone« scheint daher überall da vor sich zu gehen, wo Salpetersäure auf die intakte Mittelgruppe  $\langle \begin{smallmatrix} C & H \\ | & | \\ C & H \end{smallmatrix} \rangle$  der Anthracenderivate unter Bedingungen stösst, die nicht eine sofortige Entstehung der Doppelketongruppe veranlassen. Hieraus ergiebt sich auch, warum man bisher zum Nitroanthracen nicht hat gelangen können.