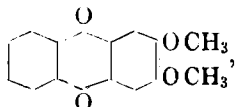


406. K. Lagodzinski: Ueber die Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf Chinone.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juni 1905.)

Mit Versuchen beschäftigt, welche eine ausgiebige und einfache Darstellungsweise des 2.3-Dioxyanthracens aus dem Hystazarindimethyläther¹⁾,



zum Zweck hatten, habe ich die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf den letztgenannten Aether in den Kreis meiner Untersuchungen hineingezogen.

Als ich zu der im Sieden befindlichen Suspension von Hystazarindimethyläther in Eisessig Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.70 zugoss, bemerkte ich zu meiner Ueberraschung, dass derselbe sehr leicht in Lösung ging, wobei die Färbung der Mischung intensiv braun wurde. Diese eigenthümliche Reaction, welche einen total anderen Verlauf zeigt, wie die Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure auf den Hystazarindimethyläther in Eisessig, veranlasste mich, genaue Untersuchungen über deren Verlauf anzustellen und vor Allem auch andere Chinone dieser Reaction zu unterwerfen.

Zu meiner nicht geringeren Ueberraschung fand ich alsbald, dass das Anthrachinon mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure bei Siedetemperatur sehr leicht reagirt. Suspendirt man nämlich das Anthrachinon in Eisessig, erhitzt das Gemisch bis zum Sieden und fügt alsdann Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.70 hinzu, so färbt sich die schwach hellgelbe Suspension intensiv braun, während das Anthrachinon in Lösung geht. Nach kurzem Erhitzen entsteht eine vollkommene tiefbraungefärbte Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich prachtvolle, braungefärbte, glänzende Nadeln, die bald die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei umwandeln.

Diese charakteristische neue Reaction habe ich auch auf andere Derivate des Anthrachinons, wie Alizarin, Chinizarin, 1-Anthrachinonmonosulfosäure, 2-Anthrachinonmonosulfosäure angewandt. Diese sonst in Eisessig ziemlich schwerlöslichen Körper gehen bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure sehr leicht in Lösung unter intensiver Braunfärbung.

¹⁾ Diese Berichte 28, 118 [1895].

Aber nicht nur Anthrachinon, sowie dessen Derivate reagieren mit Leichtigkeit mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure. Das Phenanthrenchinon geht bei Behandlung mit diesem Reagens sehr leicht in Lösung; Aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit schwarz gefärbte Blättchen einer neuen jodhaltigen Verbindung aus. Das Benzil reagirt ebenfalls mit Leichtigkeit mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure.

Diese leicht für Jedermann zugänglichen Producte der Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf die genannten Chinone resp. Diketone sind in ihrem chemischen Bau, sowie in der Zusammensetzung noch nicht erforscht. Es scheint, dass sie einen complicirten Bau aufweisen, wobei in einigen Fällen mit Sicherheit constatirt wurde, dass auch die Essigsäure an der Reaction theilnahm.

Als ich mit Bearbeitung dieser neuen Reaction beschäftigt war, erschien im letzten Heft¹⁾ dieser »Berichte« eine interessante Arbeit von C. Liebermann und L. Mamlock: Ueber die Jod-Jodwasserstoff-Verbindungen stickstofffreier Anthrachinonderivate. C. Liebermann und L. Mamlock haben sowohl das Anthrachinon, wie eine Reihe von Anthrachinonabkömmlingen in Benzollösung der Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen.

Diese Mittheilung von C. Liebermann und L. Mamlock giebt mir Anlass zur Veröffentlichung meiner noch nicht abgeschlossenen Beobachtungen.

1. Anthrachinon und Eisessig-Jodwasserstoffsäure.

Suspendirt man 10 g Anthrachinon in 150 ccm Eisessig, kocht auf und giesst alsdann 50 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.70 zu, so geht beim Erwärmen das ganze Anthrachinon unter intensiver Braunfärbung in Lösung. Man erhält noch ca. 15 Minuten die Masse im ruhigen Sieden und überlässt sie alsdann der Ruhe. Nach Verlauf von einigen Stunden krystallisirt die neue Anthrachinonverbindung in prachtvollen, braunen, glänzenden Nadeln. Nach Absaugen und Nachwaschen mit Eisessig, welcher etwas Jodwasserstoffsäure enthält, wird die Substanz zunächst auf Thonteller und schliesslich im Vacuumexsiccator bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruchs, was ca. 18 Stunden in Anspruch nahm, getrocknet. Ausbeute ca. 11 g. Die Mutterlauge enthält noch eine geringe Menge dieser neuen Verbindung.

I. 0.1846 g Sbst.: 0.3837 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — II. 0.1785 g Sbst.: 0.3691 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — III. 0.1782 g Sbst.: 0.1030 g AgJ.

Gef. I. C 56.67, H 3.91, III. J 31.20.

» II. » 56.39, » 3.90.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1734 [1905].

Obige Analysen wurden mit Substanzen ausgeführt, welche von zwei Darstellungsversuchen herkommen. Die Uebereinstimmung der analytischen Ergebnisse lässt kaum zu wünschen übrig. Um jedoch urtheilen zu können, ob die neue Verbindung beim Umkrystallisiren ihre Zusammensetzung nicht ändert, habe ich folgenden Versuch ausgeführt:

3 g des neuen Körpers wurde aus einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.70 umkrystallisirt, mit wenig jodwasserstoffhaltigem Eisessig nachgewaschen, auf Thon getrocknet und schliesslich im Vacuumexsiccator bis zum Verschwinden des Essiggeruches getrocknet.

0.1851 g Sbst.: 0.3796 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

Gef. C 55.92, H 3.8.

Es ergibt sich hiermit ein nicht zu unterschätzender Unterschied zwischen der Zusammensetzung der direct erhaltenen Substanz und der umkrystallisirten. Immerhin kann die analytische Untersuchung noch nicht als abgeschlossen angesehen werden.

Bei ihren Versuchen erhielten Liebermann und Mamlock¹⁾ bei der Einwirkung von Benzol-Jodwasserstoff auf eine kalt gesättigte Anthrachinon-Benzollösung kantharidenglänzende Blätter, welche durchschnittlich ca. 58 pCt. Gesamtjod enthielten. Ich zweifle nicht daran, dass das von Liebermann und Mamlock erhaltene Product mit dem meinigen nicht identisch ist, es bleibt aber der weiteren Forschung überlassen, ob vielleicht zwischen ihnen ein naher genetischer Zusammenhang besteht.

Ueber die Rolle, welche Eisessig bei der Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf das Anthrachinon spielt, lassen sich zur Zeit noch keine bestimmten Angaben machen.

Erwärmt man nämlich das neue Product in einer Schale auf dem Wasserbade, so entweicht reichlich freies Jod, und es hinterbleibt eine strohgelbgefärbte Substanz. Diese Umwandlung vollzieht sich langsam und ist erst nach Verlauf von 8 Stunden vollständig. Dieses Zersetzungsproduct zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus; aus Alkohol erhält man es in glänzenden, hellgelb gefärbten Nadeln, welche ohne Zersetzung bei 154° schmolzen.

Eine nähere Untersuchung ergab, dass das Zersetzungsproduct identisch ist mit dem Liebermann'schen Anthranol. Aus 10 g des Einwirkungsproductes von Eisessig-Jodwasserstoff auf das Anthrachinon erhielt ich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 4.5 g völlig reines Anthranol.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.60, H 5.15,
Gef. » 86.81, 86.51, » 5.25, 5.21.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1790 [1905].

Die Identität des so erhaltenen Körpers mit dem Anthranol er giebt sich auch aus dessen Verhalten kalten, verdünnten Alkalien gegenüber, worin er mit citronengelber Farbe nur theilweise löslich ist. Aus wenig Kalilauge enthaltendem Alkohol krystallisiren nach kurzer Zeit schöne, dunkelgelbe Nadeln aus. Endlich habe ich nach der Methode von Liebermann und Gimbel¹⁾ das Anthranol dargestellt. Es ergab sich eine vollkommene Identität beider Producte. Den Schmelzpunkt für das Anthranol, dargestellt aus reinstem Anthrachinon nach dem Verfahren von Liebermann und Gimbel, habe ich constant ebenfalls bei 154° gefunden.

Gegen Aether, Benzol, Alkohol ist die neue jodhaltige Reduc tionsstufe des Anthrachinons sehr wenig beständig. Die braun gefärbten Nadeln wandeln sich alsbald in einen hellgelb gefärbten Körper um, welcher sich wiederum als Anthranol erwies. Aus 10 g erhielt ich bei Anwendung von 50 g Aether 5 g Anthranol, während die jodhaltige, ätherische Lösung nicht näher untersucht wurde.

$C_{14}H_{10}O$. Ber. C 86.60, H 5.15.

Gef. » 86.28, » 5.25.

Bisulfitlauge zersetzt ebenfalls das neue jodhaltige Reduc tionsproduct des Anthrachinons sehr leicht. 3 g desselben wurden mit 15 ccm Bisulfitlauge von 30° Bé in der Kälte zersetzt. Es trat sofort Entfärbung ein. Nach Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystal lisiren aus Alkohol blieben 2.3 g reines Anthranol vom Schmp. 154° zurück.

2. Anthranol und Eisessig-Jodwasserstoffsäure.

Die glatte Bildung von Anthranol bei Behandlung des jodhaltigen Reduc tionsproductes des Anthrachinons mit Solventien wie Alkohol, Aether, Benzol, ferner mit Bisulfit legte den Gedanken nahe, ob die neue Anthrachinonverbindung nicht ein Jod- oder — Jodwasserstoff säure- — Abkömmling des Anthranols sei. Diese Erwägung haben ebenfalls Liebermann und Mamlock²⁾ zur Discussion gebracht. Ich habe deshalb einige Versuche mit Anthranol ausgeführt, welche indessen noch nicht abgeschlossen sind. Löst man das Anthranol in Eisessig, setzt eine geringe Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Ge wicht 1.70 hinzu und erwärmt bis zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv braun. Nach raschem Abkühlen scheiden sich braune, glänzende Nadeln ab, die äusserlich denjenigen aus Anthrachinon erhaltenen sehr ähnlich sind. Aber das braune Product aus Anthra nol lässt sich mit Hülfe von Bisulfit grösstentheils wiederum in das ursprüngliche Anthranol umwandeln. Bei einem quantitativen Versuch,

¹⁾ Diese Berichte 20, 1854 [1887].

²⁾ Diese Berichte 38, 1786 [1905].

welcher mit 2 g Anthranol unter Anwendung von 15 ccm Eisessig, 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1.70) und 20 Minuten langen Erhitzen ausgeführt wurde, erhielt ich nach Zersetzung mit 10 ccm Bisulfit ca. 1.5 g bei 140° schmelzendes, also nicht ganz reines Anthranol, während nach dem Fällen der Mutterlauge mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlages (0.5 g) ein in hellgelben Nadeln krystallisirender Körper ausfiel, welcher gegen 100° schmolz und wesentlich aus unreinem Anthranol bestand. Es ist demnach wahrscheinlich, dass Eisessig-Jodwasserstoffsäure unter obigen Bedingungen das Anthranol selbst anzugreifen im Stande ist. Die Producte, welche hierbei entstehen, sind für die Aufklärung der ganzen Reaction von Wichtigkeit. Ich werde darauf später zurückkommen.

3. Alizarin und Eisessig-Jodwasserstoffsäure.

3 g Alizarin wurden in einem Kölbchen mit 45 ccm Eisessig unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und alsdann 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.70 zugegossen. Nach 20 Minuten unterbricht man das Erwärmen und überlässt das Ganze sich selbst. Die neue Verbindung scheidet sich nach kurzem Stehen in Gestalt von prachtvollen, dunkelbordeaurrothen, glänzenden Nadeln aus, die bald den ganzen Inhalt des Gefässes in einen Krystallbrei umwandeln. Diese neue jodhaltige Reductionsstufe des Alizarins ist viel beständiger, als diejenige des Anthrachinons. Man kann die Substanz mit Eisessig waschen, ferner an der Luft liegen lassen, ohne dass sie eine äussere Veränderung erleidet. Die Ausbeute ist sehr gut, man erhält aus 3 g Alizarin ca. 3.5 g der neuen Verbindung. Durch Alkohol wird sie zersetzt. Behandelt man 5 g dieser neuen Verbindung mit 10 ccm Bisulfit von 30° B_c, 40 ccm Wasser und erwärmt das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so verschwinden die bordeaurrothen Nadeln; es entsteht ein orangegefärbter Niederschlag, welcher sich in Alkalien und Ammoniak mit intensiv blutrother Farbe löst.

Während die Kalium- und Natrium-Salzlösungen beim Stehen an der Luft bald ihre ursprüngliche blutrothe Färbung verlieren und eine Violettblaue annehmen, verschwindet die blutrothe Färbung des Ammoniumsalzes nicht. Die neue orangegefärbte Substanz lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, auf Thontellern bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Aus Alkohol krystallisirt sie in orangegefärbten Nadeln, welche bei 200° noch nicht schmelzen, sich aber schwärzen.

Die Lösungen in Alkalien und Ammoniak sind nicht blutroth, sondern violettroth und den Alizarinalkalilösungen äusserlich sehr ähn-

lich. Die Elementaranalyse ergab indessen von Alizarin beträchtlich abweichenden Werthe:

Gef. C 71.8, H 3.82.

Die Aufklärung über die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung, welche so leicht zugänglich ist, muss noch weiteren Studien überlassen werden.

4. Phenanthrenchinon und Eisessig-Jodwasserstoffsäure.

Unterwirft man Phenanthrenchinon der Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoffsäure, so erhält man schwarze Blättchen einer neuen jodhaltigen Verbindung.

3 g Phenanthrenchinon wurden mit 45 ccm Eisessig, 15 ccm Jodwasserstoffsäure (1.70) ca. 20 Minuten bis zum schwachen Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit wurde ca. 50 ccm Wasser und 20 ccm einer 30° Bè starken Bisulfitleuge hinzugefügt. Es entsteht ein Niederschlag, aus dunkelbraunen Krystallen bestehend. Nach Auswaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol bilden sich hellbraune Nadeln, welche kein Jod enthalten, und constant bei 203° schmelzen. In Alkohol sind sie ziemlich leicht löslich. Ein Zusatz von Wasser scheidet orangegefärbte Nadeln ab, welche sich in einigen Tropfen Kalilauge vollkommen auflösen. Die Färbung der Lösung ist braun.

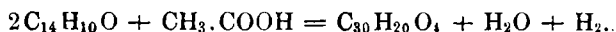
Gef. C 81.14, 80.90, H 4.07, 4.02.

Obige Analysen sprechen für eine der beiden unten folgenden empirischen Formeln:

$C_{30}H_{20}O_4$. Ber. C 81.1, H 4.5.

$C_{30}H_{18}O_4$. » » 81.4, » 4.1.

Die Bildung dieses neuen Körpers würde vielleicht so zu deuten sein, dass zwei Moleküle Phenanthron mit einem Molekül Essigsäure unter Austritt von ein Molekül Wasser und zwei Wasserstoffatomen zusammengetreten sind:



Ich gedenke die Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf andere Chinone und Ketone auszudehnen und werde demnächst ergänzend hierüber berichten.

Warschau, Polytechnisches Institut.