

Das Octomethyl-tetraamido-tetraphenyl-*p*-xylol, die Leukobase des Terephtalaldehydgrüns, C_6H_4 $\left\langle \begin{array}{l} CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 \\ CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 \end{array} \right.$, entsteht leicht durch Condensation des Terephtalaldehydtetraacetats mit Dimethylanilin und Chlorzink.

Eine vorhergehende Verseifung des Tetraacetats zwecks Gewinnung des Aldehyds ist dazu nicht erforderlich. Die Leukobase lässt sich aus Benzol durch Zusatz von Alkohol leicht krystallisirt erhalten als farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in verdünnter Essigsäure und Benzol leicht lösliches Krystallpulver, das unter Zersetzung zwischen 243° und 248° schmilzt.

Im Gegensatz zur Leukobase des Bittermandelölgrüns ist dasselbe in Alkohol fast unlöslich.

0.1672 g Sbst.: 0.5062 g CO₂, 0.1296 g H₂O. — 0.2310 g Sbst.: 20 cem N (27°, 765 mm).

C₄₀H₄₆N₄. Ber. C 82.10, H 8.29, N 9.61.
Gef. » 82.56, » 8.69, » 9.63.

Die übliche Oxydation mit Bleisuperoxyd in Essigsäure liefert einen dem Bittermandelölgrün sehr ähnlichen Farbstoff, welcher anscheinend nur tiefer grün gefärbt ist und, soweit vorläufig festgestellt werden konnte, principielle Unterschiede vom Malachitgrün in den Färbbeeigenschaften nicht zeigt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

509. Hans Dienel: Ueber α -Anthramin und α -Anthrol.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Durch die von Iljinski¹⁾ und Robert E. Schmidt²⁾ gleichzeitig gemachte Entdeckung der Anthrachinon- α -monosulfosäure sind auch die α -substituirten Anthracene jetzt leichter als bisher zugänglich geworden. Hr. Geheimrath C. Liebermann veranlasste mich daher zur Darstellung und näheren Erforschung des α -Anthramins und α -Anthrols³⁾, um sie mit den bereits vor vielen Jahren von ihm dargestellten gleichnamigen β -Verbindungen, das Anthrol namentlich auch bezüglich seiner Aetherbildung⁴⁾, zu vergleichen. Da α - und β -

¹⁾ Diese Berichte 36, 4194 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 37, 66 [1904].

³⁾ Das α -Anthrol ist bereits ganz kurz von Robert E. Schmidt (l. c.) beschrieben worden.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 212, 49, 56 [1881]; diese Berichte 15, 1427 [1882].

Anthrol und -Anthramin dem α - und β -Naphtol und -Naphtylamin entsprechen, so ist dieser Vergleich nicht ohne Interesse.

Bei der Reduction der Anthrachinon- α -monosulfosäure mit Zinkstaub und Ammoniak krystallisirte der grössere Theil der gebildeten anthracen- α -monosulfosauren Salze aus der Lösung aus und wurde nach dem Abfiltriren durch Umsetzen mit Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz der Anthracen- α -monosulfosäure, $C_{14}H_9SO_3K$, übergeführt.

Anthracen- α -monosulfosaures Zinkammoniak, $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn, 2NH_3, 1H_2O$. Aus den ammoniakalischen Mutterlaugen von der Reduction krystallisirte dieses eigenartig zusammengesetzte Zinkammoniakdoppelsalz in farblosen Nadeln aus, welche mit Wasser Zinkhydroxyd abschieden.

0.1753 g Sbst. (bei 90° getrocknet): 0.3428 g CO_2 , 0.0804 g H_2O . — 0.2191 g Sbst.: 10.1 ccm N (20° , 774.6 mm). — 0.1517 g Sbst.: 0.1179 g $BaSO_4$. — 0.3035 g Sbst.: 0.0413 g ZnO .

$C_{28}H_{26}O_7N_2S_2Zn$. Ber. C 53.25, H 4.12, N 4.44, S 10.14, Zn 10.32.
Gef. » 53.33, » 5.09, » 5.40, » 10.66, » 10.91.

α -Anthrol, $C_{14}H_9.OH(\alpha)$, entsteht durch Schmelzen des anthracen- α -monosulfosauren Salzes mit Kali bei $250-260^\circ$ in leidlicher Ausbeute. Aus der mit Salzsäure ohne vorherige Lösung abgesättigten Schmelze erhält man es in hellbräunlichen Flocken, welche man zur Entfernung noch unveränderter Sulfosäure mit heissem Wasser auskocht. Aus Eisessig oder Alkohol krystallisirt α -Anthrol in helllederfarbenen Blättchen oder Nadelchen, welche bei 146° sintern und unter Braunfärbung bei $150-153^\circ$ schmelzen.

0.2438 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.7713 g CO_2 , 0.1180 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O$. Ber. C 86.59, H 5.12.
Gef. » 86.28, » 5.41.

α -Anthrol ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit bläulicher Fluorescenz leichter als β -Anthrol löslich. Im Ammoniak löst es sich, frisch gefällt, leicht mit grünlicher Farbe, in verdünntem Alkali und Barytwasser gelb mit grüner Fluorescenz. Alkalische Lösungen überziehen sich sofort mit einer schmutzig grünen Haut. Die eisessigsäure Lösung färbt sich durch eine Spur rauchender Salpetersäure dunkelroth, Eisenchlorid erzeugt eine schmutzig grüne Fällung.

α Acetyl-anthrol, $C_{14}H_9.O(C_2H_3O)$. Durch Acetyliren von Anthrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Aus wässrigem Alkohol farblose Nadeln, die gegen 80° braun werden und unter Zersetzung bei $128-130^\circ$ schmelzen.

0.1592 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4755 g CO₂, 0.0807 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.36, H 5.07.

Gef. » 81.46, » 5.63.

Acetyl-erythrooxyanthrachinon, C₁₄H₁₇O₂ (O.C₂H₃O)(α), wird durch Oxydation einer heissen, eisessigsäuren Lösung des α-Acetylanthrols mit starker, wässriger Chromsäurelösung und nochmalige Acetylierung rein erhalten. Goldgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 175—178°, wie es Liebermann und Hagen¹⁾ angeben.

0.1804 g Sbst. (getrocknet bei 110°): 0.4777 g CO₂, 0.0678 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₄. Ber. C 72.14, H 3.75.

Gef. » 72.20, » 4.18.

Das beim Verseifen dieser Verbindung entstehende Erythrooxyanthrachinon stimmte im Schmelzpunkt, wie der Unlöslichkeit in Barytwasser mit den vorhandenen Angaben überein.

α-Anthrol-äthyläther, C₁₄H₉.OC₂H₅. Zur Darstellung der Verbindung wurde die concentrirte, alkoholische Lösung von α-Anthrol mit ihrem halben Volumen 20-procentiger Salzsäure 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei schied sich ein Theil noch unreinen Anthroläthyläthers als dunkles Harz aus, von dem abfiltrirt wurde, während aus dem Filtrat schon fast reiner Anthroläther auskrystallisirte. Durch Ausziehen mit kalter, verdünnter Alkalilauge wurde das Harz von noch unverändertem Anthrol befreit und das in Alkali Unlösliche vorsichtig für sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, in Alkohol mit blauer Fluorescenz leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 69°. Bei dieser Darstellung entsprach die Ausbeute 65 pCt. der theoretischen; durch 7-stündiges Erhitzen wurde sie noch etwas grösser; dann aber litt sie durch stärkere Verharzung.

0.1620 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5117 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.49, H 6.30.

Gef. » 86.15, » 6.45.

α-Anthrol-methyläther, C₁₄H₉.OCH₃. Ebenso mit Methylalkohol dargestellt. Er bildet farblose Blättchen vom Schmp. 70°, reinigt sich aber nicht ganz leicht.

0.2065 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.6526 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.26, » 6.16.

α-Anthroläther bildet sich also ganz wie der β-Anthroläther von Liebermann und Hagen²⁾ durch blosses Erhitzen der alkoholisch-salzsäuren Anthrollösung; aber wie im Verhältniss von α- und β-Naphtol entsteht auch α-Anthroläther weniger schnell und reichlich

¹⁾ Diese Berichte 15, 1804 [1882].

²⁾ Diese Berichte 15, 1427 [1882].

als die β -Verbindung. Wie bei den Naphtolen liegen, auch bei den Anthrolen die Schmelzpunkte bei den entsprechenden β -Verbindungen höher. Ein gleicher Unterschied besteht auch für die Anthramine.

| | α -Reihe Schmp. | β -Reihe Schmp. |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Anthrol | 150—153 ⁰ | Zers. b. 200 ⁰ |
| Acetylanthrol | 128—130 ⁰ | 198 ⁰ |
| Anthrolmethyläther . . | 76 ⁰ | 175—178 ⁰ |
| Anthroläthyläther . . . | 69 ⁰ | 145—146 ⁰ |
| Anthramin | Gegen 130 ⁰ | 236—237 ⁰ |
| Acetylanthramin | 198 ⁰ | 240 ⁰ |
| Dianthramin | 204 ⁰ | über 320 ⁰ |

α -Anthramin, $C_{14}H_9.NH_2$. Analog der Darstellung des β -Anthramins wurde das α -Anthrol mit seinem dreifachen Gewicht Acetamid im Rohr 8 Stunden auf 260⁰, später im Pfungst'schen Rohr einen Tag lang auf 235⁰ erhitzt. Der aus einer teigigen, gelbbraunen Masse bestehende Rohrinhalt wurde zur Entfernung des Acetamids mit Wasser ausgekocht, im Rückstand das Amin durch starke Kalilauge frei gemacht und mit einem kräftigen Wasserdampfstrom übergetrieben. Bald füllt sich das Kühlrohr mit glänzenden, kanariengelben Krystallblättchen des α -Anthramins an. Einmal aus Alkohol, in welchem es leicht mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz löslich ist, umkrystallisiert, bildet es goldgelbe Blättchen. Trocken halten sie sich gut; am Licht feucht aufbewahrt, färben sie sich leicht dunkler. Der Schmelzpunkt des α -Anthramins ist nicht scharf, liegt aber um 130⁰, also jedenfalls sehr beträchtlich niedriger als der des β -Anthramins.

0.1910 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.6075 g CO_2 , 0.1075 g H_2O . — 0.1712 g Sbst.: 10.4 ccm N (25⁰, 766.6 mm). — 0.1918 g Sbst.: 12.0 ccm N (21⁰, 762.4 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 86.75, » 6.25, » 6.87, 7.18.

α -Anthramin ist sehr viel leichter löslich als die β -Verbindung. Die Farbreactionen mit Brom und concentrirter Salpetersäure habe ich mit denen des β -Anthramins an einer Probe verglichen, die ich der Güte des Hrn. Prof. Liebermann verdanke. Sie sind für beide Isomere dieselben. Die Arsensäureschmelze, die mit β -Anthramin eine schöne Blaufärbung ergiebt, liefert beim α -Anthramin nur eine graugrüne Färbung. Im Uebrigen besitzt α -Anthramin den Charakter einer überaus schwachen Base; man kann es mit starker Salzsäure kochen, ohne dass es sich bedeutend löst.

Salzsaures α -Anthramin, $C_{14}H_9.NH_2.HCl$.

Fügt man zu einer gesättigten, alkoholischen α -Anthraminlösung tropfenweise concentrirte Salzsäure, oder leitet man in die ätherische Aminlösung trocknes Salzsäuregas, so verschwindet die Fluorescenz augenblicklich, und es scheidet sich ein weisses, krystallinisches Salz ab.

0.1742 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.1102 g AgCl.

$C_{14}H_9.NCl$. Ber. Cl 15.47. Gef. Cl 15.62.

Wasser spaltet das salzsaure Salz. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man ein farbloses Sulfat. Eine Platinverbindung liess sich nicht isoliren, da α -Anthramin sich hierbei oxydirte.

α -Acetyl-anthramin, $C_{14}H_9.NH.C_2H_3O$, wurde hergestellt durch Kochen von α -Anthramin mit Essigsäureanhydrid. Aus Eisessig grüne Nadeln vom Schmp. 198°.

0.1855 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5559 g CO_2 , 0.1001 g H_2O .

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. C 81.70, H 5.53.

Gef. » 81.73, » 5.99.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht es in

α -Acetylamido-anthrachinon, $C_{14}H_7O_2.NH.C_2H_3O$,

über. Orangefarbene Nadelchen, die in Uebereinstimmung mit Römer's Angaben¹⁾ bei 203—205° schmelzen.

0.1782 g Sbst. (getrocknet bei 110°): 0.4720 g CO_2 , 0.0678 g H_2O .

$C_{16}H_{11}O_3N$. Ber. C 72.45, H 4.15.

Gef. » 72.24, » 4.23.

α -Acetylamidoanthrachinon ist in kalter Salzsäure unlöslich; beim Kochen damit wandelt es sich in α -Amidoanthrachinon um: rothe Nadeln vom richtigen Schmp. 241°.

α -Anthramin-dihydrür, $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CH_2 \\ CH_2 \rangle \end{matrix} C_6H_3.NH_2 (\alpha)$, bildet

sich leicht bei der Reduction einer am Rückflusskühler siedenden alkoholischen Lösung von α -Anthramin mit 2-procentigem Natriumamalgam, unter zeitweiliger Abstumpfung des Alkalis mit Eisessig. Sobald die zuerst dunkelbraune Lösung entfärbt und die charakteristische Anthraminfluorescenz verschwunden ist, fällt auf vorsichtigen Wasserzusatz das entstandene Dihydrür in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Die an der Luft sich leicht gelblich färbende Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Sie sintert zwischen 60—70°, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, und riecht nach Anthracenbiihydrür.

0.1700 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.5363 g CO_2 , 0.1067 g H_2O .

$C_{14}H_{13}N$. Ber. C 86.15, H 6.67.

Gef. » 86.04, » 7.10.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1791 [1882].

Leitet man in die ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas, so fällt

Anthraminbiihydrür-chlorhydrat, $C_{14}H_{11}.NH_2.HCl$, in silberglänzenden, an der Luft leicht bräunlich werdenden Blättchen aus, die sich durch kaltes Wasser sofort zerlegen.

0.2082 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1278 g AgCl.

$C_{14}H_{14}NCl$. Ber. Cl 15.33. Gef. Cl 15.18.

α, α -Dianthramin, $(C_{14}H_9)_2NH$. Bollert¹⁾ hat nachgewiesen, dass β -Anthramin beim Kochen mit Eisessig in β, β -Dianthramin, $(C_{14}H_9)_2NH$ übergeht, und zwar so leicht, dass bei halbstündigem Kochen bereits die Hälfte des angewandten Anthramins in dieser Weise umgewandelt ist. Kocht man eine heiss gesättigte Lösung von α -Anthramin in Eisessig am Rückflusskühler, so beginnt nach $\frac{1}{2}$ Stunde eine Ausscheidung kleiner, glänzender Krystalle, welche sich auf Zusatz von mehr Eisessig nicht wieder lösen. Nach einstündigem Kochen wurde abfiltrirt, mit kaltem Eisessig nachgewaschen und auf Thon abgepresst. Die Ausbeute an rohem α, α -Dianthramin betrug hierbei etwa 40 pCt. der theoretischen. Die Reaction vollzieht sich daher auch hier für die β -Verbindung schneller als für die entsprechende α -Verbindung. Das rohe α, α -Dianthramin wurde durch Destillation einer Suspension desselben in starker (1:1) Kalilauge mit überhitztem Wasserdampf gereinigt. Es geht dabei in glänzenden, dem α -Anthramin ähnlichen, etwas grünlicheren Blättchen über, welche, aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 204^0 zeigen.

0.1639 g Sbst. (bei 100^0 getrocknet): 0.5450 g CO_2 , 0.0813 g H_2O .

$C_{28}H_{19}N$. Ber. C 91.06, H 5.15.
Gef. » 90.69, » 5.51.

Das α, α -Dianthramin ist durch seine Schwer-Flüchtigkeit und -Löslichkeit gegenüber dem α -Anthramin, sowie durch seine schwache Basicität charakterisirt. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1636 [1883].