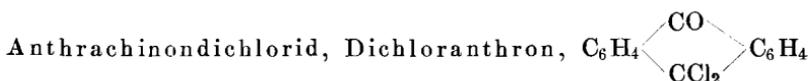


211. Fr. Goldmann: Ueber Derivate des Anthranols.

(Vorgetragen vom Hrn. Professor Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich über die Einwirkung von Brom auf Anthranol berichtet und ein dabei entstehendes Dibromsubstitutionsproduct als analog dem Anthrachinondichlorid von Thörner und Zincke bezeichnet. Die Bildung des Anthrachinondichlorides war hiernach bei der Einwirkung von Chlor auf Anthranol zu erwarten.



In eine kalte concentrirte Lösung von Anthranol in Chloroform wurde während etwa 20 Minuten trockenes Chlorgas geleitet, wobei die Lösung auf Zimmertemperatur erhalten wurde. Nach beendeter Reaction, bei der reichliche Chlorwasserstoffentwicklung stattfand, wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit heissem Ligroïn ausgezogen und das in Lösung gegangene Product aus einer heissen Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt.

Die Substanz wird so in Form von wasserklaren dünnen Prismen erhalten. Dieselben schmelzen bei 132–134°.

Die Verbindung ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht, in kaltem Ligroïn oder Aether ziemlich schwer löslich. Aus der Schwefelkohlenstofflösung erhält man die Substanz beim Verdunsten in schönen wasserklaren Krystallen.

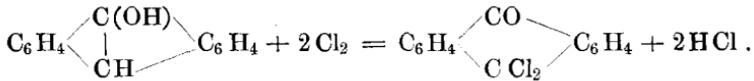
	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8OCl_2$
C	64.62	—	64.12 pCt.
H	3.25	—	3.05 »
Cl	—	26.96	26.72 »

Durch Kochen mit Eisessig oder Alkohol wird die Verbindung vollständig in Anthrachinon übergeführt. Die Chloratome müssen daher in der Mittelkohlenstoffgruppe sich befinden. Die Verbindung ist hiernach und nach ihren Eigenschaften mit dem Anthrachinondichlorid, welches Thörner und Zincke²⁾ bei der Einwirkung von Chlor auf *o*-Tolylphenylketon erhielten, identisch.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2436.

²⁾ Diese Berichte X, 1480.

Aus dem Anthranol entsteht sie nach der Gleichung:



Hr. Privatdozent Dr. A. Fock hatte die Güte, mir über die Krystallform des aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirten Anthrachinondichlorides Folgendes mitzuthemen:

Die Krystalle sind monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.7973 : 1 : 0.6262.$$

$$\beta = 72^\circ 48'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \infty P (110), c = o P (001), p = - P (111).$$

Die Krystalle bilden schwach gelblich gefärbte dünne Prismen, die Basis tritt nur an einzelnen Individuen und zwar ganz untergeordnet auf.

	Beob.	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10 = 74^\circ 36'$		—
$m : c = 110 : 001 = 76^\circ 24'$		—
$p : c = 111 : 001 = 37^\circ 54'$		—
$p : p = 111 : \bar{1}11 = 45^\circ 30'$	45° 2'	
$p : m = 111 : 110 = 38^\circ 38'$	38° 30'	
$p : m = 111 : \bar{1}10 =$	—	71° 25'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auch das analoge Anthrachinondibromid hat Hr. Dr. Fock zu messen die Güte gehabt, wobei er folgende Resultate erhielt:

Die Krystalle sind monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1,5009 : 1 : 1,4708.$$

$$\beta = 70^\circ 43'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = o P (001), p = - P (111), o = + P (\bar{1}11),$$

$$q = \frac{1}{2} P \infty (012), w = + 2 P 2 (\bar{1}21).$$

Schwach gelblich gefärbte Krystalle von 1—4 mm Grösse und recht verschiedenartiger Ausbildung. Meistens herrschen die Flächen der vorderen Pyramide p und der Basis vor, während die übrigen nur ganz untergeordnet ausgebildet sind. Bisweilen sind die Flächen der Pyramide w grösser ausgebildet und zwar theilweise nur einseitig, so dass die Krystalle eine ganz verzernte Ausbildung erhalten.

	Beob.	Berechnet
$p : p = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 81^{\circ} 22'$		—
$c : p = 001 : 111 = 51^{\circ} 34'$		—
$c : o = 001 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 67^{\circ} 56'$		—
$o : o = \bar{1}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1} =$	—	$100^{\circ} 56'$
$o : p = \bar{1}\bar{1}\bar{1} : 111 = 59^{\circ} 20'$		$59^{\circ} 8'$
$c : q = 001 : 012 = 34^{\circ} 51'$		$34^{\circ} 46'$
$c : w = 001 : \bar{1}\bar{2}\bar{1} = 77^{\circ} 4'$		$76^{\circ} 59'$
$w : w = \bar{1}\bar{2}\bar{1} : \bar{1}\bar{2}\bar{1} =$	—	$44^{\circ} 50'$
$w : p = \bar{1}\bar{2}\bar{1} : 111 = 52^{\circ} 22'$		$52^{\circ} 30'$
$w : p = \bar{1}\bar{2}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 53^{\circ} 15'$		$53^{\circ} 23'$
$q : p = 012 : 111 = 82^{\circ} 19'$		$82^{\circ} 9'$
$q : p = 012 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 28^{\circ} 31'$		$28^{\circ} 5'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

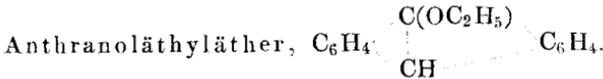
Die eigenthümlichen Verhältnisse, denen Liebermann ¹⁾ bei der Aetherificirung des Oxanthranols begegnete, liessen es von Interesse erscheinen auch das Anthranol, das gleichfalls eine Hydroxylgruppe an der Mittelkohlenstoffgruppe, enthält in dieser Beziehung zu untersuchen. Die Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge auf Anthranol führte zu zwei verschiedenen Aethylverbindungen.

Fein gepulvertes, mit etwas Alkohol angefeuchtetes Anthranol (15 g) wurde mit einer heissen Lösung von Kalihydrat (15 g in etwa 50 ccm Wasser) übergossen und die Mischung am Rückflusskühler schnell zum Sieden gebracht, wobei ziemlich vollständige Lösung zu einer rothbraunen Flüssigkeit erfolgte. Alsdann wurde ein Ueberschuss von Jodäthyl (40 g) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch in gelindem Sieden erhalten. Nach Verlauf von etwa 10—12 Stunden war fast alles Anthranol in Reaction getreten. In der nun grösstentheils entfärbten und neutralen wässrigen Flüssigkeit befand sich ein gelbgefärbtes öliges Product suspendirt. Dasselbe wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen und zuletzt mit Wasser gekocht, wobei unangegriffen gebliebenes Jodäthyl überdestillirte. Das Reactionsproduct wurde alsdann mit Aether aufgenommene, die Lösung filtrirt und der Aether abdestillirt.

Das auf diese Weise gewonnene Oel ist ein Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen. Behandelt man dasselbe in der Kälte mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 65.

leichtsiedendem Lignoïn, so fällt ein schneeweisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich in einer Kältemischung noch vermehrt, während ein anderer Theil in Lösung geht und nach Abdestilliren des Lignoïns als Oel hinterbleibt.



Das in eben angegebener Weise von der krystallinischen Substanz befreite Reactionsproduct stellt ein gelbliches, schweres, dickflüssiges Oel dar.

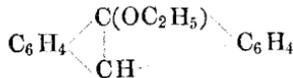
Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben Zahlen, welche auf eine Monoäthylverbindung des Anthranols stimmen.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5$
C	85.82	86.39	86.49 pCt.
H	6.38	6.52	6.31 »

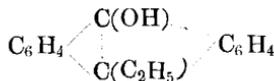
In Benzol, Lignoïn, Aether, Alkohol und Eisessig ist die Verbindung äusserst leicht löslich. Die verdünnten Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Aus allen angegebenen Lösungsmitteln konnte die Verbindung nur als Oel wieder zurückerhalten werden.

Von Chromsäure in Eisessig wird die Verbindung sehr energisch angegriffen; selbst sehr verdünnte Lösungen führen dieselbe in Anthrachinon über.

Hiernach ist die Verbindung wohl als Aethyläther des Anthranols



aufzufassen. Die isomere Verbindung



sollte bei gemässiger Oxydation Aethylanthranol geben, welches aber hierbei auch in der Kälte niemals beobachtet wurde.

Brom wirkt sehr energisch auf eine nicht gekühlte Lösung von Anthranoläthyläther in Schwefelkohlenstoff ein. Zur Erhaltung eines brauchbaren Productes muss man die Lösung des Anthranols in Schwefelkohlenstoff durch eine Kältemischung (—15—20°) stark kühlen und dann eine erkältete Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zufügen. Hierbei fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit kaltem Lignoïn ausgewaschen wird. Derselbe stellt dann ein gelb bis roth gefärbtes krystallinisches Product dar, das aber nur

sehr kurze Beständigkeit besitzt. Bringt man es nämlich aus der Kälte (unter 0°) in Zimmertemperatur, so zerfließt es alsbald unter Ausstossung von viel Bromwasserstoff zu einer öligen Masse. Nach beendeter Zersetzung erstarrt das neue Product wieder.

Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit konnte das ursprüngliche Product nicht zur Analyse gebracht werden.

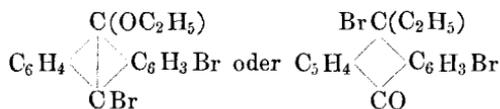
Dibromanthranoläthyläther, $C_{14}H_7Br_2OC_2H_5$.

Aus dem wiedererstarten Zersetzungsproduct konnte dagegen durch Auflösen in warmen Benzol und Fällen mit Ligroïn eine Substanz gewonnen werden, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn in weissen wasserklaren Kryställchen erhalten wurde. Dieselben schmelzen bei $116 - 117^{\circ}$, bei weiterem Erhitzen entwickelt die geschmolzene Masse Brom und Bromwasserstoffsäure.

Die Analysen stimmen auf ein Dibromsubstitutionsproduct des Anthranoläthyläthers.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_7Br_2OC_2H_5$
C	51.30	—	50.59 pCt.
H	3.35	—	3.16 »
Br	—	41.16	42.03 »

Diesem kommt offenbar die Constitutionsformel:

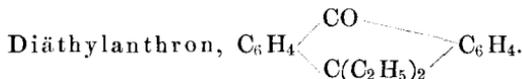


zu, da es beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig, oder auch mit Eisessig allein, ein offenbar in der Mittelgruppe stehendes Bromatom gegen Hydroxyl austauscht.

Die neue Verbindung erscheint, aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, in ziemlich grossen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 135° bis 138° .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}O_2Br$
Br	25.35	25.18 pCt.

Bei weitergehender Oxydation scheint sich Monobromanthrachinon zu bilden.



Das krystallisirte Reactionsproduct, welches man wie oben erwähnt neben dem Anthranoläthyläther aus Anthranol durch Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge erhält, lässt sich aus einer heissen Mischung von Ligroïn und Benzol umkrystallisiren und wird so in Form schöner wasserklarer Krystalle erhalten. Dieselben schmelzen unzersetzt bei 136° .

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8O(C_2H_5)_2$
C	86.43	86.62	86.40 pCt.
H	7.30	7.32	7.20 »

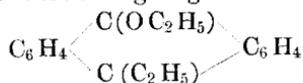
In Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether ist die Verbindung sehr leicht, in kaltem Ligroin ziemlich schwer löslich. Kochende wässrige Alkalien lösen die Verbindung nicht.

Das Diäthylanthron zeichnet sich durch seine Beständigkeit gegen viele Reagentien aus und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem Anthranoläthyläther.

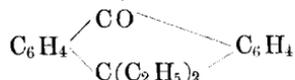
Von Chromsäure in Eisessig wird die Verbindung erst nach langem Kochen in Anthrachinon übergeführt. Brom in Schwefelkohlenstoff ist ohne Einwirkung. Ebenso konnte durch Erhitzen der Verbindung mit einer Lösung von Salzsäure in Eisessig auf 180° im zugeschmolzenen Rohre keine Veränderung hervorgerufen werden. Jodwasserstoffsäure und Phosphor wirken erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre ein und führen das Diäthylanthron in ein schön krystallisirendes Reductionsproduct über.

Das Diäthylanthron erhält man in grösserer Menge, wenn man bei der Aethylierung des Anthranols einen grösseren Ueberschuss von concentrirter Kalilösung und von Aethyljodid anwendet und die Reaction tagelang fortsetzt. Aus fertig gebildetem Anthranolmonoäthyläther erhält man sie zwar anscheinend durch weitergehende Aethylierung, aber immer nur in kleiner Menge.

Da das Anthranol nur ein Sauerstoffatom enthält, so muss jedenfalls eine der Aethylgruppen an Kohlenstoff gebunden sein. Man sollte demnach für die neue Verbindung folgende Constitutionsformel

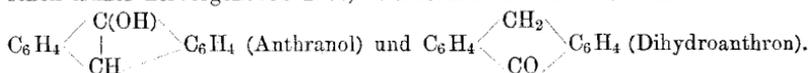


erwarten. Die folgende Reaction, bei welcher der Sauerstoff der Verbindung entfernt wird, ohne dass eine Aethylgruppe austritt, zeigt aber, dass der Verbindung vielmehr eine Formel zukommt, bei der beide Aethylgruppen an Kohlenstoff gebunden sind, und zwar wahrscheinlich die folgende:

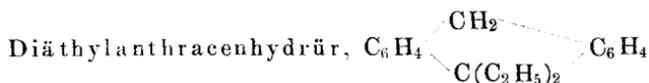


weshalb sie nach Liebermann's Nomenclatur die Bezeichnung Diäthylanthron erhält¹⁾.

¹⁾ Für die Reductionsstufe $C_{14}H_{10}O$ des Anthrachinons sind, wie ich schon früher hervorgehoben habe, zwei isomere Formen denkbar:



Zu letzterer Form gehört offenbar das obige Diäthylanthron. Ob sich das-



Zur Abspaltung des Sauerstoffes wurde Diäthylanthron mit dem halben Gewicht rothen Phosphors und dem fünffachen Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew. drei Stunden auf 180—200° erhitzt. Die nach dem Auswaschen des Reactionsproductes mit Wasser zurückbleibende Substanz lässt sich durch Abpressen und mehrmaliges Auskrystallisiren aus Aether leicht reinigen und wird in schönen klaren Krystallen erhalten, die bei 48—50° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}$
C	91.69	91.53 pCt.
H	8.60	8.47 „
	100.29.	

Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in kaltem Ligroin und Aether, zerfließt in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von Chromsäure in Eisessig wird er schon in der Kälte glatt in Diäthylanthron zurückverwandelt.

Von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}$ sind bereits verschiedene Kohlenwasserstoffe bekannt, am nächsten verwandt sind dem Diäthylanthron das Isobutylanthracenhydrür von Liebermann¹⁾ und das Tetramethylanthracenhydrür von Anschütz²⁾, deren Isomerie sich aus ihrer bekannten Constitution ergibt. Entsprechend auch in anderen Reihen Beobachtetem, schmilzt die Tetramethylverbindung am höchsten (bei 170.5—171°), während die Isobutylverbindung ein Oel ist.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

selbe durch Umlagerung des Aethylanthranoläthyläthers oder aus vielleicht dem Anthranol beigemengten isomeren Dihydroanthron bildet, muss vorläufig dahingestellt werden. Möglicherweise gehen Anthranol und Dihydroanthron in einander über. Der Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch Alkyle bei der gewöhnlichen Aethylirung dieser Verbindung muss hier offenbar auf dieselben Ursachen wie der gleiche Vorgang beim Oxyanthranol, den ich früher ausführlich geschildert habe, zurückgeführt werden. Offenbar sind die Wasserstoffe der Mittelkohlenstoffe im Dihydroanthron,

C_6H_4 $\begin{array}{l} \nearrow CO \\ \searrow CH_2 \end{array}$ C_6H_4 zu diesem Verhalten durch die unmittelbare Verbindung mit zwei Phenylresten und mit der in Ortho-Stellung befindlichen Carbonylgruppe befähigt, so dass sich hier ein ähnlicher Einfluss der acidificirenden Wirkung der Phenylgruppen zeigt wie in den von V. Meyer (diese Berichte XX, 534, 2944) ausführlicher erörterten Fällen. Liebermann.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **212**, 78.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **235**, 317.