

79. F. Kaufler und W. Suchanek: Über Mesoderivate des Anthracens.

(Eingegangen am 28. Januar 1907.)

Als Erklärung für die eigentümlichen Reaktionsverhältnisse der Mesoderivate der Anthracenreihe läßt sich sowohl die sterische Hinderung durch die umgebenden Komplexe als auch die Möglichkeit tautomerer Reaktion annehmen, die bei dem leichten Übergang von Anthracen- in Dihydroanthracenderivate besonders begünstigt ist.

Zur genaueren Kenntnis dieser Tautomerieerscheinungen wurden in der vorliegenden Arbeit das Anthranol und das Mesoanthramin untersucht.

Daß das Anthranol ein typisch tautomerer Körper ist, ist bekannt; die Acetylierbarkeit¹⁾, die Bildung von Alkalisalzen und *O*-Äthern²⁾ entsprechen der Anthranolformel, die Entstehung von *C*-Äthern bei der Alkylierung³⁾, die Schwerlöslichkeit in wäßrigem Alkali, die Kondensation mit Aldehyden⁴⁾ und Ketonen⁵⁾, das Verhalten bei der Einwirkung von Halogenen⁶⁾ sprechen für die Anthronformel.

Dem freien »Anthranol« kommt jedenfalls die Anthronformel zu, da es sich mit Phenylisocyanat, dem Reagens auf Hydroxylgruppen, nicht verbindet.

Weitere Aufschlüsse konnten durch die Reaktion mit Diazoniumverbindungen erhalten werden, über welche bisher nur qualitative Angaben⁷⁾ vorlagen.

Das Anthranol liefert mit Benzoldiazoniumchlorid einen Körper, den man entweder als Benzolazoanthranol (I) oder Anthrachinonphenylhydrazon (II) formulieren kann.



Tatsächlich reagiert die Verbindung nach beiden Formeln; die freie Verbindung entspricht gemäß ihrer Farbe dem Hydrazon, da sie

¹⁾ Liebermann, Ann. d. Chem. **212**, 9 [1882].

²⁾ Goldmann, diese Berichte **21**, 1178 [1888]. Hallgarten, diese Berichte **22**, 1070 [1889].

³⁾ Haller und Padova, Compt. rend. **141**, 857 [1905].

⁴⁾ Padova, Compt. rend. **143**, 121 [1906].

⁵⁾ Goldmann, diese Berichte **20**, 2436 [1887]. Diese Berichte **21**, 1176 [1888].

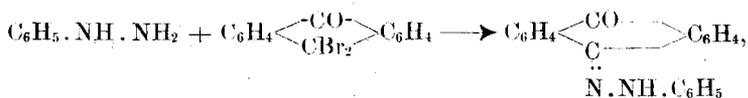
⁶⁾ Goldschmidt und Meißler, diese Berichte **23**, 258 [1890].

⁷⁾ Goldmann, diese Berichte **21**, 2507 [1888].

weniger gefärbt ist als z. B. das Benzolazo- α -naphthol, während sich für einen Azokörper nach Formel I eine viel tiefere Nuance erwarten läßt. Ebenso ist die glatte Spaltung in Anthrachinon und Phenylhydrazin in Übereinstimmung mit der Hydrazonformel.

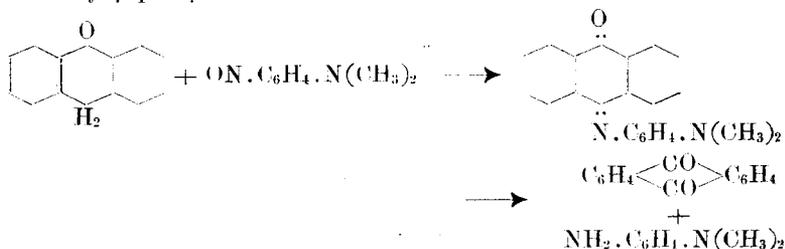
Andererseits wird die Substanz durch Alkali in ein Salz übergeführt, das tiefblaue, dunkelrot fluoreszierende Lösungen gibt, das also als Alkalisalz des Azophenols aufzufassen ist.

Die direkte Synthese des Anthrachinonphenylhydrazons aus Anthrachinon und Phenylhydrazin ist bisher nicht gelungen; dagegen läßt sich die Verbindung, wenngleich in sehr schlechter Ausbeute, aus dem Dibromid des Anthrachinons, dem Dibromanthron, mit Phenylhydrazin erhalten:



und erwies sich als identisch mit dem Einwirkungsprodukte von Benzoldiazoniumchlorid auf Anthranol.

Eine weitere Reaktion nach der Anthranolformel wurde in der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin gefunden, das nach den Untersuchungen von Sachs¹⁾ ein charakteristisches Reagens auf Methylengruppen ist; der entstehende Körper ist als *p*-Dimethylamidoanil des Anthrachinons aufzufassen und zerfällt bei Behandlung mit Säuren in Dimethyl-*p*-phenylendiamin und Anthrachinon:

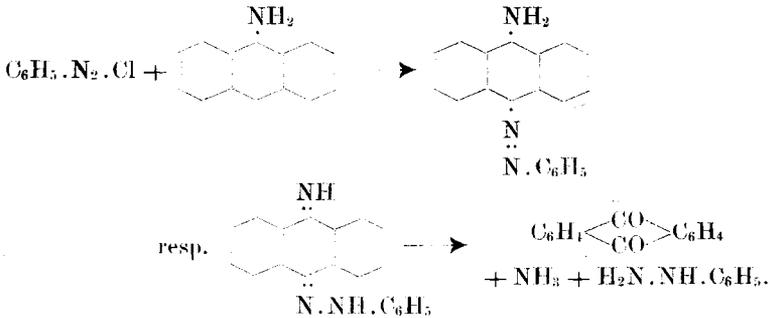


Es war nunmehr parallel zu dieser Keto-Enol-Tautomerie die Amid-Imid-Tautomerie zu untersuchen, die beim Mesoanthramin zu erwarten war; es zeigte sich eine genaue Übereinstimmung mit den Anthranolderivaten.

Mit Diazoverbindungen tritt glatt Kupplung ein; die entstehenden Körper sind Basen; ihren intensiv gefärbten Salzen kommt wohl die Formel von Benzolazo-mesoanthraminsalzen zu, während die freien Basen als Anthrachinonimid-phenylhydrazone aufzufassen sind, mit

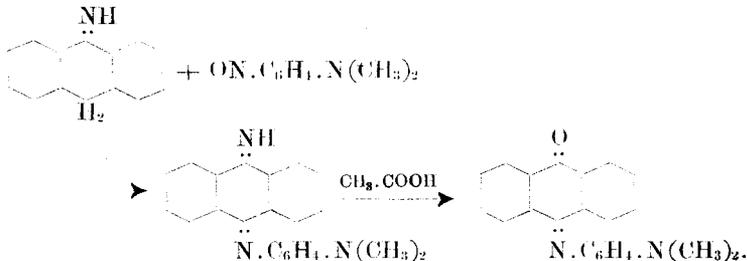
¹⁾ Ehrlich und Sachs, diese Berichte **32**, 2341 [1899]. Sachs, diese Berichte **33**, 959 [1900]. Sachs und Bry, diese Berichte **34**, 118 [1901]. Sachs und Barschall, diese Berichte **34**, 3047 [1901].

welcher Formel auch die glatte Aufspaltung durch alkoholische Salzsäure in Anthrachinon, Ammoniak und Phenylhydrazin übereinstimmt.

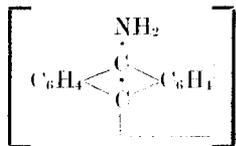


Ebenso kondensiert sich Mesoanthramin mit Nitrosodimethylanilin zum Dimethylamidoanil des Anthrachinonimides. Die Hydrolyse dieses Körpers läßt sich stufenweise durchführen, indem durch Essigsäure zunächst nur die Imidogruppe als Ammoniak abgespalten wird und das Dimethylamidoanil des Anthrachinons resultiert, das durch starke Säuren weiter in der bereits angegebenen Weise gespalten wird.

Die Kondensation mit Nitrosodimethylanilin ist nur zu erklären, wenn dem Anthramin die tautomere Formel eines Imids des Anthrons zugeschrieben wird, was auch mit seiner gelbbraunen Farbe und seiner schwachen Basizität übereinstimmt:



Bei der Einwirkung von diazotierenden Reagenzien auf Mesoanthramin fand keine Diazotierung statt, sondern neben einer Oxydation zu Anthrachinon wird eine Base von der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$ oder $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$ gebildet; die Analysen sprechen mehr für die erstere Formel. Gemäß der Salzbildung mit je zwei Molekülen Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure, ferner der Oxydation zu Anthrachinon ist diese Verbindung als Diamidobianthryl



anzusprechen. Jedoch ist auch die Formel eines Dihydrodiamidobianthryls in Betracht zu ziehen, da Gimbel¹⁾ auf anderem Wege einen Körper von abweichenden Eigenschaften dargestellt hat, den er ebenfalls zu Anthrachinon oxydieren konnte, so daß die angegebene Formel mit gleicher Berechtigung für den Gimbelschen Körper beansprucht werden kann. Allerdings wäre dann die Einwirkung von Amylnitrit auf das Mesoanthramin eine rein polymerisierende, wie aus der Bruttoformel ersichtlich ist, und dies erscheint mit Hinblick auf die gleichzeitige Bildung von Anthrachinon sonderbar.

Immerhin spricht die Farblosigkeit und stärkere Basizität unseres Derivates eher zugunsten eines Dihydroderivates, so daß eine endgültige Entscheidung zwischen diesen Formeln derzeit nicht möglich ist.

Experimenteller Teil.

A. Anthranolderivate.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Anthranol.

Das Anthranol wurde nach den Angaben von Liebermann und Gimbel²⁾ durch Reduktion von Anthrachinon in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

Phenylisocyanat reagierte weder in der Kälte, noch beim Erhitzen, noch unter Zusatz von Natriumacetat³⁾ mit Anthranol. Nach Entfernung des Phenylisocyanats mit Äther hinterließ vollkommen reines Anthranol. Das freie Anthranol zeigt somit keine Phenolreaktion.

Benzolazo-anthranol. Anthrachinon-phenylhydrazon.

1. Darstellung aus Anthranol.

4.7 g Anilinchlorhydrat werden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure und 3 g Natriumnitrit diazotirt und mit Wasser von 0° auf 100 ccm aufgefüllt.

8 g Anthranol werden in heißem Alkohol gelöst und 6 g Ätzkali, in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben; man erwärmt, bis das ausgeschiedene gelbe Kaliumsalz des Anthranols fast vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird auf zerkleinertes Eis gegossen und nunmehr langsam unter Rühren die Diazolösung einfließen gelassen, wobei immer Alkali im Überschuß vorhanden sein muß. Zunächst tritt eine Grünfärbung auf, die alsbald in gelb umschlägt, und es scheiden sich gelbe Flocken aus; man läßt sodann einen halben Tag stehen, bis

¹⁾ Diese Berichte **20**, 2433 [1887].

²⁾ Diese Berichte **20**, 1854 [1887].

³⁾ Dieckmann, Hoppe und Stein, diese Berichte **37**, 4630 [1904].

sich die gelben Flocken in einen intensiv roten Farbstoff verwandelt haben; dieser wird abgesaugt, mit Wasser, verdünnter Essigsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und nachdem er lufttrocken ist, bei 100° vollständig getrocknet. Er bildet ein dunkelzinnoberrotes Pulver. Ausbeute 11.4 g = 93 %.

Aus Alkohol erhält man braunstichig rote Nadelchen vom Schmp. 181—182^o), aus Toluol Nadeln vom konstanten Schmp, 182—183°. Zur Analyse wurde einmal aus Alkohol und zweimal aus Toluol kristallisiert und im Vakuum getrocknet.

0.1261 g Sbst.: 0.3716 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1372 g Sbst.: 0.4047 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 12.1 cem N (16°, 725 mm). — 0.1618 g Sbst.: 13.9 cem N (16.5°, 726 mm).

C₂₀H₁₁ON₂. Ber. C 80.54, H 4.74, N 9.42.
Gef. » 80.37, 80.46, » 4.98, 4.99, » 9.70, 9.53.

In Äther schwer löslich, in heißem Ligroin mäßig löslich (Lösungen gelb). In heißem Alkohol leicht, in heißem Benzol und Chloroform sehr leicht löslich (Lösungen orange bis rotbraun).

Löst man den Farbstoff in Alkohol oder Aceton und gibt wäßrige Kalilauge hinzu, so entsteht die tiefblaue, dunkelrot fluoreszierende (dichroitische) Lösung des Kaliumsalzes, das sich auch teilweise als dunkles Pulver absetzt. Bei sehr starker Verdünnung mit Wasser tritt Hydrolyse und Rückbildung des freien Farbstoffs ein, ebenso natürlich beim Ansäuern.

Der freie Farbstoff färbt Seide stumpf rotgelb an, die Färbung ist sehr unbeständig.

Versuche, das Benzolazoanthranol zu acetylieren, verliefen resultatlos, da Zersetzung eintrat. Mit Phenylisocyanat trat auch beim Kochen unter Zusatz von Natriumacetat keine Reaktion ein, und der unveränderte Farbstoff wurde zurückgewonnen.

Die Eigenschaften der Substanz entsprechen dem bisher unbekanntem Anthrachinon-phenylhydrazon, und es war zu versuchen, ob sie auch nach einer der bekannten Methoden zur Darstellung von Hydrazonen zugänglich sei.

2. Darstellung aus Dibrom-anthron.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anthrachinon wird kein Hydrazon gebildet, was im Hinblick auf die sehr erschwerte Oximbildung auf sterische Hinderung zurückzuführen sein dürfte. Dagegen gelingt die Darstellung, wenn anstatt des Anthrachinons das

¹⁾ Sämtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte (Zincke'sche) Thermometer.

weit energischer reagierende Dibromid, das Dibromanthron, angewendet wird.

Das Dibromanthron wurde nach Goldmann durch Bromierung von Anthranol dargestellt und das im Vakuum getrocknete Produkt zur Reaktion verwendet. Am besten gelingt die Reaktion in Benzol-lösung.

4 g Dibromanthron wurden in 100 ccm getrocknetem Benzol gelöst und hierzu 4 g Phenylhydrazin, in etwas Benzol gelöst, unter Rühren hinzugefügt. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hat, wird der entstandene gelbe Niederschlag (Phenylhydrazinbromhydrat und Anthrachinon) abfiltriert, mehrmals mit Benzol gewaschen und das Filtrat im Vakuum über Paraffin eingedunstet. Der rote klebrige Rückstand wird mehrmals mit kaltem Äther behandelt, der das Phenylhydrazin entfernt. Das nunmehr hinterbleibende Gemisch von Anthrachinon und Hydrazon (1 g) ist sehr schwer in seine Komponenten zu trennen, am besten gelingt es durch wiederholtes Ausziehen mit warmem Alkohol, wobei die Hauptmenge des Anthrachinons zurückbleibt. Aus den alkoholischen Filtraten schieden sich rote Nadeln aus (0.25 g), die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bei 173—175° schmolzen. Mischungsschmelzpunkt mit reinem Anthrachinonphenylhydrazon 174—175°. Hieraus, sowie aus der Gleichheit der Löslichkeit und der Krystallform ergibt sich die Identität der beiden Substanzen, ebenso wie aus der Farbe der alkalischen Lösung (blau mit roter Fluoreszenz). Da die Substanz bei häufiger Krystallisation aus Alkohol eine teilweise Zersetzung erleidet, konnte keine genauere Übereinstimmung der Schmelzpunkte erzielt werden.

Spaltung des Farbstoffes durch Säuren.

1 g Benzolazoanthranol wird in 115 ccm Alkohol heiß gelöst, 3 g Schwefelsäure, in 20 ccm Alkohol gelöst, hinzugesetzt und am Rückflußkühler gekocht. Nach einigen Stunden entfärbt sich die Lösung, und es scheiden sich gelbe Nadeln aus; nach 12 Stunden ist vollkommene Entfärbung eingetreten. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol und heißem Wasser gewaschen, das Filtrat und die Waschwässer eingeengt, der Alkohol durch Einengen unter Wasserzusatz vertrieben, wobei sich abermals Nadeln ausscheiden. Die ausgeschiedenen Krystalle sind, wie aus Schmelzpunkt und Eigenschaften hervorgeht, reines Anthrachinon. Die isolierte Menge betrug $0.59 + 0.08 = 0.67$ g.

Zur Bestimmung des Phenylhydrazins, das qualitativ durch Oxydation zum Diazoniumsalz nachgewiesen wurde, benutzten wir

eine Modifikation der Methode von E. v. Meyer¹⁾, bei welcher das Phenylhydrazin mit Jodjodkalium zersetzt wird. Während v. Meyer die verbrauchte Jodmenge bestimmt, zogen wir es vor, den nach der Gleichung $C_6H_5.NH.NH_2 + 2J_2 = C_6H_5J + 3HJ + N_2$ entwickelten Stickstoff zu messen.

100 cem der auf 250 cem verdünnten Filtrate wurden in ein weithalsiges Kölbchen gebracht, das mit einem dreifach durchbohrten Pfropfen verschlossen war; durch die Öffnungen wurden ein kleiner Tropftrichter, ferner Gaszuleitungs- und Ableitungsröhren gesteckt, die Ausflußröhre des Tropftrichters mit Wasser gefüllt, die Ableitungsröhre mit einem Azotometer verbunden und die Luft durch Kohlensäure verdrängt. Sodann wurde durch Senken des Niveaugefäßes des Azotometers und Öffnen des Hahnes Jodjodkaliumlösung (2.5 g J, 2.5 g KJ) eingesaugt, das Kölbchen im Wasserbade erwärmt und der Stickstoff mit Kohlensäure in das Azotometer übergetrieben. Abgelesen 30.4 cem N (19°, 732 mm).

Umgerechnet auf die Gesamtmenge, ergibt sich 0.324 g Phenylhydrazin.

Anthrachinon	ber. 0.70, gef. 0.67.
Phenylhydrazin	» 0.363, » 0.324.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Spaltung des Benzolazoanthranols in Phenylhydrazin und Anthrachinon nahezu quantitativ erfolgt. Salzsäure spaltet schneller als Schwefelsäure. In analoger Weise wurde das Verhalten einiger Azoderivate gegen 3-proz. alkoholische Salzsäure und Schwefelsäure untersucht, so das Sulfobenzolzoresorcin (Tropäolin O), das 4-Benzolazo-1-naphthol, das 1-Benzolazo-2-naphthol und das 2-Benzolazo-1-naphthol. Bei 20-stündigem Kochen war in keinem Falle eine Veränderung zu bemerken; das Hydrazon des Anthrachinons ist also viel leichter spaltbar als jene der Naphthochinone.

Ebenso wie Benzoldiazoniumchlorid reagieren andere Diazoverbindungen, z. B. *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, mit Anthranol.

p-Nitrobenzolazo-anthranol.

1.44 g *p*-Nitranilin werden mit 0.72 g Natriumnitrit und 3 cem konzentrierter Salzsäure diazotiert und wie vorhin beschrieben mit 2 g Anthranol gekuppelt. Die Reaktion tritt fast momentan ein, das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert und filtriert. Ausbeute fast quantitativ. Durch Krystallisation aus einem Gemisch von viel Toluol und wenig Ligroin wurden orangegelbe bis zinnoberröte Krystalle vom Schmp. 238—240° erhalten.

0.1270 g Sbst.: 13.6 cem N (18°, 738 mm). — 0.1333 g Sbst.: 14.5 cem N (19°, 737 mm).

$C_{20}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 12.27. Gef. N 12.07.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **36**, 115.

Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol, Äther, Ligroin wenig löslich, mehr in heißem Toluol und Anisol, leicht in Pyridin.

Die Lösung des Alkalisalzes ist tief blau mit blaugrünem Dichroismus. Die Lösung des Azokörpers färbt Seide citronengelb. Die Spaltung durch Salzsäure verläuft ganz analog wie beim vorhin beschriebenen Körper. Ebenso kuppelt das Anthranol mit diazotiertem β -Amidoanthrachinon¹⁾; der Farbstoff, der nicht vollkommen gereinigt werden konnte, ist ein dunkelrotes, mikrokrystallines Pulver.

p-Dimethylamidoanil des Anthrachinons.

5 g Anthranol werden in der Wärme in 200 ccm Alkohol gelöst, 3.76 g Nitrosodimethylanilin und einige Tropfen Pyridin hinzugefügt und 1 Stunde bei 60° belassen, sodann einen Tag in der Kälte stehen gelassen, um die bereits in der Wärme beginnende Krystallabscheidung zu vollenden. Das trockne Rohprodukt bildet schwarze Nadeln (6 g) und schmilzt bei 137—138°. Die Mutterlaugen liefern nur sehr unreines Produkt. Zur Reinigung wird aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert, wobei schwarzblaue glänzende Nadeln vom Schmp. 138—139° erhalten werden. An den Gefäßwänden tritt regelmäßig eine Zersetzung ein, so daß man am vorteilhaftesten langsam abkühlt und zur Analyse nur die oberen reinen Krystalle benutzt, während die Zersetzungsprodukte, hauptsächlich Anthrachinon, am Boden haften.

0.1195 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1595 g Sbst.: 0.4711 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.2504 g Sbst.: 19.1 ccm N (14°, 721 mm). — 0.2403 g Sbst.: 18.6 ccm N (15°, 720 mm).

C₂₂H₁₈ON₂. Ber. C 80.92, H 5.56, N 8.67.
Gef. » 80.78, 80.54, » 5.70, 5.55, » 8.51, 8.58.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Ligroin und Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich, in Benzol, Aceton und Chloroform auch in der Kälte leicht löslich.

Bereits mit etwa 1-prozentiger alkoholischer Salzsäure wurde der Körper beim Erwärmen sogleich gespalten; es schieden sich alsbald Flocken aus, die sich als Anthrachinon erwiesen; die Lösung wurde unter Zusatz von Wasser eingedampft und das Dimethyl-*p*-phenylen-diamin durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Eisenchlorid und Chlorzink nachgewiesen, indem die entstehende Methylenblaulösung spektroskopisch als solche identifiziert werden konnte.

¹⁾ Zeitschr. für Farben- und Textilchemie 1903, 469.

B. Mesoanthraminderivate.

Das Mesoanthramin wurde nach den Angaben von Dimroth¹⁾ und Meisenheimer²⁾ dargestellt und nur die Mengenverhältnisse bei der Reduktion etwas modifiziert. 30 g Mesonitroanthracen in 300 ccm Eisessig mit 180 g Zinnchlorür in 210 ccm konzentrierter Salzsäure reduziert. ergaben 19—20 g Mesoanthramin (73—77 pCt. der Theorie).

Benzolazo-mesoanthramin, Anthrachinon-imid-phenylhydrazon.

7.4 g Anilinchlorhydrat wurden in 30 ccm Eisessig nach Hantzsch und Jochum³⁾ mit Amylnitrit diazotiert und das noch ätherfeuchte Diazoniumchlorid in möglichst wenig eiskaltem Alkohol gelöst. Die Lösung wird langsam unter Umrühren in eine kalte, möglichst konzentrierte Lösung von 5.4 g Mesoanthramin in Alkohol gegossen, worauf sich das Gemisch tief violett färbt und nach etwa 2 Stunden die Abscheidung der Hauptmenge des gebildeten Kupplungsproduktes als Chlorhydrat beendet ist.

Der Niederschlag wird filtriert, mit wenig Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Um aus der Zersetzung des Diazoniumchlorids stammende Verunreinigungen zu entfernen, behandelt man mehrmals mit warmem Benzol, wäscht mit Äther nach und trocknet im Vakuum (7.7 g).

Die Mutterlaugen liefern nur sehr unreine Produkte.

Zur Abscheidung der Farbstoffbase wird das Chlorhydrat mit wenig Alkohol übergossen, verdünnte Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt und mit Wasser verdünnt. Die Base fällt als braunes, mikrokristallinisches Pulver aus, das mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Durch Krystallisation aus Benzol, sodann aus Toluol werden bei langsamer Abkühlung ziemlich große, glänzende, hellbraune Krystalle vom Schmp. 182—184° gewonnen.

0.1328 g Sbst.: 0.3915 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 0.3936 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.1287 g Sbst.: 16.8 ccm N (17°, 721 mm). — 0.1343 g Sbst.: 17.3 ccm N (17°, 722 mm).

C₂₀H₁₅N₃. Ber. C 80.73, H 5.09, N 14.17.

Gef. » 80.39, 80.55, » 5.47, 5.48, » 14.29, 14.12.

Die Substanz ist in Alkohol und Äther schwer löslich, ziemlich leicht in Benzol und Toluol, mäßig löslich in Ligroin.

Aus neutralem alkoholischem Bade (Alkohol durch Stehen über Kreide neutralisiert) geht die Base in hellvioletten Tönen auf die Seidenfaser. Bereits schwache Säuren zerstören die Färbung.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 219 [1901]. ²⁾ Diese Berichte **33**, 3547 [1900].

³⁾ Diese Berichte **34**, 3337 [1901].

Chlorhydrat:

Das bei der Kupplung ausgeschiedene Chlorhydrat ist nicht ganz rein, und bei der Empfindlichkeit gegen Säuren ist es schwer, das Chlorhydrat rein zu erhalten. Am reinsten, allein auch nicht vollkommen, erhält man es, wenn die gereinigte Base in wenig absolutem Alkohol suspendiert wird, konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und nach kurzem Aufwärmen abgekühlt und filtriert wird. Man wäscht mit wenig Alkohol, dann mit Wasser, hierauf wieder mit Alkohol und Äther. Zur Beseitigung unangegriffener Base wird mit warmem Toluol gewaschen, mit Äther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet; man kann das Salz aus absolutem Alkohol krystallisieren, ohne es jedoch viel reiner zu erhalten.

0.1414 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 719 mm). — 0.1264 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 724 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.0784 g AgCl.

$C_{20}H_{16}N_3Cl$. Ber. N 12.67, Cl 10.50.

Gef. » 12.36, 12.32, » 9.69.

Das Benzolazomesoanthramin-Chlorhydrat bildet ein rotes Krystallpulver; größere Krystalle zeigen grünlichen Reflex; kaltes Wasser löst wenig, mit heißem Wasser tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein, in heißem Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Äther, Ligroin, fast unlöslich in Benzol. Aus kaltem, wäßrigen Bade wird Seide bräunlichviolett angefärbt.

Spaltung durch Säuren.

0.25 g Base werden mit etwa 20 ccm 3-prozentiger alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt; zunächst verfärbt sich die Lösung und wird nach 1½ Stunden hellgelb, während sich gelbe Nadeln ausscheiden, die als Anthrachinon identifiziert wurden (0.16 g = 92 %). Das Phenylhydrazin wurde durch Oxydation mit Quecksilberoxyd zum Diazoniumsalz und Kupplung mit alkalischer β -Naphthollösung nachgewiesen. Das Ammoniak wurde folgendermaßen nachgewiesen: Man kochte eine Probe der Lösung mit Quecksilberoxyd, um das Phenylhydrazin zu zerstören, filtrierte, ließ erkalten, versetzte mit Sodalösung, filtrierte von den ausgeschiedenen Quecksilbersalzen ab und prüfte nunmehr mit Nesslerischem Reagens, welches die Ammoniakreaktion gab. Auf diese Weise lassen sich geringe Mengen Ammoniak neben Phenylhydrazin nachweisen.

p-Nitrobenzolazo-mesoanthramin, Anthrachinonimid-*p*-nitrophenylhydrazon.

2.5 g Nitranilin werden nach Hantzsch und Jochum¹⁾ diazotiert, das Diazoniumchlorid in wenig Alkohol suspendiert und mit einer kalten alkoholischen Lösung von 3.2 g Mesoanthramin vereinigt. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt, bis keine hellen Partikelchen mehr zu sehen sind, und warm filtriert, sodann mit Alkohol und Äther gewaschen (3.4 g).

¹⁾ l. c.

Das Salz wird mit verdünnter Sodalösung längere Zeit verrieben, die abgeschiedene Base filtriert, gewaschen und bei 100° getrocknet.

Zur Reinigung wird am besten mit etwas Anisol extrahiert, der Rückstand nochmals mit Sodalösung verrieben und nach dem Waschen und Trocknen aus Anisol umkrystallisiert, wobei gelbbraune, glänzende Blättchen vom Schmp. 238° (I) resultieren; aus Toluol erhält man, allerdings nur in geringer Menge, hellbraune Kryställchen vom Schmp. 239—240°.

I. 0.1072 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 721 mm). — II. 0.1014 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.37, 16.13.

Die Substanz ist in Wasser, Äther, Ligroin unlöslich, in Alkohol und Toluol schwer löslich (olivgrüne Lösung), in Pyridin leicht löslich (grün). Aus schwach essigsaurer Lösung wird Seide goldgelb angefärbt.

Das Chlorhydrat wurde analog dem vorstehend beschriebenen dargestellt und wurde als leuchtend rotes, mikrokristallinisches Pulver erhalten, das sich infolge seiner Unlöslichkeit nicht weiter reinigen ließ. Durch Säuren wird auch diese Substanz schnell unter Abscheidung von Anthrachinon gespalten.

p-Dimethylamidoanil des Anthrachinonimids.

3 g Mesoanthramin wird in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst, eine konzentrierte alkoholische Lösung von 2.27 g Nitrosodimethylanilin hinzugefügt, rasch aufgeköcht und zunächst eine halbe Stunde stehen gelassen; von dem ausgeschiedenen Produkt, das stark mit Anthrachinon verunreinigt ist, wird abgessen, über Nacht stehen gelassen und die nunmehr ausgeschiedenen reinen Krystalle filtriert, mit wenig Alkohol und mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet (3.3 g). Die Mutterlaugen liefern nur harzige Produkte.

Zur vollständigen Reinigung wird aus hochsiedendem Ligroin und zweimal aus wenig warmem Alkohol umkrystallisiert; der Alkohol muß durch Stehen über Kreide von Säure vollkommen befreit sein. Man erhält so große, glänzende, schwarze Krystalle, Blätter oder Prismen, die beim Verreiben ein braunrotes Pulver geben. Schmp. 118—124°. Zur Analyse muß im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, da sonst Zersetzung eintritt.

0.1608 g Sbst.: 0.4762 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1694 g Sbst.: 0.5020 g 0.0886 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 726 mm). — 0.1030 g Sbst.: 12.4 ccm N (23°, 725 mm).

$C_{22}H_{19}N_3$. Ber. C 81.15, H 5.90, N 12.95.

Gef. » 80.78, 80.79, » 5.85, 5.86, » 12.99, 12.92.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in heißem Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Benzol, Aceton.

Spaltung mit Säuren.

Bereits in der Kälte tritt durch einprozentige alkoholische Salzsäure Zersetzung ein, und es scheidet sich Anthrachinon aus: nach

Verdrängen des Alkohols durch Einengen mit Wasser wurde in einem Teile der Probe das Dimethyl-*p*-phenylendiamin in bekannter Weise durch die Methylenblaureaktion nachgewiesen; ein anderer Teil wurde alkalisch gemacht, einige Tropfen abdestilliert und in wenig destilliertem Wasser aufgefangen, in welchem dann durch Nessler'sches Reagens Ammoniak deutlich erkannt wurde.

Durch Anwendung von Essigsäure als Spaltungsmittel gelang es, diese Zerlegung stufenweise vorzunehmen. Mit einer Lösung von etwa 1 % Essigsäure in Alkohol erwärmt, färbt sich die dunkelbraune Lösung des Anthrachinonimid-dimethylamidoanils nach kurzer Zeit rein violett, und beim Erkalten scheiden sich blauschwarze Nadeln aus, die nach der Krystallisation aus hochsiedendem Ligroin bei 138—140° schmelzen und nach Krystallform und Löslichkeit mit dem aus Anthranol und Nitrosodimethylanilin erhaltenen Anthrachinondimethylamidoanil identisch sind. (Nachweis durch Mischungsschmelzpunkt.)

In der Mutterlauge konnte die Anwesenheit von Ammoniak konstatiert werden.

Diazotierungsversuche mit Mesoanthramin.

Ein anderer Weg, zu *meso*-Azoderivaten zu gelangen, schien in der Diazotierung des Mesoanthramins zu liegen, und es wurde versucht, dieselbe durchzuführen; jedoch zeigte es sich, daß weder in wäßriger Lösung mit Natriumnitrit, noch in schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure eine Diazoniumverbindung gebildet wurde, sondern es entstand Anthrachinon neben einem basischen, stickstoffhaltigen Körper, der aber bei diesen Versuchen nur in schlechter Ausbeute und unrein erhalten wurde. Besser wird die Ausbeute an diesem Produkt bei der Diazotierung in Eisessiglösung mit Amylnitrit; auch hier entsteht, wie aus dem negativen Ausfall von Kupplungsproben hervorging, kein Diazoniumkörper. Am besten gelingt die Darstellung dieses basischen Körpers durch Diazotierung mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung.

10 g Mesoanthramin werden in 100 ccm Alkohol warm gelöst, die abgekühlte Lösung mit 7.5 g konzentrierter Schwefelsäure in etwas Alkohol versetzt, worauf sich ein Teil des Sulfats des Mesoanthramins abscheidet. Unter beständigem Turbinieren läßt man 10.5 g Amylnitrit langsam zutropfen und hält die Temperatur unter 0°. Man rührt noch 1—2 Stunden, stellt über Nacht in den Eisschrank, saugt ab, wäscht die gelbe Masse mit Alkohol und löst sie in warmem Wasser; hierbei tritt keinerlei Veränderung ein, da, wie erwähnt, kein Diazoniumsalz vorliegt.

Bei der Auflösung hinterbleibt ein stickstoffreicher Rückstand (4 g), der geringe Spuren eines alkalilöslichen Körpers enthält und sonst aus Anthrachinon besteht, das durch Krystallisation aus Toluol rein erhalten wurde.

Die gelb gefärbte Lösung wird in der Kälte mit Ammoniak oder Soda-lösung gefällt, der flockige, hellrote oder gelbe Niederschlag mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und in heißem Alkohol gelöst, aus dem er nach Zusatz von heißem Wasser in blaßgelben Blättchen ausfällt (5 g). Vollkommen rein erhält man die Substanz durch Krystallisation aus siedendem Toluol, aus welchem je nach Art der Abkühlung ein schweres weißes Krystallmehl oder rhombische, fast würfelförmige, nahezu farblose Krystalle von ziemlicher Größe ausfallen.

Die Substanz bräunt sich bei 192° und schmilzt bei 201—202°, der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas abhängig.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet. Sie ist äußerst schwer verbrennlich.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmten auf ein Di-amido-bianthryl.

0.1459 g Sbst.: 0.4655 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1487 g Sbst.: 0.4767 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 723 mm). — 0.1628 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 724.5 mm).

Molekulargewichtsbestimmung in geschmolzenem *p*-Toluidin¹⁾. $C = 56.2$.

Substanz	Lösungs- mittel	Gefrierpunkts- depression
0.1673 g	16.865	0.150°
0.2220 »	14.865	0.222°
0.2991 »	15.875	0.271°

C₂₈H₂₀N₂. Ber. C 87.50, H 5.21, N 7.29.
Gef. » 87.02, 87.40, » 5.47, 5.35, » 7.18, 7.37.
Ber. Mol.-Gew. 384. Gef. Mol.-Gew. 372, 378, 391.

Das *p*-Toluidin wurde durch Destillation gereinigt, und die konstant siedende Mittelfraktion verwendet. Zwischen zwei aufeinander folgenden Bestimmungen des Erstarrungspunktes tritt, offenbar infolge geringer Wasseranziehung, eine Erniedrigung um einige Tausendstelgrade ein, die zwar auf das Resultat von ganz geringem Einfluß sind, die es aber doch unvorteilhaft erscheinen ließen, mehrere Einwürfe von Substanz in dieselbe Menge des Lösungsmittels vorzunehmen, da sich dann die Fehler addiert hätten.

Die Substanz ist aber jedenfalls aus zwei Molekülen Mesoanthramin entstanden; die Analysen stimmen auf einen Körper, der durch Austritt von 2 Wasserstoffatomen entstanden ist, jedoch wäre auch eine Formel C₂₈H₂₂N₂ möglich, welche für C 87.00 %, H 5.74 % und N 7.25 % verlangt.

Jedenfalls liegen 2 Amidogruppen vor, da die Substanz wohlkrystallisierte zweisaurige Salze liefert.

Nitrat.

Die feingepulverte Base wird mit lauwarmem Wasser übergossen, verdünnte Salpetersäure hinzugefügt und aufgewärmt. Bei langsamem Erkalten

¹⁾ Stephani, Diss., Zürich 1896, S. 25.

fällt das Salz in glänzenden, farblosen Nadeln aus, die mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Das Salz ist in Wasser mäßig löslich; es bräunt sich oberhalb 160° und wird dunkler, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

0.2232 g lufttrockne Sbst., im Vakuum bei 50–55° getrocknet, verloren 1.0215 g. — 0.1744 g lufttrockne Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 715 mm). — 0.1533 g lufttrockne Sbst.: 14.3 ccm N (24.5°, 728 mm).

$C_{28}H_{20}N_2$, 2 HNO_3 + 3 H_2O . Ber. H_2O 9.57, N 9.93.

Gef. » 9.63, » 9.98, 9.99.

Bromhydrat.

Die Base wurde mit verdünnter, farbloser Bromwasserstoffsäure erwärmt und filtriert. Nach mehreren Stunden waren derbe, würfelförmige Krystalle entstanden, die mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

0.2172 g Sbst. verloren im Vakuum bei 50–55° 0.0311 g. — 0.6813 g Sbst. verloren im Vakuum bei 50–55° 0.0980 g.

$C_{28}H_{20}N_2$, 2 HBr + 5 H_2O . Ber. H_2O 14.15. Gef. H_2O 14.32, 14.41.

0.1840 g wasserfreie Sbst.: 8.9 ccm N (24°, 728 mm). 0.1860 g wasserfreie Sbst.: 8.6 ccm N (22°, 727 mm). — 0.2012 g wasserfreie Sbst.: 0.1379 g AgBr.

$C_{28}H_{20}N_2$, 2 HBr . Ber. N 5.14, Br 29.30.

Gef. » 5.19, 5.01, » 29.11.

Die Halogenbestimmung wurde nach der Methode von Pringsheim¹⁾ vorgenommen, da nach der Methode von Carius auch nach tagelangem Erhitzen unzersetzte organische Substanz vorhanden war.

Zur weiteren Konstitutionsbestimmung wurde die Oxydation der Base vorgenommen.

0.75 g werden in 30 ccm Eisessig gelöst, 1.56 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig hinzugefügt und aufgewärmt, worauf eine Reaktion eintritt, die die Lösung einige Zeit im Sieden erhält; man kocht dann noch einige Minuten, gießt in heißes Wasser, worin ein dicker gelber Niederschlag entsteht, fügt zur Auflösung eventuell entstandener basischer Salze etwas Schwefelsäure hinzu, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und trocknet (0.55 g). Das Oxydationsprodukt ist stickstofffrei und kann, nachdem es aus Alkohol krystallisiert wurde, durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt als Anthrachinon identifiziert werden. Sonstige Produkte der Oxydation entstehen nur in ganz geringen Mengen.

Die Oxydation beweist, daß die Anthracenkerne in der Mesostellung verknüpft sind, und das einzige Bedenken, das gegen diese Auffassung geltend gemacht werden kann, ist das Vorhandensein eines Diamidobianthryls, das ebenfalls in der Mesostellung verknüpft ist und

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4244 [1903]; **37**, 2155 [1904].

2 mesoständige Amidogruppen trägt, aber bei 310° schmilzt. (Gimbel¹⁾) erhielt dieses Produkt durch Reduktion des Dinitrobianthryls, das er aus Biantthryl erhalten hatte. Das Biantthryl entsteht nach den Angaben von Liebermann und Gimbel²⁾ durch energische Reduktion des Anthrachinons mit Zinn und Salzsäure³⁾. Wir haben zum Vergleich nach Gimbel das Diamidobianthryl dargestellt und die Angaben in jeder Beziehung bestätigen können; sein Produkt (goldgelbe Blättchen, Schmp. ca. 310°) ist von unserem (fast farblose Würfel, Schmp. 201—202°) durchaus verschieden; auch ist das Gimbelsche Produkt viel schwächer basisch. Es bleibt daher vorläufig unentschieden, in welcher Beziehung diese beiden Substanzen zueinander stehen, ob sie isomer sind, oder vielleicht eine Differenz von zwei Wasserstoffen zwischen ihnen besteht.

Zürich. Techn.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

80. Alfred Stock, Franz Gomolka und Hans Heynemann: Untersuchungen über die Zersetzung des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 24. Jan. 1907; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

In einer früher in den »Berichten« veröffentlichten Mitteilung von Stock und Guttmann »die Zersetzung des Antimonwasserstoffes als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion«¹⁾ wurde gezeigt, daß es unzulässig ist, Reaktionen wie den Selbstzerfall des Antimonwasserstoffes oder auch des von anderer Seite untersuchten Phosphor- und Arsenwasserstoffes von Standpunkten zu betrachten, welche durch das Studium homogener Reaktionen gewonnen waren. Es wurde damals auf die wichtige Rolle hingewiesen, welche dem abgeschiedenen Antimon zukommt. An ihm allein vollzieht sich die Zersetzung in merklicher Weise, und seine Oberflächen-Größe und Beschaffenheit sind von ausschlaggebendem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In der erwähnten Arbeit war eine genaue quantitative Untersuchung der Reaktion in Aussicht gestellt worden. Erst heute können wir darüber berichten, weil die erforderlichen Versuche viel größeren Umfang angenommen haben, als voranzusehen war.

¹⁾ Diese Berichte **20**, 2433 [1887]. ²⁾ Diese Berichte **20**, 1855 [1887].

³⁾ Für eine diesbezügliche gütige Privatmitteilung danken wir auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Liebermann auf das beste.

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 901 [1904].