

salz ist dem vorigen sehr ähnlich und kann in derselben Weise isolirt werden, unterscheidet sich aber sofort dadurch von jenem, dass seine wässrige Lösung auch beim Erwärmen keinen Silberspiegel giebt. Daher reducirt auch die Säure in der Kälte Permanganatlösung nicht. Ihr Calcium- und Baryumsalz krystallisiren beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen oder beim Fällen derselben mit Alkohol in hübschen Nadelchen. Das salzsaure Salz bildet zerfliessliche Krystalle.

Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel $C_7H_{11}NO_3$.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{11}NO_3$
C	53.69	53.94	53.50 pCt.
H	7.44	7.31	7.01 »
N	8.91	8.98	8.92 »

Das Calciumsalz bei 110^0 getrocknet ergab:

	Gefunden		Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ca$
Ca	10.95	10.86	11.34 pCt.

Das bei 120^0 getrocknete Baryumsalz ergab:

	Gefunden		Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ba$
Ba	29.84		30.50 pCt.

Das Silbersalz enthielt:

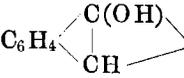
	Gefunden		Ber. für $C_7H_{10}NO_3Ag$
Ag	40.88		40.90 pCt.

Vielleicht ist diese Säure ein Derivat des Tropigenins, das selbst ein entmethylyrtes Tropin ist.

Bei den vorstehenden Arbeiten bin ich durch die Herren Dr. H. Sachse und A. Hartmann aufs Beste unterstützt worden, wofür ich denselben auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

400. Fr. Goldmann: Ueber Mesoanthramin.

(Eingegangen am 4. August.)

Von den Monohydroxyderivaten des Anthracens sind bisher zwei bekannt, von denen das eine, das Anthrol, C_6H_4  $C_6H_3(OH)$, das Hydroxyl im Benzolkern, das andere, das Anthranol, C_6H_4  C_6H_4 , dieselbe Gruppe im Mittelkohlenstoffkern enthält. Von den entsprechenden Monoamidverbindungen ist bisher nur

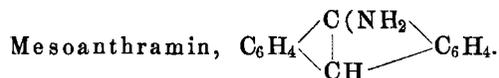
die eine, das gleichzeitig von Liebermann¹⁾ und Römer²⁾ ent-

deckte Anthramin, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{array} C_6H_3 \cdot NH_2$, dargestellt worden, das

in der Stellung der Amidogruppe dem Anthrol entspricht. Das zweite,

dem Anthranol entsprechende Amidoprodukt, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(NH_2) \\ | \\ \diagdown CH \end{array} C_6H_4$,

dessen Amidgruppe sich an einem der Mittelkohlenstoffatome befindet und das man daher als Mesoanthramin bezeichnen kann, war bisher nicht bekannt. Da zu hoffen stand, dass die prägnanten Unterschiede, welche die beiden isomeren Hydroxylderivate zeigen, sich auch bei den entsprechenden Amidverbindungen geltend machen würden, so war es mir von Interesse, das Mesoanthramin darzustellen. Um dies Ziel zu erreichen, ging ich vom Anthranol aus.



Fein gepulvertes Anthranol wird im Einschmelzrohr mit der zwanzigfachen Gewichtsmenge concentrirten, wässrigen Ammoniaks (25 proc.) etwa 12 Stunden auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt besteht nach dem Erkalten aus goldgelben, in einer gelben Lösung suspendirten Blättchen. Letztere werden schnell abfiltrirt und auf Porzellan getrocknet. Zur Reinigung wird das Product mit kaltem absoluten Alkohol aufgenommen, die Lösung mit alkoholischer Salzsäure versetzt und der reichlich entstandene Niederschlag des in Alkohol schwer löslichen salzsauren Salzes von den gefärbten Mutterlaugen abfiltrirt. Das trockene salzsaure Salz wird mit wässrigem Ammoniak übergossen, wodurch die Base schon in der Kälte in Freiheit gesetzt wird. Durch Aufnehmen mit kaltem Alkohol und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser wird dieselbe in schönen, goldglänzenden Blättchen erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. der theoretischen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9 \cdot NH_2$
C	87.15 —	87.05 pCt.
H	5.81 —	5.70 »
N	— 7.58	7.25 »

Die Verbindung ist nicht sehr luftbeständig; nach kurzer Zeit verlieren die Blättchen selbst beim Stehen im Exsiccator ihren Glanz und färben sich dunkel, wodurch sich die Verbindung auch von dem viel beständigeren Anthramin unterscheidet. Einen scharfen Schmelz-

¹⁾ Diese Berichte XV, 226.

²⁾ Diese Berichte XV, 223.

punkt zeigt die Base nicht, da sie sich schon unterhalb desselben gegen 115° theilweise zersetzt.

In kochendem Wasser ist die Base nur spurenweise, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich.

Von Wichtigkeit schien es, das Verhalten der neuen Verbindung bei der Oxydation festzustellen.

Anthramin (in Form seiner Acetylverbindung) wird dabei ganz wie die entsprechende Hydroxylverbindung, das Anthrol, in das zugehörige Anthrachinonderivat — Amido- resp. Oxyanthrachinon — übergeführt. Das neue Mesoanthramin dagegen muss seiner Constitution nach offenbar Anthrachinon liefern. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Die Oxydation der neuen Base mit Chromsäure in Eisessiglösung führte glatt zu Anthrachinon.

Salzsaures Mesoanthramin, $C_{14}H_9NH_2 \cdot HCl$.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure, so verschwindet die Fluorescenz der Lösung und es scheidet sich das Salz in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9NH_2HCl$
Cl	15.9	15.47 pCt.

Auch diese Verbindung ist nicht besonders luftbeständig. Durch kaltes Wasser wird sie sogleich in Salzsäure und die freie Base zerlegt. In kochender Salzsäure (25proc.) ist das Salz nur sehr wenig löslich. Aus absolutem Alkohol, in dem es schwer löslich, lässt es sich unverändert umkrystallisiren.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Mesoanthramins zeigt mit Diazobenzolsulfosäure zusammengebracht eine schöne Farbenreaction, die auch zur Erkennung des Salzes dienen kann. Die alkoholische Lösung färbt sich sofort in der Kälte prachtvoll fuchsinroth und scheidet alsbald einen rothen Niederschlag ab, der wahrscheinlich ein Azofarbstoff ist. In trockenem Zustande stellt derselbe ein rothes Pulver mit grünem Glanz dar.

In Wasser und Alkohol ist der Farbstoff unlöslich, dagegen löst er sich mit grüngelber Farbe in der Kälte in verdünntem Ammoniak.

Acetylmesoanthramin, $C_{14}H_9NHC_2H_3O$.

In wenig kaltem Essigsäureanhydrid löst sich Mesoanthramin vollkommen auf. Nach kurzer Zeit erstarrt unter Wärmeentwicklung die Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Nach Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser wurde das Reactionsproduct aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose,

bei 273—274° schmelzende Nadeln. In Alkohol und Benzol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich. Ihre verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt blau.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9NH \cdot C_2H_3O$
N	5.82	5.96 pCt.

Das Acetylmesoanthramin ist sehr beständig. Kocht man es mit alkoholischem Kali, so entsteht eine tief gelbe Lösung, die sich beim Abkühlen aufhellt und bei genügender Concentration einen Brei von gelben Nadeln, offenbar das Kalisalz der Verbindung, abscheidet. Wasser zersetzt das Letztere sogleich wieder in Acetylanthramin zurück.

Erst beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 150° wird aus der Acetylverbindung Mesoanthramin zurückgebildet.

Diacetylmesoanthramin, $C_{14}H_9N \cdot (C_2H_3O)_2$.

Führt man die Acetylierung des Mesoanthramins in der Hitze aus oder kocht man die Lösung des Acetylmesoanthramins in Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden am Rückflusskühler, so entsteht die Diacetylverbindung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, ist die Verbindung leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol wird sie in farblosen, bei 159° schmelzenden Täfelchen erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9N(C_2H_3O)_2$
C	78.31	77.98 pCt.
H	5.72	5.42 »

Kochendes alkoholisches Kali führt das Diacetylmesoanthramin in die Monoacetylverbindung zurück.

Mesoanthraminhydrür, $C_{14}H_{11}NH_2$.

Die Reduction des Mesoanthramins vollzieht sich leicht beim Kochen einer alkoholischen Lösung desselben mit Natriumamalgam. Nach beendeter Reaction fällt Wasser das Reductionsproduct in feinen Nadelchen aus. Zur Reinigung wurde die Verbindung in kaltem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure als schwer lösliches salzsaures Salz gefällt. Dasselbe wurde in kaltem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkali die Base als farbloser krystallinischer Niederschlag erhalten, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine, farblose, bei 92° schmelzende Nadelchen bildete.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}NH_2$
C	85.99	86.15 pCt.
H	6.98	6.67 »

Das Mesoanthraminhydrür ist spielend löslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. Seine alkoholische Lösung fluorescirt nicht.

Salzsaures Mesoanthraminhydrür, $C_{14}H_{11}NH_2 \cdot HCl$,
scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung
des Mesoanthraminhydrürs in weissen Nadeln ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}NH_2 \cdot HCl$
Cl	15.27	15.34 pCt.

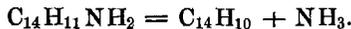
In kaltem Wasser ist das Salz ohne Zersetzung leicht löslich
und unterscheidet sich auch hierdurch von dem Salz des weniger
basischen Mesoanthramins.

Es war nun von Interesse, das Verhalten des Mesoanthramin-
hydrürs mit demjenigen des Hydroanthranols, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH(OH) \\ \diagdown CH_2 \end{array} C_6H_4$,
von v. Perger¹⁾ zu vergleichen. Beim Kochen seiner Lösungen,
besonders der alkoholischen, verhält es sich darin im höchsten Grade
charakteristisch, dass es sich, wie bereits v. Perger gezeigt hat,
glatt in Wasser und Anthracen zerlegt.



Diese Reaction thut auf's schlagendste den Charakter der Mittel-
kohlenstoffatome des Anthracens als Orthosubstituenten eines Benzol-
kernes dar.

Da dem Mesoanthraminhydrür die dem Dihydroanthranol ganz
analoge Constitution, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH \cdot (NH_2) \\ \diagdown CH_2 \end{array} C_6H_4$, zukommt, so sollte
es sich hiernach leicht in Ammoniak und Anthracen spalten lassen.
Der Versuch bestätigte diese Schlussfolgerung. Bei anhaltendem
Kochen zersetzt sich die wässrige Lösung des salzsauren Mesoanthra-
minhydrürs, namentlich leicht bei Zusatz überschüssiger Salzsäure,
quantitativ nach der Gleichung:



Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 23, 137.