

welche vor allem dem Techniker bekannt sind, in Zweifel ziehen zu wollen. Ich halte es auch für denkbar, ja für wahrscheinlich, dass auch der eine oder andere Azoxin-, Thionin oder Azonium-Farbstoff die parachinoide Gleichgewichtslage bevorzugt. Indessen muss ich darauf bestehen, durch meine eingehenden, nunmehr 16 Jahre hindurch fortgeführten Untersuchungen auf diesem Gebiet bewiesen zu haben, dass für die weitaus grosse Mehrzahl der bekannten Repräsentanten der drei Körperklassen die orthochinoïden Formeln, welche für die Azoxin- und Thionin-Farbstoffe die Annahme 4 werthigen basischen Schwefels und Sauerstoffs einschliessen, entschieden vorzuziehen sind.

Auch wiederhole ich, dass die wenigen Leitfähigkeits-Bestimmungen, die Hantzsch mit einigen der am stärksten basischen Thionin-Farbstoffe ausgeführt hat, nichts zu Gunsten seiner Auffassung beweisen können, da auch amidirte Azthionium-Basen starke Basen sein können.

Durch diese Bestimmungen wird lediglich bestätigt, was längst bekannt war, dass nämlich Thionin und Methylenblau starke Basen sind. Etwas Neues haben dieselben nicht zu Tage gefördert¹⁾.

Aus den vorstehend mitgetheilten Thatsachen und Ueberlegungen ziehe ich von neuem den Schluss, dass die Thionium-Formeln der Thionin-Farbstoffe nach wie vor gut begründet und die einzigen sind, welche allen beobachteten Thatsachen Rechnung tragen.

Auf neue Beobachtungen über Oxonium-Farbstoffe komme ich demnächst zurück.

Genf, 21. Februar 1906. Universitätslaboratorium.

136. Hans Dienel: Ueber das dritte (1.4-) Chinon des Anthracens.

(Eingegangen am 26. Februar 1906.)

Zu dem altbekanntesten 9.10-Anthrachinon hat schon vor mehreren Jahren Lagodzinski²⁾ das 1.2-Anthrachinon dargestellt, zu dem er vom β -Anthrol auf demselben Wege gelangte, auf welchem Stenhouse und Groves³⁾ vom β -Naphtol aus das β -Naphtochinon erhielten. Lagodzinski⁴⁾ hat über das 1.2-Anthrachinon neuerlich noch Näheres mitgetheilt. Bei der Fortführung meiner Arbeit⁵⁾ über α -Anthrol-

¹⁾ Dieselben werden daher nicht verhindern können, dass die Oxonium- und Thionium-Formeln weiter in die Lehrbücher übergeben.

²⁾ Diese Berichte 27, 1438 [1894] u. 28, 1422 u. 1533 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. 189, 145 [1877] u. 194, 202 [1878].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 342, 59 ff. [1905]. ⁵⁾ Diese Berichte 38, 2862 [1905].

derivate veranlasste mich Hr. Geheimrath C. Liebermann nach dem noch fehlenden dritten Anthrachinon, dem 1.4-Anthrachinon, zu suchen. Es ist mir auch geglückt, das Letztere zu erhalten, und zwar durch Nitrosirung etc. des α -Anthrols neben 1.2-Anthrachinon, von dem es sich leicht trennen liess. Die Nitrosirung des α -Anthrols führte mich nämlich zu zwei, bisher unbekanntem, isomeren Nitrosoanthrolen, dem $\beta, \alpha(2.1)$ - und dem $\alpha, \alpha(1.4)$ -Nitrosoanthrol, welche sich gut von einander trennen lassen. Bei der Reduction erhält man die beiden entsprechenden Aminoanthrole, welche durch Oxydation die Anthrachinone 1.2 und 1.4 liefern. Das 1.2-Anthrachinon erwies sich mit dem von Lagodzinski aus dem isomeren α -Nitroso- β -anthrol erhaltenen identisch. Als interessant hat sich dabei herausgestellt, dass das 1.2-Anthrachinon dem 1.2(β)-Naphtochinon, das 1.4-Anthrachinon dem 1.4(α)-Naphtochinon in den Eigenschaften vollständig parallel geht.

Das 1.4-Anthrachinon ist gelb, mit Wasserdämpfen flüchtig, und sublimirbar, während das 1.2-Anthrachinon entsprechend dem β -Naphtochinon roth, nicht flüchtig, nicht sublimirbar ist und niedriger schmilzt als die 1.4-Verbindung.

	α -Naphtochinon	β -Naphtochinon	1.4-Anthrachinon	1.2-Anthrachinon
Schmelzpunkt	125°	Zersetzung bei 115—120°	206°	Zersetzung bei 185—190°
Kryst.	gelbe Tafeln	rothe Nadeln	gelbe Nadeln	rothe Nadeln
mit Wasserdämpfen	flüchtig	nicht flüchtig	flüchtig	nicht flüchtig
sublimirt	gut	nicht	gut	nicht
conc. H ₂ SO ₄ färbt	gelbbraun	schmutzig blaugrün	grauviolett	sehr beständig indigblau

Die Constitution dieser Verbindungen wurde dadurch bewiesen, dass 1.2-Anthrachinon, wie dies auch schon Lagodzinski gezeigt hat, über das Diacetyl-1.2-hydroanthrachinon durch Oxydation in Diacetylalizarin, 1.4-Anthrachinon auf demselben Wege in Diacetylchinizarin und Chinizarin übergeführt wurde.

Eine Anzahl von Zwischenproducten und neuen Anthracen- α -Derivaten ist gleichfalls im Folgenden beschrieben.

Experimentelles.

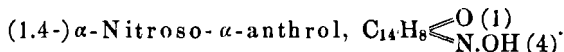
Zinksalz des (2.1)- β -Nitroso- α -anthrols, $C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{O} (1) \\ \text{N.O.Zn} (2) \end{matrix}$.

Wird α -Anthrol (2.5 Theile) in alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit (1 Theil) und Zinkchlorid (1 Theil) in concentrirter, wässriger

Lösung 6—7 Stunden unter Rückfluss gekocht, so wird der Haupttheil des α -Anthrols (etwa 70 pCt.) in das sehr schwer lösliche Zinksalz des β -Nitroso- α -anthrols umgewandelt, das, abfiltrirt und mit Alkohol und Wasser gewaschen, ein tief dunkelrothes, krystallinisches Pulver darstellt.

0.2168 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.0351 g ZnO.

($C_{14}H_8NO_2$)₂ Zn. Ber. Zn 12.77. Gef. Zn 12.99.



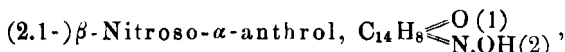
Das braunrothe Filtrat von vorstehendem Zinksalz scheidet nach längerem Stehen schöne, dunkelgelbe Nadeln des freien α -Nitroso- α -anthrols (ca. 12 pCt. des Ausgangsmaterials) aus. Durch Lösen dieser Substanz in heisser, verdünnter Natronlauge, Filtriren und Wiederfällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in hellbraunen, glänzenden Nadeln erhalten, welche sich bei 205° dunkel färben und unter Zersetzung bei 233° schmelzen.

0.1538 g Sbst. (getrocknet bei 110°): 0.4261 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.2084 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 750.1 mm).

$C_{14}H_9NO_2$. Ber. C 75.34, H 4.03, N 6.27.

Gef. » 75.55, » 4.44, » 6.03.

α -Nitroso- α -anthrol ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer, in heisser Sodalösung nicht allzu reichlich löslich. Mit Kali- und Natron-Lauge bildet es gelbbraune, beim Befeuchten mit Wasser oder Alkohol sehr leicht dissociirende Salze. Charakteristisch ist die indigblaue Lösungsfarbe des α -Nitroso- α -anthrols in concentrirter Schwefelsäure, welche es mit dem analogen (1.2-) α -Nitroso- β -naphtol theilt.



erhält man aus dem Zinksalz durch Lösen in viel heisser, verdünnter Natronlauge, Filtriren und Ansäuern als orangefarbenen, voluminösen Niederschlag, welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in braunrothe oder orange Nadeln umwandelt, deren Zersetzungspunkt bei ca. 200° liegt.

0.1728 g Sbst.: 0.4790 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1612 g Sbst.: 8.3 ccm N (23°, 754.4 mm).

$C_{14}H_9NO_2$. Ber. C 75.34, H 4.03, N 6.27.

Gef. » 75.60, » 4.47, » 5.94.

Die Verbindung ähnelt dem isomeren 1.4-Nitrosoanthrol. Einen charakteristischen Unterschied bildet die rothviolette Färbung, mit welcher sie sich in concentrirter Schwefelsäure löst. Die

Alkalisalze des β -Nitroso- α -anthrols, $C_{14}H_8 \begin{smallmatrix} \text{O} (1) \\ \text{N.OK} (2) \end{smallmatrix}$

und $C_{14}H_8 \begin{smallmatrix} \text{O} (1) \\ \text{N.ONa} (2) \end{smallmatrix}$, fallen beim Vermischen heisser, alkoholischer

Lösungen von Nitrosoanthrol und Alkalilauge aus als gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln oder Blättchen, deren wässrige Lösungen dissociiren. Daher wurden die Salze für die Analyse von der alkalischen Flüssigkeit auf sorgfältig gereinigtem, verglühtem Porzellan abgesaugt, wo sie eine seidenglänzende Schicht bildeten. Im Exsiccator getrocknet, ergaben sie:

0.1678 g Sbst.: 0.0565 g K_2SO_4 .

$C_{14}H_8NO_2K$. Ber. K 14.94. Gef. K 15.09.

0.1420 g Sbst.: 0.0423 g Na_2SO_4 .

$C_{14}H_8NO_2Na$. Ber. Na 9.39. Gef. Na 9.42.

β -Nitroso- α -anthrol-äthyläther, $C_{14}H_8 \begin{smallmatrix} \text{O} (1) \\ \text{N.OC}_2H_5 (2) \end{smallmatrix}$

Wird eine neutrale, wässrige Lösung des Nitrosoanthrols mit einer schwach erwärmten Silbernitratlösung in kleinem Ueberschusse versetzt, so fällt das Silbersalz der Nitrosoverbindung als blutrother, flockiger Niederschlag aus. Er wurde nach sorgfältigem Trocknen in einer Mischung von Alkohol und Aether suspendirt und mit der berechneten Menge Aethyljodid auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Filtriren und Verjagen des Aethers fällt der β -Nitroso- α -anthroläthyläther mit Wasser als gut krystallisirter Niederschlag aus, der, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 144° darstellt. Der Schmelzpunkt liegt an derselben Stelle wie der von Lagodzinski's isomerem 1.2- α -Nitroso- β -anthroläthyläther, der bei 143° schmilzt.

0.1683 g Sbst. (bei 90° getrocknet): 0.4690 g CO_2 , 0.0842 g H_2O .

$C_{15}H_{13}NO_2$. Ber. C 76.49, H 5.18.

Gef. » 76.00, » 5.56.

β -Nitroso- α -anthrol-methyläther, $C_{14}H_8 \begin{smallmatrix} \text{O} (1) \\ \text{N.OCH}_3 (2) \end{smallmatrix}$

Ebenso mit Methyljodid dargestellt. Goldgelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 134° .

0.1804 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 9.5 ccm N (23° , 751.2 mm).

$C_{15}H_{11}NO_2$. Ber. N 5.91. Gef. N 5.90.

β -Amino- α -anthrol-chlorhydrat, $C_{14}H_8 \left\langle \begin{array}{l} OH \text{ (1)} \\ NH_2 \cdot HCl \text{ (2)} \end{array} \right\rangle$.

Die Reduction des β -Nitroso- α -anthrols zum Aminoanthrol gelingt in fast quantitativer Ausbeute, wenn man eine Suspension der Nitrosoverbindung oder ihrer Salze in Wasser mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erst schwach erwärmt und dann unter Zusatz von salzsäurehaltigem Wasser kocht, bis das sich in glänzenden Blättchen abscheidende salzsaure Salz des Aminoanthrols fast vollständig in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt dasselbe wieder aus, wird filtrirt und sorgfältig mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Da es sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht oxydirt, saugt man es zweckmässig sofort auf verglühtem Porzellan trocken.

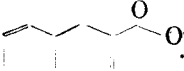
Triacetyl- β -amino- α -anthrol, $C_{14}H_8 \left\langle \begin{array}{l} O \cdot CO \cdot CH_3 \text{ (1)} \\ N(CO \cdot CH_3)_2 \text{ (2)} \end{array} \right\rangle$.

Durch Acetyliren von salzsaurem Aminoanthrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Aus verdünnter Essigsäure glitzernde, grünliche Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 161°.

0.1863 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4928 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.2268 g Sbst.: 8.4 ccm N (21.5°, 770.8 mm).

$C_{20}H_{17}NO_4$. Ber. C 71.64, H 5.07, N 4.18.

Gef. » 71.95, » 5.43, » 4.26.

1.2-Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, 

In sehr glatter Weise wird das salzsaure 2.1-Aminoanthranol oder dessen Acetylverbindung zum 1.2-Anthrachinon oxydirt, wenn man zu einer mit Wasser angerührten Paste desselben unter beständigem Umschütteln Salzsäure und 10-procentige Eisenchloridlösung in der Kälte hinzufügt. Die Flüssigkeit wird augenblicklich dunkelroth gefärbt. Die Oxydation ist nach ca. einer halben Stunde vollständig, wenn die Lösung den bekannten rothorange Ton des β -Naphtochinons annimmt. Rothe Nadeln (aus siedendem Wasser), welche sich bei 185 – 190° zersetzen.

0.1810 g Sbst. (getrocknet bei 110°): 0.5353 g CO_2 , 0.0698 g H_2O .

$C_{14}H_8O_2$. Ber. C 80.76, H 3.84.

Gef. » 80.69, » 4.28.

Zur Identificirung des 1.2-Anthrachinons wurde noch das bereits auf demselben Wege von Lagodzinski gewonnene

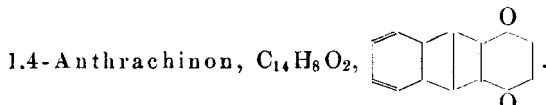
1.2-Anthraphenazin, $C_{14}H_8 \left\langle \begin{array}{c} N \\ \cdot \\ N \end{array} \right\rangle C_6H_4$, durch *o*-Phenylendiamin dargestellt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in dunkelgelben Blättchen vom Schmp. 221–222°, wie Lagodzinski angiebt.

0.1231 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 10.5 ccm N (21°, 769.4 mm).

$C_{20}H_{12}N_2$. Ber. N 10.00. Gef. N 9.83.

Die gleichzeitige Reduction und Acetylierung des 1.2-Anthrachinons nach der Methode von Liebermann¹⁾ führte zum 1.2-Diacetyl-anthrahydrochinon vom Schmp. 145°, welches zum Diacetylalizarin (Schmp. 184') oxydirt wurde. Durch Acetylspaltung entstand Alizarin, welches an seinen bekannten färberischen, spectrokopischen und anderen Eigenschaften identificirt wurde.



Die Ueberführung des 1.4-Nitrosoanthrols in das 1.4-Anthrachinon erfolgte in derselben Weise, wie die Darstellung des 1.2-Anthrachinons²⁾. Bei der Reduction des Nitrosokörpers bemerkte ich die Bildung eines gelbrothen, schön krystallisirten, schwer löslichen Zinndoppelsalzes, welches sich mit Eisenchlorid direct zum 1.4-Anthrachinon oxydiren lässt. Dieses zeigt eine grosse Krystallisationsfähigkeit. In alkoholischer Lösung schießt es in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 206° an, die alle für ein 1.4-Chinon charakteristischen Eigenschaften zeigen.

0.1835 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5414 g CO_2 , 0.0713 g H_2O .

$C_{14}H_8O_2$. Ber. C 80.76, H 3.84.

Gef. » 80.47, » 4.32.

Zum Constitutionsbeweise wurde das 1.4-Anthrachinon einer gleichzeitigen Reduction und Acetylierung unterworfen und das entstandene Diacetyl-1.4-anthrahydrochinon in Eisessiglösung mit Chromsäure zum Diacetylchinizarin oxydirt. Citronengelbe Prismen, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren in Uebereinstimmung mit den Angaben von Liebermann und Giesel³⁾ bei 200° schmolzen. Die Acetylspaltung mit alkoholischem Kali führte schliesslich zum Chinizarin. Seine Identität wurde erkannt ausser durch directen Vergleich durch Feststellung des Absorptionsspectrums⁴⁾ in concentrirter Schwefelsäure, an seiner Lösungsfarbe in Alkali und daran, dass es die gewöhnlichen Beizen nur äusserst schwach anfärbte.

¹⁾ Diese Berichte 21, 435 [1888].

²⁾ 1.4-Anthrachinon hat auf meine Veranlassung jetzt auch Hr. Dipl.-Ing. Favre-Brandt, über Sulfanilsäureazo- α -anthrol dargestellt; er wird die näheren Derivate des 1.4-Anthrachinons untersuchen. Liebermann.

³⁾ Diese Berichte 8, 1647 [1875];

⁴⁾ Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte 19, 2330 [1886].

Anthracen- α -nitril, $C_{14}H_9.CN(\alpha)$, wird nach der Vorschrift von Liebermann und Pleus¹⁾ durch Destillation von anthracen- α -monosulfosäurem Salz mit dem dreifachen Gewicht pulverigen Cyankaliums als gelbe, erstarrende Masse erhalten, welche zur Reinigung mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Hellgelbe, sehr leicht alkohollösliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 126°.

0.1859 g Sbst. (getrocknet bei 60°): 0.6042 g CO_2 , 0.0772 g H_2O .
 0.1502 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 763.1 mm). — 0.1480 g Sbst.: 0.4832 g CO_2 ,
 0.0672 g H_2O . — 0.2048 g Sbst.: 12.54 ccm N (19°, 763.7 mm).

$C_{15}H_9N$. Ber. C 88.52, H 4.44, N 6.89.

Gef. » 88.43, 89.04, » 4.61, 5.05, » 6.57, 7.09.

Anthrachinon- α -nitril, $C_{14}H_7O_2.CN(\alpha)$, aus der Anthrachinon- α monosulfosäure durch Cyankaliumdestillation oder durch Oxydation des vorstehenden Nitrils mit Chromsäure erhalten. Schwer lösliche, goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 216—217°.

0.1773 g Sbst.: 0.5037 g CO_2 , 0.0558 g H_2O .

$C_{15}H_7O_2N$. Ber. C 77.24, H 3.00.

Gef. » 77.48, » 3.49.

Mehrtägiges Verseifen des Anthracen- α -nitrils mit starkem, alkoholischem Kali führte unter intermediärer Bildung des Säureamides zur Anthracen- α -carbonsäure, welche entsprechend den Angaben von Liebermann und v. Rath²⁾, sowie Liebermann und Pleus sich leicht in Barytwasser löste, und deren gelbe Prismen den Schmp. 245° zeigten. Die gelbliche Anthrachinon- α -carbonsäure, durch Oxydation mit Chromsäure erhalten, gab den gleichen Schmelzpunkt (284°) wie die von Liebermann und v. Rath hergestellte und wurde noch durch das schwer lösliche Baryumsalz erkannt.

Chlorid der Anthracen- α -carbonsäure, $C_{14}H_9.CO.Cl(\alpha)$. Wird Anthracencarbonsäure mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid erwärmt, so tritt unter Verflüssigung Reaction ein. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse befreit man durch Ausziehen mit Benzol von den Chloriden des Phosphors. Beim Verdunsten der Benzollösung hinterbleibt das Anthracencarbonsäurechlorid als ein gelbrothes, zähes Oel, welches nur schwierig krystallisiert. Das Chlorid der Anthracen- α -carbonsäure ist gegen Wasser recht beständig.

Anthracen- α -carbonsäure-amid, $C_{14}H_9.CO.NH_2(\alpha)$. Diese Verbindung entsteht, wenn man Ammoniakgas in die Benzollösung des Chlorids einleitet, als fein krystallinischer, fast farbloser Niederschlag, der aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 256° krystallisiert.

¹⁾ Diese Berichte 37, 646 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 8, 246 [1875].

0.1552 g Subst. (bei 110° getrocknet): 8.5 ccm N (19°, 763.2 mm).

$C_{15}H_{11}NO$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.68.

Erst beim Erwärmen mit verdünntem Alkali tritt Zersetzung des Säureamides ein. Durch noch grössere Beständigkeit ist das mit Chromsäure erhaltene Anthrachinon- α -carbonsäureamid, Schmp. über 260°, ausgezeichnet.

Organisches Laborator. der Technischen Hochschule zu Berlin.

137. Alfred Schmid und H. Decker: Zur Kenntniss der Methylderivate des 9-Phenyl-acridins.

[22. Mittheilung: Ueber Ammoniumverbindungen.]

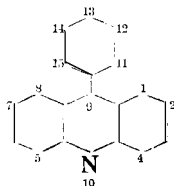
(Eingegangen am 16. Februar 1906.)

Von den Monomethyl-9-phenylacridinen ist bisher nur das 2-Derivat von Bonna¹⁾, von den Dimethylderivaten nur das 2.7-Isomere von R. Meyer²⁾ bekannt; beide wurden nach der bequemen Bernthsen'schen Synthese aus den methylylirten Diphenylaminen dargestellt.

Wir haben nach der gleichen Synthese aus den drei isomeren Toluylsäuren die drei möglichen, im Phenylkerne methylylirten Monomethylderivate dargestellt und die Umlagerung der von ihnen sich ableitenden Ammoniumbasen in die Carbinolbasen studirt. Sodann haben wir noch aus den isomeren Xylylsäuren zwei im Phenylkerne dimethylylirte Acridine gewonnen.

Eine beträchtliche Anzahl von Versuchen in neutraler benzolischer Lösung, die Acridanole in ihre normalen Salze resp. Pikrinsäureverbindungen überzuführen, ergaben negative Resultate. Es entstanden stets unter Wasserabspaltung die quartären Ammoniumpikrate.

Im Anschluss hieran sind einige vom *N*-Aethylphenylacridin sich ableitende Verbindungen beschrieben, die eine Nachlese früher mit Th. Hock ausgeführter Arbeiten über die Ammoniumhydroxyd-Umlagerung bilden. Zur Bezeichnung der Stellungen haben wir das Schema:



benutzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 60.

²⁾ Diese Berichte 32, 2362 [1899].