

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

zum Anthrol sich immer mehr, zuletzt derart steigernde ist, dass dadurch in diesem Punkte das Anthrol dem vorbildlichen Phenol ganz unähnlich erscheint, diese Erfahrung, die sich auch in dem Verhalten der Phenole gegen Ammoniak ausdrückt, durch welches das prototype Phenol nur unter ganz besonderen Bedingungen, das Anthrol aber durch eine 10 procentige Ammoniaklösung schon bei 150—200° quantitativ in Anthramin überföhrbar ist, macht sich auch in dem Verhalten des Anthramins nach vielen Richtungen geltend.

Dianthramin, $(C_{14}H_9)_2NH$. Kocht man Anthramin mit Eisessig, so löst sich dasselbe auf, alsbald aber scheiden sich kleine glänzende Blättchen aus, die sich selbst bei Zusatz von mehr Eisessig nicht wieder lösen. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lassen sie sich nicht gut umkrystallisiren, man erhält die neue Verbindung jedoch vollkommen rein, wenn man zur Darstellung reine Materialien anwendet und den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol auskocht, um das anhaftende Acetylanthramin sicher zu entfernen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $(C_{14}H_9)_2NH$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	91.06	•91.12	—	— pCt.
H	5.15	5.37	—	— „
N	3.79	—	3.86	3.71 „

Das Dianthramin hat fast dasselbe Aussehen wie das Anthramin; die kleinen glänzenden Blättchen haben nur eine mehr grüne als gelbe Färbung. Es schmilzt noch nicht bei 320° und ist durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit schön blaugrüner Farbe löslich. Beim Erhitzen mit Amylnitrit bildet es eine rothgefärbte Nitrosoverbindung, die sich ebenfalls durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Dieselbe giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion. Das Diphenylamin bildet sich bekanntlich erst durch Erhitzen von Anilin und salzsaurem Anilin auf höhere Temperatur. Dagegen haben Liebermann und Jacobson gezeigt,¹⁾ dass vom β -Naphthylamin nach zwölfstündigem Kochen mit Eisessig etwa 10 pCt. in Dinaphthylamin übergeföhrt werden. Das Anthramin hingegen liefert schon nach halbstündigem Erhitzen mit Eisessig 50 pCt. Dianthramin.

Trimethylanthrammoniumjodid, $C_{14}H_9(CH_3)_3N \cdot J$ bildet sich sehr leicht und in überwiegender Menge, wenn man Jodmethyl im Ueberschuss auf Anthramin bei einer Temperatur von 100° mehrere Stunden einwirken lässt, wobei man zweckmässig zur Lösung des Anthramins etwas Methylalkohol hinzufügt. Die schwach gelb gefärbte, feste Masse, die sich im Rohr ausgeschieden findet, wird von der

¹⁾ Liebig's Annalen Bd. 211, S. 43.

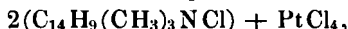
Flüssigkeit abfiltrirt und mit viel kochendem Wasser zur Lösung gebracht. Um etwa vorhandene jodwasserstoffsäure Salze des Mono- und Dimethylanthramins zu zersetzen und deren Basen abzuscheiden, fügt man zu der wässrigen Lösung etwas Ammoniak hinzu und filtrirt heiss. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich alsdann schwach gelb gefärbte Krystalle in Form von flachen Nadeln ab, welche die neue Verbindung darstellen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren wird dieselbe vollkommen rein erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_9(CH_3)_3NJ$.

	Berechnet	Gefunden
J	34.96	34.90 pCt.

Das Jodid löst sich nur schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und ist in Alkohol fast unlöslich. Die stark verdünnte Lösung zeigt eine schwach blaue Fluorescenz. Die Verbindung schmilzt und zersetzt sich zugleich bei 215^0 (uncorr.). Sie zeigt die für die Jodide der Ammoniumbasen charakteristische Eigenschaft von Kalilauge nicht zersetzt zu werden.

Trimethylanthr ammoniumoxydhydrat, $C_{14}H_9(CH_3)_3N.OH$. Behandelt man die wässrige Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirt, auf die Haut ätzend wirkt und überhaupt alle Eigenschaften einer Ammoniumbase besitzt. Durch Neutralisiren der Base mit Säuren entstehen gut krystallisirende Salze. Im Gegensatz zu dem Jodid ist das Chlorid selbst in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt daher nur aus concentrirteren Lösungen. Die kleinen, glänzenden Krystalle werden beim Trocknen trübe. Auf Zusatz von Platinchlorid zu ihrer wässrigen Lösung scheidet sich

Trimethylanthr ammoniumplatinchlorid,

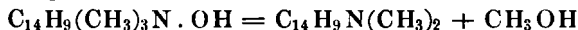


als ein schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ergab bei der Analyse

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.42	22.53 pCt.

Dimethylanthramin, $C_{14}H_9N.(CH_3)_2$.

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft zeigt die wässrige Lösung der Ammoniumbase beim Eindampfen auf dem Wasserbade. Es scheiden sich nämlich dabei schön gelb gefärbte, unlösliche Krusten ab, welche aus Dimethylanthramin bestehen, indem sich die Base nach der Gleichung



zersetzt. Zweckmässiger und schneller geschieht diese Zersetzung dadurch, dass man die zur Trockne eingedampfte Base auf die Tem-

peratur von 120 bis 130° erhitzt. Man kocht alsdann die Masse mit Wasser aus und löst den Rückstand in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich aus demselben dünne Blättchen aus, die nach dem Trocknen einen schönen Goldglanz besitzen. Dieselben schmelzen ohne Zersetzung bei 155° und lösen sich ziemlich leicht in heissem Alkohol mit grüner Fluorescenz. Im Vergleich zum Anthramin löst sich diese Base viel leichter in heisser verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen, glänzenden Blättchen aus, welches ebenso wie das salzsaure Anthramin durch Wasser zersetzt wird.

Da die procentische Zusammensetzung des Dimethylanthramins von der des Anthramins nur wenig abweicht, so wurde zur Analyse das Platindoppelsalz der Base dargestellt. Dasselbe erhält man am besten, indem man eine heiss gesättigte, wässrige Lösung des salzsauren Dimethylanthramins zu einer Lösung von Platinchlorid hinzufügt und den entstandenen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auswäscht.

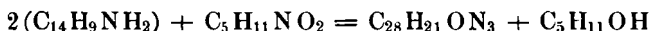
Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.91	23.01 pCt.

Nitrosirung des Anthramins. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Anthramin Amylnitrit und erhitzt bis zum Sieden, so scheidet sich aus der roth gefärbten Flüssigkeit ein rother, krystallinischer Niederschlag aus, welcher in Alkohol nur wenig löslich ist. Derselbe wurde so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis letzterer mit rein rother Farbe abließ und keine grüne Fluorescenz mehr zeigte. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung, $C_{28}H_{21}ON_3$, führten.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80.96	80.24	80.59	— pCt.
H	5.06	5.32	5.18	— »
N	10.12	—	—	10.20 »

Demnach würde die Bildung der Verbindung nach der Gleichung



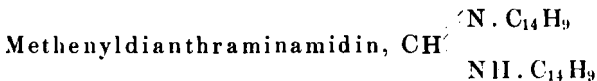
vor sich gehen und die Gruppierung im Molekül wahrscheinlich folgende sein:



Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von freier salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Anthramin in der Kälte einwirken lässt. Dieses Ver-

halten des Anthramins gegen salpetrige Säure kann oft sehr zweckmässig als Erkennungsmittel für unverändertes Anthramin benutzt werden, indem man die zu prüfende Substanz in Alkohol löst und zu der kalten Lösung verdünnte salpetrige Säure tropfenweise hinzufügt. Eine schön rothe Färbung der Flüssigkeit oder ein sich ausscheidender rother Niederschlag beweist die Gegenwart von Anthramin.

Die neue Verbindung löst sich sehr wenig in Alkohol, Aether und Eisessig, in grösserer Menge in Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff mit schön rother Farbe. Sie schmilzt bei 250° , ohne sich zu zersetzen. Von Kalilauge und verdünnten Säuren wird sie nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure erzeugt in der Kälte eine blaue Lösung, durch Zinnchlorür lässt sie sich in der Wärme leicht reduciren, wobei als Reduktionsprodukt Anthramin entsteht.



In der Absicht zum Isonitril des Anthramins zu gelangen, wurde Anthramin in alkoholischem Kali gelöst und der Wirkung von Chloroform ausgesetzt. Dabei bildete sich in der Kälte ein Produkt, welches nach Verjagung des Alkohols einen deutlichen Isonitrilgeruch besass, daneben aber noch einen eigenthümlichen anderen Geruch. Derselbe verschwand jedoch beim Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei ein Erwärmen nicht zu vermeiden war, und es ergab sich schliesslich dieselbe Substanz, die auch erhalten wird, wenn man Chloroform in der Wärme einwirken lässt, und die wahrscheinlich das Methenyldianthraminamidin ist. Dieselbe ist in heissem Alkohol leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten als ein braungelbes, nicht krystallisirendes Produkt aus. Dasselbe wurde wiederholt in heissem Alkohol gelöst und durch Abkühlung daraus wieder ausgeschieden. Schliesslich zeigte die Substanz keinen Geruch mehr. Die Zahlen, welche die Analyse ergab, entsprechen nicht der Zusammensetzung des Anthraisonitrils, sondern mehr der Formel des Amidins.

	Berechnet	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{14}\text{H}_9 \cdot \text{NC}$	für $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9 \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9 \end{array}$	I.	II.
C	88.67	87.88	87.45	86.55 pCt.
H	4.43	5.05	5.97	5.74 »

Erwärmt man die Verbindung kurze Zeit mit stark verdünnter Schwefelsäure und destillirt dann einen Theil der Flüssigkeit ab, so lässt sich im Destillat durch Silbernitrat Ameisensäure nachweisen.

Trotz wiederholter Versuche gelang es bisher nicht, das Anthraisonitril aus der Reaktionsmasse zu isoliren.¹⁾

Formanthramin, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CHO$. Diese Verbindung wurde in der Absicht dargestellt, von ihr aus vielleicht durch Wasserentziehung zum Isonitril zu gelangen. Erhitzt man Anthramin mit einem Ueberschuss von concentrirter Ameisensäure (spec. Gew. 1.22) auf 100° , so löst sich zunächst das Anthramin auf und es scheidet sich alsbald ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der die Formylverbindung des Anthramins darstellt. Derselbe ist selbst in heissem Alkohol schwer löslich und wird am besten dadurch rein erhalten, dass man ihn mit Alkohol auskocht. Nach dem Trocknen zeigt er undeutliche Krystalle von gelbgrüner Färbung. Die Zahlen der Analyse entsprechen der Zusammensetzung $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CHO$.

	Berechnet	Gefunden
C	81.45	81.60 pCt.
H	4.98	5.07 >

Die Verbindung schmilzt bei 242° und wird ebenso wie das Acetanthramin von Kalilauge sehr schwer angegriffen. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Bei längerem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt auf 250° gelang es nicht das Anthraisonitril darzustellen.

Berlin. Org. Laboratorium der technischen Hochschule.

¹⁾ Wegen der Schwierigkeit das Isonitril des Anthramins zu erhalten, habe ich die bisher nicht bekannten Isonitrile des α - und β -Naphtylamins darstellen lassen. Auch diese bilden sich viel weniger glatt als das Phenylisonitril. Nach Beendigung der Reaction des Naphtylamins auf Chloroform und alkoholisches Kali wird das Chloroform und der Alkohol verjagt, die trockene Salzmasse mit Aether extrahirt und dieser mit etwas sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt, um unverändertes Naphtylamin fortzunehmen. Von Salzsäure wird die ätherische Lösung durch etwas Kali befreit. Das beim Verdunsten derselben hinterbleibende harzige Produkt, das keinen sehr starken, aber desto haftenderen Isonitrilgeruch besitzt, wird in wenig Benzol aufgenommen, durch Zusatz von Ligroin von ausfallenden Verunreinigungen getrennt und die Lösung verdunstet. Nach mehrfach wiederholter Reinigung dieser Art wird die Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Das α -Naphthoisonitril ist fast amorph, die β -Verbindung krystallisirt in Nadelchen, die schliesslich den Schmelzpunkt 54° zeigen. Gefunden für β -Naphthoisonitril 86.3 pCt. Kohlenstoff, 4.8 pCt. Wasserstoff und 8.9 pCt. Stickstoff, berechnet 86.3 pCt. Kohlenstoff, 4.6 pCt. Wasserstoff und 9.1 pCt. Stickstoff. Die Verbindungen sind in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; die Ausbeute ist mangelhaft.

Liebermann.