

Es schmilzt:

Methylanthrachinon bei 177°,
 Acetylamidomethylanthrachinon bei 176—177°,
 Oxymethylanthrachinon bei 177—178°,
 Acetyloxymethylanthrachinon bei 177°.

Berlin, Organisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

141. H. Römer und W. Link: Ueber Amidomethylanthranol.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. März von Hrn. H. Römer.]

(Eingegangen am 28. März.)

Wenn man Amidoanthrachinon der längeren Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor aussetzt, so bildet sich ganz glatt Anthracylamin¹⁾, das Anilin der Anthracenreihe. Wir haben nun Versuche angestellt, das höhere Homologe desselben, also das Toluidin der Anthracenreihe, auf dieselbe Weise aus dem in voriger Abhandlung beschriebenen Amidomethylanthrachinon zu gewinnen, weil es erstens wünschenswerth erschien, festzustellen, ob die Methylgruppe auf den Verlauf dieser Reaktion einen Einfluss ausübt, und zweitens waren durch Oxydation eines Gemisches der beiden homologen Amine interessante den Rosanilinen entsprechende Derivate in Aussicht gestellt.

Erhitzt man nach der für die Darstellung des Anthracylamins gegebenen Vorschrift Amidomethylanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 und etwas rothem Phosphor eine Stunde bis zum Kochen, setzt dann Wasser zu, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser, bis Ammoniak im Filtrat keine Fällung mehr giebt, so bleibt nur sehr wenig Substanz auf dem Filter zurück. Der grösste Theil des Reaktionsproduktes ist in Lösung gegangen, welche mit Ammoniak übersättigt, eine grosse Menge gelber Flocken abscheidet die sich ziemlich leicht in Alkalien, sehr leicht in Salzsäure und ebenso in Alkohol lösen und die an der Luft wenig beständig sind. Wir haben die Verbindung nicht näher untersucht, da sie äusserst schwer zu handhaben ist. Ganz anders verläuft die Reaktion bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96. Erhitzt man mit der letzteren Amidomethylanthrachinon, dem sein halbes Gewicht an rothem Phosphor zugefügt ist auf dem Wasserbad, so wird die anfangs dickflüssige rothe Masse zunächst dünnflüssig, die Farbe der Lösung geht von roth in gelbgrün über, der Niederschlag wird dunkelgrün und schliesslich dunkelbraun. Giesst man jetzt nach Verlauf von circa

¹⁾ H. Römer, diese Berichte XV, 223.

1—2 Stunden Wasser hinzu und filtrirt, so gehen nur sehr kleine Mengen eines durch Ammoniak fällbaren Körpers in Lösung, während der Rückstand nach dem Auswaschen eine graugelbe, flockige Masse darstellt. Dieselbe ist fast vollständig in sehr verdünnter, heisser Salzsäure löslich und aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten, noch schneller auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure, prächtige hellgelbe, glänzende, lange Nadeln ab, die das salzsaure Salz einer Base darstellen. Beim Waschen mit Wasser verlieren sie ihren Glanz, Salzsäure geht fort und schliesslich bleibt die freie Base in Gestalt kleiner, mattgelber Krystalle zurück. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol mit gelber Farbe und krystallisirt daraus besonders auf Zusatz von Wasser in glänzenden, fast weissen Nadeln, wenn die Krystallisation schnell vor sich gegangen, andernfalls in gelb- bis braungefärbten; auch werden die fast weissen Krystalle beim Liegen an der Luft dunkler.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 183° .

Sie sublimirt unter Zersetzung in rothen Nadeln.

In Wasser fast unlöslich.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig sehr leicht löslich mit gelber Farbe; die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. Wird die Lösung in Eisessig längere Zeit gekocht, so wird sie nach und nach dunkler, und Wasser fällt aus ihr einen dunkelgrünen Niederschlag.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, die beim Erwärmen in purpurroth übergeht.

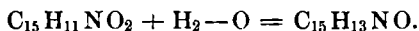
Concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) giebt eine schön violette Lösung, die nach einiger Zeit gelbroth wird.

Die Verbindung löst sich in Kalilauge, Natronlauge und in Barytwasser, besonders beim Erwärmen mit gelbrother Farbe. Die Lösung fluorescirt und beim Stehen an der Luft scheiden sich aus ihr kleine, tief rothe Nadeln aus, die sich in ihrem Schmelzpunkt 202° und allen sonstigen Eigenschaften als völlig identisch mit dem Amidomethyl-anthrachinon erwiesen.

Dieses Verhalten gegen Alkalien ist besonders bemerkenswerth. Es deutet darauf hin, dass wir nicht eine einfache Amidoverbindung, sondern eine solche, in der sich noch eine Hydroxylgruppe befindet, in Händen hatten. Die Verbrennung zeigte denn auch, dass sie noch Sauerstoff enthielt:

	Gefunden				Ber. für $C_{15}H_{13}NO$
	I.	II.	III.	IV.	
C	80.70	81.10	80.93	—	80.71 pCt.
H	6.70	5.52	6.28	—	5.83 »
N	—	—	—	6.69	6.27 »

Sie hatte sich aus dem Amidomethylantrachinon durch Austritt von einem Atom Sauerstoff und Eintritt von zwei Atomen Wasserstoff gebildet, also nach der Gleichung:



Zur weiteren Bestätigung dieser Formel wurde noch das salzsaure Salz analysirt. Die oben erwähnten, hellgelben fast weissen, glänzenden Nadeln enthalten noch Krystallwasser, welches sie bei circa 80° abgeben und dabei den Glanz verlieren.

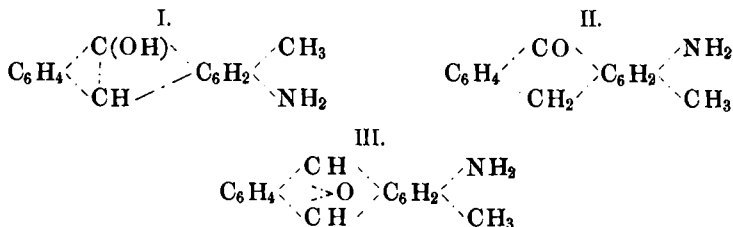
Gewichtsabnahme beim Trocknen:

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$
6.84	6.48. pCt.

Das trockne Salz wurde nun mit Wasser übergossen, wobei es sich in seine Componenten spaltet. Die in Wasser so gut wie unlösliche Base wird abfiltrirt, gewaschen und im Filtrat die Salzsäure bestimmt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$	86.38	85.94 pCt.
HCl	14.16	14.06 »

Da nun die Sauerstoffabspaltung und die Wasserstoffzufuhr nur in der Gruppe $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$ eingetreten sein konnte, so sind hier drei ihrer Struktur nach verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$ möglich, nämlich:



wobei noch unentschieden gelassen werden muss, ob sich die Amidogruppe und die Methylgruppe in einem Kern befinden, oder ob sie auf beide vertheilt sind. Der vorliegenden kommt ohne Zweifel die mit I. bezeichnete zu, denn nur so erklärt sich ihre Löslichkeit in Alkalien, und wir bezeichnen sie deshalb mit dem Namen: »Amidomethylanthranol.«

Acetylamidomethylanthranol.

Während ein Körper nach Formel I. constituirt ein Diacetylderivat liefern würde, muss ein solcher nach Formel II. oder III. ein Monoacetylderivat geben. Wir haben den Versuch zur weiteren Begründung obiger Formel angestellt: Man erhält die Verbindung in frisch ge-

fälltem Zustande in Form weisser Flocken, die aber an der Luft dunkler werden. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz und es krystallisiren daraus, besonders auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung, fast weisse, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 170° liegt. Die Krystallisation muss sehr schnell vor sich gehen, sonst tritt bald Zersetzung ein. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO(C_2H_3O)_2$	Berechnet für $C_{15}H_{12}NO(C_2H_3O)$
C	73.25	74.26	76.98 pCt.
H	5.73	5.53	5.66 »

Das Amidomethylantranol ist nicht die einzige Verbindung, welche sich bei der Reduktion des Amidomethylanthrachinons unter den oben angegebenen Bedingungen bildet. Es tritt, obwohl nur in sehr geringer Menge, ein in Salzsäure unlöslicher Körper auf, welcher neben dem rothen Phosphor zurückbleibt, nachdem das Rohprodukt der Reduktion mit Salzsäure ausgekocht worden ist. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und wird auf diese Weise vom Phosphor getrennt: er destillirt mit Wasserdämpfen und schmilzt unter 100° und erinnert auch durch seinen Geruch sehr an das Anthracenbihydrür, welches auch einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt (108°) hat und sich ebenfalls bei der Reduktion des Amidoanthrachinons bildet. Wahrscheinlich liegt hier ein Methylanthracenbihydrür vor.

Ob zur Bildung eines Amidomethylantracens die Anwendung von Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur oder die anderer Reduktionsmittel nöthig ist, oder ob dies bei erneuter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schon gebildetes Anthranol geschieht, darüber müssen weitere Versuche Aufschluss geben.

Berlin, Organisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

142. O. Fischer und L. German: Zur Kenntniss der violetten Derivate des Triphenylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. März.)

Von den mannigfaltigen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe ist das Methylviolett bisher am wenigsten untersucht, wohl aus dem Umstande, dass dieser Körper sowie seine Derivate der Reindarstellung viel grössere Schwierigkeiten bieten, als die anderen Triphenylmethanderivate.