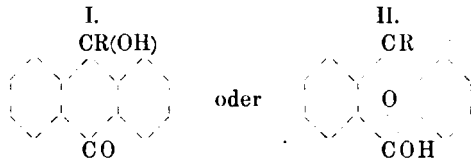


425. C. Liebermann: Zur Constitution der Alkyloxanthranole.

(Eingegangen am 5. August.)

Für die Alkyloxanthranole habe ich in meiner ausführlichen Abhandlung ¹⁾ die beiden Constitutionsformeln



abgeleitet, der ersteren aber ihrer grösseren Einfachheit wegen den Vorzug gegeben. Da seitdem im Hydroxylamin und Phenylhydrazin vortreffliche Reaktionsmittel auf Carbonyle gewonnen sind, so hielt ich behufs Entscheidung zwischen beiden Formeln eine Untersuchung der Alkyloxanthranole nach dieser Richtung für angezeigt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass weder Hydroxylamin noch Phenylhydrazin auf Alkyloxanthranole unter Bildung stickstoffhaltiger Abkömmlinge einwirkt.

Die Versuche wurden mit Aethyl-, Isobutyl- und Isoamyloxanthranol, am ausgiebigsten mit der Isobutylverbindung, ausgeführt, und die Versuchsbedingungen so gewählt, dass möglichst keine Wiederzersetzung der gebildeten Verbindung stattfinden konnte. Sie wurden auch mehrfach, namentlich bezüglich der angewandten Temperaturen, variiert.

Da salzsaures Phenylhydrazin und Isobutyloxanthranol nicht gegen einander reagierten, wurde Isobutyloxanthranol mit freiem Phenylhydrazin in Benzollösung erhitzt, und zwar in drei verschiedenen Versuchen auf 150°, 180° und 210°. Nach Beendigung der Reaction verjagt man das Benzol im Wasserbade, bringt die rückständige, bräunliche Masse eventuell durch Zusatz eines Krystallsplitterchens von Butyloxanthranol zum Erstarren und entfernt das anhaftende Phenylhydrazin durch Abpressen zwischen Fliesspapier im Schraubstock. Wird die abgepresste Substanz in wenig Benzol gelöst und Petroläther zu dieser Lösung gesetzt, so fällt ein grosser Theil des angewendeten Isobutyloxanthranols in Krystallen aus und kann leicht mit allen charakteristischen Eigenschaften rein erhalten werden. Indem die abgedampften Mutterlaugen von Neuem in gleicher Weise behandelt werden, lässt sich das Gesamtproduct der Phenylhydrazinwirkung systematisch durchkrystallisiren. Die anderen Alkyloxanthranole verhielten sich genau ebenso, alle Krystallanschüsse ergaben schliesslich ganz reine, stickstofffreie Alkyloxanthranole.

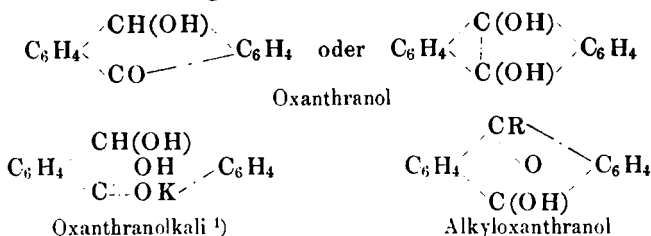
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 114 ff.

Die Versuche mit salzsaurem Hydroxylamin wurden unter Zusatz der äquivalenten Mengen Soda in alkoholischer Lösung bei 160° ausgeführt; die grösste Menge der angewendeten Alkyloxanthranole wurde auch hierbei schliesslich unverändert wiedergewonnen. Dieser Befund stimmt indessen nicht mit den Angaben E. v. Meyer's¹⁾ überein, welcher aus Aethyloxanthranol mit salzsaurem Hydroxylamin eine Oximidoverbindung erhalten haben will. Da v. Meyer bei seinem sonst unter gleichen Bedingungen angestellten Versuch der alkoholischen Mischung vor dem Erhitzen noch einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt hatte, so wurden jetzt auch diese Bedingungen hergestellt. Hierbei wurden die Alkyloxanthranole (Aethyl- und Isoamyloxanthranol wurden angewandt) in der That verändert, indem die Röhren nach dem Erhitzen braune, alkoholische Lösungen und einen Niederschlag enthielten, welcher letzterer aus zwei Substanzen, einer farblosen und einer dunkelgefärbten, bestand. Der farblose Theil löste sich in Wasser auf und bestand der Hauptsache nach aus Salmiak. Der mit Wasser gewaschene, dann auf Porzellan getrocknete, unlösliche, dunkle Theil wurde in Benzol gelöst und in mehreren Absätzen durch allmähliches Hinzufügen von Petroläther in orangebraunen Flocken gefällt. In ähnlicher Weise wurde mit dem Rückstande verfahren, welcher durch Verdunsten der ersten alkoholischen Lösung erhalten war. Auch hier erwiesen sich alle den Haupttheil des angewandten Materials enthaltenden Fällungen stickstofffrei. Es hatte also allerdings eine Einwirkung, aber jedenfalls in anderer Richtung stattgefunden als der, welche von einer Carbonylgruppe bedingt werden würde. Die bei der Reaction entstehenden, nicht sehr einladenden Producte, unter denen sich auch eine kleine Menge Anthrachinon befand, sind übrigens vorläufig nicht weiter untersucht worden.

Dies Verhalten der Alkyloxanthranole giebt demnach die Formel I weniger gut als die Formel II wieder, welche daher für dieselben anzunehmen sein wird. Hiermit ist aber diese Formel keineswegs auch für das Oxanthranol selbst als gültig erwiesen. Vielmehr ist es viel wahrscheinlicher, dass letztere Verbindung, welche in der in Rede stehenden Richtung noch nicht untersucht ist, nach dem Schema I constituirt ist. Hierdurch würden in der That einige bisher unverständliche Verschiedenheiten des Oxanthranols von den Alkyloxanthranolen ihre Erklärung finden. Während nämlich Oxanthranol schön kanariengelb ist und sich in Alkali mit tief blutrother Farbe löst, bilden die Alkyloxanthranole farblose, wasserklar krystallisirende, in Alkali ganz unlösliche Verbindungen.

¹⁾ Journal f. pr. Chem. [2] 29, 497.

Man hätte dann folgende Formeln:



Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

426. Louis E. Levi: Ueber Benzyloxanthranol.

(Eingegangen am 5. August.)

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit des Herrn Prof. Liebermann habe ich durch Einwirkung von Benzylbromid auf Oxanthranol Benzyloxanthranol dargestellt.

Benzyloxanthranol, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Man erhält diese Verbindung leicht, indem man 5 Theile Benzylbromid auf ein kochendes Gemisch von 5 Theilen Anthrachinon, 5 Theilen Zinkstaub, 7.5 Theilen Kali und 100 Theilen Wasser längere Zeit am aufsteigenden Kühler einwirken lässt. Das Benzyloxanthranol ist leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich und schmilzt bei 146° . Aus Benzol, unter Zusatz von Petroleumäther erhält man es in schönen weissen, tafelförmigen Krystallen. Die Analysen ergaben die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$
	I.	II.	
C	84.25	84.22	84.00 pCt.
H	5.66	5.41	5.34 »

¹⁾ Dafür, dass diese ihrer Unbeständigkeit wegen bisher nicht analysirte Verbindung ein blosses Additionsproduct von Oxanthranol und Kali ist, spricht auch die Leichtigkeit ihres Zerfalles, welche u. A. auch die Ursache ist, dass die rothe Lösung des Oxanthranolkalis, wenn man sie in kalte Salmiaklösung laufen lässt, sofort quantitativ alles Oxanthranol fallen lässt.