

Die eigentliche Frage, ob das Pyrosulfurylchlorid dem Avogadro'schen Gesetz entgegen nur die Hälfte der theoretischen Dampfdichte zeigt, ist in übereinstimmender Weise von Hrn. Konowalow und von uns im negativen Sinne entschieden worden.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

318. H. Roemer: Reduktionen in der Anthracenreihe.

V. Amidomethylantracenbihydrür.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni vom Verfasser.)

Wenn *m*-Amidoanthrachinon 1—1½ Stunden mit Jodwasserstoffsäure, vom specifischen Gewichte 1.7, und rothem Phosphor gekocht wird, so bildet sich, wie ich gezeigt habe¹⁾, Anthracylamin, das Anilin der Anthracenreihe und zwar in nahezu theoretischer Menge; nur wenn kürzere Zeit gekocht wird erhält man ein Nebenprodukt, welches ich noch nicht näher untersucht habe, aber welches seinen Eigenschaften nach ein Amidoanthranol ist. Viel weniger leicht wird das andere von mir dargestellte Amidoanthrachinon, die Orthoverbindung²⁾, von Jodwasserstoffsäure angegriffen, wie mir ein Vorversuch zeigte, und noch schwieriger schliesslich das Amidomethylantrachinon, worauf ich schon in Gemeinschaft mit Hrn. W. Link hinwies. Es ist damals nichts über die Constitution dieser Verbindung, sowie des entsprechenden Oxymethylantrachinons erwähnt worden, ausser dass Letzteres, seinen Eigenschaften nach, mehr dem (*o*-)Erythrooxyanthrachinon als dem (*m*-)Oxyanthrachinon ähnlich sei; es sollte vorher mit dem von A. Baeyer und Drewsen³⁾ aus Parakresol und Phtalsäureanhydrid dargestellten Erythrooxymethylantrachinon, in welchem also die Hydroxyl- und Methylgruppe die Stellung 1.4 annehmen, und mit dem es den wenigen Eigenschaften nach, die von demselben angegeben sind, Aehnlichkeit hat, verglichen werden.⁴⁾ Allein ich habe diesen Körper nur in so geringer Menge erhalten, dass an eine genaue Feststellung des Schmelzpunktes, sowie an eine Analyse gar nicht zu denken war, und auch Baeyer und Drewsen führen weder Analyse noch Schmelzpunkt an. Ich muss daher vorläufig darauf verzichten, den Platz wenigstens der Hydroxylgruppe im Oxymethylantrachinon, resp. der Amidogruppe im Amidoanthrachinon festzustellen, indessen

¹⁾ Diese Berichte XV, 223.

²⁾ Diese Berichte XV, 1786.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 346.

⁴⁾ Von dem anderen noch bekannten, aus *o*-Kresol gewonnenen Oxymethylantrachinon. (C₁₄H₈:OH = 2:3). ist es total verschieden.

geht aus dem Folgenden hervor, und darauf kommt es hier hauptsächlich an, dass die Methylgruppe sich in der Orthostellung zur Ketongruppe befindet. — Das zu den Versuchen dienende Amidomethylantrachinon war aus einem Methylantrachinon dargestellt, welches den Schmelzpunkt 177—179⁰ zeigte; dieser Schmelzpunkt stimmt nun überein mit dem des einen der beiden bekannten Methylantrachinone, nämlich mit dem von Wachendorff und Zincke¹⁾ entdeckten; das andere Methylantrachinon schmilzt nach O. Fischer bei 162—163⁰. Aber nicht allein durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch ihre verschiedene Löslichkeit unterscheiden sich die beiden Isomeren und dieser Unterschied ist bestimmend; das bei 177—179⁰ schmelzende ist äusserst leicht löslich in Eisessig und in Benzol, gerade wie dasjenige, welches zur Darstellung des Amidomethylantrachinons diente, das andere, bei 162—163⁰ schmelzende, wird nur schwer von diesen Lösungsmitteln aufgenommen. Von diesem letzteren ist nach den Versuchen von Nietzki²⁾ zu schliessen, dass es die Methylgruppe in der Metastellung hat, indem derselbe aus dem Methylchinizarin, OH, CH₃, OH, ein Methylantracen darstellte, welches in alkoholischer Lösung, mit Salpetersäure gekocht, in das bei 162—163⁰ schmelzende Methylantrachinon übergeht. Hieraus folgt weiter, dass im Methylantrachinon von Wachendorff und Zincke sich die Methylgruppe in der Orthostellung befindet. Es scheint demnach, dass, wenn diese der $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$ -Gruppe am nächsten liegende Stelle, sei es durch die Methyl- oder die Amidogruppe, besetzt ist, die Reduktion bis zur $\begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{matrix}$ -Gruppe schwieriger erfolgt, als wenn dies nicht der Fall ist; man kann dies aus dem Verhalten des *m*-Amidoanthrachinons im Vergleich zu dem des *o*-Amidoanthrachinons und des Amido-*o*-methylantrachinons der Jodwasserstoffsäure gegenüber folgern.

Wendet man zur Reduktion des Amido-*o*-methylantrachinons eine Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 an, so erhält man nach 1—2 stündigem Kochen das Amidomethylantranol, einen in Kalilauge noch löslichen Körper; kocht man länger unter ab und zu erneutem Zusatz von Jodwasserstoffsäure, so resultirt im Wesentlichen dasselbe Produkt, nur sehr wenig eines in Kalilauge unlöslichen und gleichzeitig in Salzsäure löslichen Körpers hat sich gebildet.

Um nun die Gruppe $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$ vollständig zu reduciren, wurde

¹⁾ Diese Berichte X, 1485.

²⁾ Diese Berichte X, 2012.

im geschlossenen Rohr erhitzt und zwar 5 g Amidomethylantrachinon mit 8—10 g rothem Phosphor und 20 g Jodwasserstoffsäure, 1,96, 2 Stunden auf 150°. Es hat sich etwas Phosphorwasserstoff, ziemlich viel Jodphosphonium und das jodwasserstoffsäure Salz einer Base in Form eines hellgrauen, krystallinischen Pulvers gebildet; dasselbe wird mit wenig Wasser gewaschen, mit Ammoniak übergossen und die in Freiheit gesetzte Base durch Lösen in stark verdünnter, kochender Salzsäure, von der sie sehr leicht aufgenommen wird, von etwa noch unverbrauchtem Phosphor getrennt. Die salzsaure Lösung erstarrt beim Erkalten, und besonders auf Zusatz von concentrirter Salzsäure, zu einem Brei weisser, glänzender Nadeln; sie zeigen den constanten Schmelzpunkt 245°. Dieses Salz wird nun wiederum durch Ammoniak zersetzt und man erhält die Base jetzt in Form schwach hellgelb gefärbter, kleiner Nadeln. Zum Umkrystallisiren ist es am Besten, dieselben in überschüssigem Alkohol zu lösen, bis zum Kochen zu erwärmen und nach und nach Wasser hinzuzugeben; dabei erstarrt die Lösung zu einem Brei ganz hellgelb gefärbter, glänzender Blättchen, die den Schmelzpunkt 78—79° zeigen. Der Schmelzpunkt ändert sich nicht durch häufiges Umkrystallisiren, auch bleibt er derselbe, wenn die Base noch einmal durch das salzsaure Salz gegangen ist; er liegt auffallend niedrig im Vergleich zu dem des Ausgangsproductes, des Amidomethylantrachinons (202°), und erinnert an das Heruntergehen des Schmelzpunktes des Anthracens (213°), wenn dieses in das Bihydrür (107°) verwandelt wird.

Die Analyse der bei 60° und dann über Schwefelsäure getrockneten Substanz zeigte denn auch, dass sich ein solches Wasserstoffadditionsproduct, das »Amidomethylantracenbihydrür«, gebildet hatte.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_8 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{---} \\ \text{C} \end{array} \cdot H_2$	$C_{14}H_8 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{---} \\ \text{C} \end{array} \cdot H_3$
C	85.85	85.88	86.12	86.95 pCt.
H	7.44	7.63	7.18	6.28 »

Analyse II wurde mit einer bei 120° getrockneten, also geschmolzenen Substanz ausgeführt, um zu sehen, ob die bei 60° getrocknete kein Wasser mehr zurückhält.

Die Eigenschaften sind folgende:

Schmelzpunkt 78—79°. Sublimirt erst bei circa 130—140° unter geringer Zersetzung.

In Wasser fast unlöslich.

In Alkohol und in Aether sehr leicht löslich mit hellgelber Farbe und schwacher Fluorescenz.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol ebenfalls sehr leicht löslich.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

In Eisessig sehr leicht löslich.

In verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure farblos löslich. beim Erkalten scheiden sich die betreffenden Salze in Form weisser Nadeln aus.

In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Die Lösung wird nach kurzer Zeit grün, es entweicht schweflige Säure und es hat sich eine Sulfosäure gebildet.

Concentrirte Salpetersäure giebt eine zuerst grüne, dann gelbe Lösung.

Arsensäure giebt eine braunrothe Schmelze.

Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Kaliumnitrit eine grüne Lösung, aus der Ammoniak einen rothen Niederschlag fällt.

In Kalilauge unlöslich. (Amidomethylantranol ist mit gelber Farbe darin löslich.)

Mit Zinkstaub und Kalilauge gekocht entsteht keine gefärbte Lösung. (Amidomethylantranol giebt eine grüne Lösung.)

Zur weiteren Bestätigung der Formel wurde noch das salzsaure Salz analysirt. Es lieferte durch Zersetzen mit Ammoniak:

	$C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_2 \end{matrix} \cdot H_2 \cdot HCl$ verlangt
84.75 pCt. Base	85.13 pCt. Base
14.88 » Salzsäure	14.87 » Salzsäure.

Acetylamidomethylantracenbihydrid.

Es wird in Form von weissen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 198° schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt auffallend hoch. (Fast ohne Ausnahme schmelzen die Acetylverbindungen der Anthracenderivate niedriger, als die freien Verbindungen.) Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether mit schwach blauer Fluorescenz. Sie sind unlöslich in Salzsäure; eine Zerlegung tritt weder beim Kochen mit Salzsäure noch mit Kalilauge ein; es findet dies erst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° statt, wobei das salzsaure Salz der Base entsteht. Dieselbe, durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, krystallisirt aus Alkohol in stärker gelb gefärbten Blättchen, als die zur Acetylierung angewendete; auch zeigt die Lösung eine stärkere Fluorescenz, sie hat jedoch denselben Schmelzpunkt und im Uebrigen genau dieselben Eigenschaften. Es ist somit bei der Acetylierung eine Abspaltung von Wasserstoff nicht eingetreten.

Die Analyse gab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot H_2$	Berechnet für $C_{14}H_8 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C	81.15	81.27	81.92 pCt.
H	7.21	6.77	6.02 »

Schliesslich will ich noch einige Versuche erwähnen, die angestellt wurden, um das Hydrür in die Base selbst, das Toluidin der Anthracenreihe, zu verwandeln.

Erhitzen auf 230° lässt es so gut wie unverändert; es krystallisirt dann nur in etwas dunkler gelb gefärbten Blättchen, und die Lösung in Aether fluorescirt stärker als die der nicht erhitzten Substanz. Diese gelbe Färbung verschwindet nicht beim häufigen Umkrystallisiren, noch durch Verwandeln in das salzsaure Salz, sie erinnert an die, welche dem Anthracen so hartnäckig anhaftet und die nur durch Destillation mit Kali oder Kalk verschwindet.

Eine Analyse zeigte denn auch, dass die Zusammensetzung trotz des Erhitzens dieselbe geblieben war.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot H_3$
C	86.17	86.12 pCt.
H	7.50	7.18 »

Behandeln mit Chromsäure liefert einen zum grössten Theil in Salzsäure unlöslichen Körper; concentrirte Schwefelsäure wirkt, wie schon oben erwähnt, auch nicht in gewünschter Weise.

Ich will daher die Base, die als höheres Homologes des Anthracylamins Interesse verdient, auf anderem Wege zu gewinnen suchen.

Berlin, Org. Laborat. der techn. Hochschule.

319. A. Bollert: Derivate des Anthramins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juni von Hrn. Liebermann).

Die weitere Untersuchung des Anthramins hat ergeben, dass diese Verbindung mehrere, namentlich im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen des Benzols und Naphtalins, bemerkenswerthe Eigenschaften zeigt. Die zuerst von Liebermann und Hagen¹⁾ bei der Bildung des Anthroläthers ($C_{14}H_9 \cdot O \cdot C_9H_5$) (erhalten durch Kochen des Anthrols mit salzsäurehaltigem Alkohol) ausgesprochene Erfahrung, dass diese Reaktion eine vom Phenol aus durch α -, dann β -Naphtol

¹⁾ Diese Berichte XV, 1427