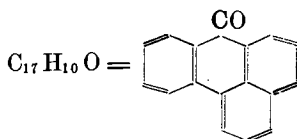


**248. C. Liebermann und K. Roka:  
Über einen älteren Benzanthron-abkömmling.**

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Zu den erst in neuerer Zeit bekannt gewordenen Abkömmlingen des Anthracens gehört auch die von O. Bally<sup>1)</sup> im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik entdeckte, zumeist nur aus Patenten<sup>2)</sup> bekannte Gruppe des Benzanthrons, deren Glieder aus Anthrachinonen oder deren Reduktionsprodukten und Glycerin bei Gegenwart wasserentziehender Mittel entstehen und sich von der Grundform



ableiten.

In die Gruppe des Benzanthrons gehört nun höchst wahrscheinlich als längst bekanntes Glied eine Verbindung, welche der eine von uns vor langer Zeit<sup>3)</sup> aus der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Amyl-oxanthranol erhielt. Ohne bisher für diese Annahme den endgültigen Beweis beibringen zu können, schließen wir dies aus der äußerst großen Ähnlichkeit, welche die Verbindung aus Amyloxanthranol mit dem Benzanthron sowohl in ihren sehr charakteristischen äußeren Eigenschaften, wie in ihrem ganzen Verhalten zeigt, wie die folgende Zusammenstellung erkennen läßt:

Verbindung aus Amyl-oxanthranol.	Benzanthron.
Intensiv gelbe Nadeln.	Intensiv gelbe Nadeln,
Schwer löslich in Alkohol etc.	Schwer löslich in Alkohol etc.
Schmp. 206°.	Schmp. 170°.
Alkoholische Lösung tiefgelb, starke, grüne Fluorescenz.	Alkoholische Lösung schwachgelb, schwächere Fluorescenz.
Konzentrierte Schwefelsäure: kirschrote Lösung, zinnobrige Fluorescenz.	Konzentrierte Schwefelsäure: tief orange Lösung, starke, zinnobrige Fluorescenz.

Die Kalischmelze, welche für das Benzanthron zu Küpenfarbstoffen führt, ist für die Verbindung mit Amyloxanthranol weniger charakteristisch; es entsteht zwar auch hier vorübergehend, und zwar

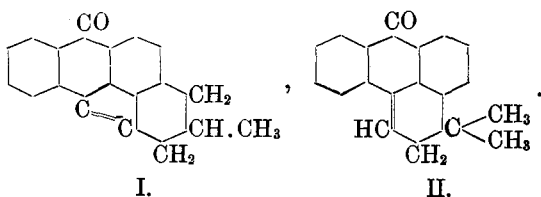
<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 194 [1905].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 176018, 176019 [1906]; 187495 [1907].

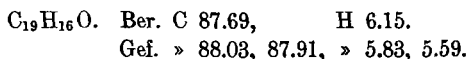
<sup>3)</sup> C. Liebermann, Ann. d. Chem. **212**, 96 ff und 120 ff. [1882].

ein blaugrüner Farbstoff, der sich aber in der Schmelze sofort unter Verharzung weiter zersetzt, so daß er bisher nicht faßbar war.

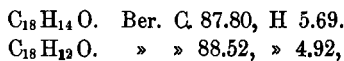
Für die Verbindung aus Amyloxanthranol hatte der eine von uns seinerzeit aus seinen Analysen die Formel  $C_{19}H_{14}O$  und mit Vorbehalt die Konstitutionsformel I abgeleitet. In dieser Formel ist bereits ein Ring angenommen, welcher dem des Benzanthrone nicht ganz unähnlich ist, dessen Zustandekommen hier in ähnlicher Weise dem Amylrest wie im Benzanthron dem Glycerinrest zugeschrieben, und dessen Annahme in der Verbindung  $C_{19}H_{14}O$  dadurch notwendig wird, daß diese Verbindung bei der Oxydation eine Anthrachinoncarbonsäure liefert, so daß in ihr der Amylrest nicht nur an einen Mittelkohlenstoff, sondern zugleich noch an einen der Benzolkerne gebunden gewesen sein muß.



Eine auf  $C_{19}H_{14}O$  passende Formel eines nahen Benzanthronderivats konnten wir nicht finden, da die hierauf beziehbare Formel II 16 Wasserstoffatome enthält, und die früher gefundene Zusammensetzung zu  $C_{19}H_{16}O$  nicht besonders stimmt.

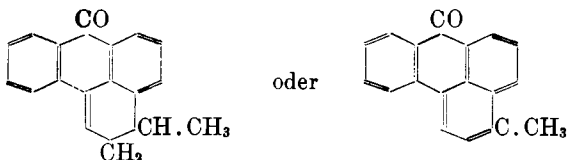


Diese Formel würde zudem auch einem Reduktionsprodukt des Benzanthrone angehören. Wahrscheinlicher dünkt es uns, daß die Formel  $C_{19}H_{14}O$  in  $C_{18}H_{14}O$  oder  $C_{18}H_{12}O$  umgewandelt werden muß, welche fast die gefundenen Zahlen verlangt



und aus einer aus Amyloxanthranol zuerst gebildeten Verbindung  $C_{19}H_{16}O$  von obigem Schema dadurch leicht entstanden gedacht werden kann, daß die heiße, konzentrierte Schwefelsäure die überschüssigen Wasserstoffe und eine Methylgruppe des neu gebildeten Kerns fortoxydiert hat. Auf solche Oxydation ist damals ausdrücklich wegen der die Einwirkung der Schwefelsäure begleitenden Schwefeldioxyd-Entwicklung hingewiesen worden.

Dann könnte der Verbindung  $C_{18}H_{14}O$  oder  $C_{18}H_{12}O$  die Konstitution



zukommen, wonach sie ein Dihydro-methyl-benzanthron oder ein Methyl-benzanthron wäre.

Charakteristisch für das Kondensationsprodukt aus Amyloxanthranol und Schwefelsäure ist hauptsächlich seine Oxydation mittelst Chromsäure zu Anthrachinon-carbonsäure und seine Reduktion mittelst Jodwasserstoff zu einem Kohlenwasserstoff, welcher die besondere Eigentümlichkeit besitzt, sich in konzentrierter Schwefelsäure kalt farblos zu lösen, und beim Erhitzen eine schön tiefrote Lösung zu geben. Wir haben daher jetzt das Benzanthron, das wir uns nach den oben genannten Patenten darstellten, nach diesen beiden Richtungen untersucht und beim Benzanthron genau die gleichen Reaktionen gefunden.

Die Oxydation des Benzanthrons muß, wie auch diejenige des früheren Amyloxanthranolprodukts, sehr vorsichtig ausgeführt werden, da man bei heftiger Reaktion leicht sehr viel oder fast ausschließlich Anthrachinon statt der Anthrachinoncarbonsäure erhält.

Anthrachinonfreies Benzanthron<sup>1)</sup> (2 g) wird in 40 ccm Eisessig heiß gelöst und 8 g Chromsäureanhydrid, gelöst in 10 ccm Eisessig und 70 ccm verdünnter (15-prozentiger) Schwefelsäure, hinzugefügt und  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im Wasserbad bei  $80^{\circ}$  erwärmt. Man fällt mit Wasser, wäscht gut aus und trennt die Anthrachinoncarbonsäure von stets gleichzeitig gebildetem Anthrachinon durch kaltes, wäßriges Ammoniak. So wurde bis zu 1 g Anthrachinon-carbonsäure gewonnen. Gereinigt schmolz dieselbe bei  $285^{\circ}$ , ihr Baryumsalz war leicht löslich. Es ist also die Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure; dieselbe, die auch bei der Oxydation des Amylkondensationsprodukts entsteht<sup>2)</sup>.

0.1868 g Stbst.: 0.4875 g  $CO_2$ , 0.0672 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_8O_4$ . Ber. C 71.42, H 3.18.

Gef. » 71.18, » 3.98.

<sup>1)</sup> Einen Gehalt des Benzanthrons an Anthrachinon erkennt man daran, daß solches Benzanthron, mit Zinkstaub und Alkali gekocht, die rote Anthrachinonreaktion gibt, was reines Benzanthron nicht tut. Von Anthrachinon befreit man das Benzanthron am besten durch Destillation mit stark überhitztem Wasserdampf, wobei nur Benzanthron übergeht.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **212**, 98 [1882].

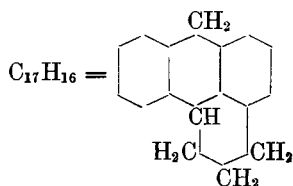
Für die Gewinnung des Kohlenwasserstoffs wurde reines Benzanthron (2 g) in 20 ccm Eisessig gelöst und 40 ccm Jodwasserstoff von 1.94 spez. Gewicht nebst 1 g rotem Phosphor zugesetzt und  $\frac{1}{2}$  — 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Man fällt mit schwefligsaurem Wasser und krystallisiert aus Alkohol, zuletzt aus Benzol, um. Gelbliche Blättchen vom Schmp. 80°. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, aber beträchtlich unreiner, bei der Destillation von Benzanthron über Zinkstaub. Die Analysen gaben nicht ganz 100 %.

0.1785 g Sbst.: 0.6075 g CO<sub>2</sub>, 0.1037 g H<sub>2</sub>O. — 0.1723 g Sbst.: 0.5854 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> .	Ber. C 93.52,	H 6.48.
C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> .	» » 92.73,	» 7.27.
	Gef. » 92.80, 92.77,	» 6.49, 6.45.

Der Kohlenwasserstoff verhält sich dem aus dem Amyloxanthranol erhaltenen darin gleich, daß seine farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sich beim Erhitzen — vielleicht unter Rückoxydation des Kohlenwasserstoffs zu Benzanthron — rot färbt.

Die Analysen lassen die Wahl zwischen den Formeln C<sub>17</sub>H<sub>14</sub> und C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>. Letztere entspräche dem Benzanthronring, in welchem die Anthracenmesokohlenstoffe und der vierte Ring vollständig hydriert wären, wohl infolge der weitergehenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure.



Wenn, wie oben die Formel der früheren Verbindung C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O in C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O bzw. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O umgeändert wird, so muß dies auch bezüglich des ihr zugehörigen Kohlenwasserstoffs geschehen, der dann nicht mehr, wie früher angenommen, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub> sein kann. Die früher gefundene Zusammensetzung (C 92.05 und 92.44, H 7.60 und 7.48) würde noch leidlich mit C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> (ber. C 92.30, H 7.70), genauer zu einem Gemisch von C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> und C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> stimmen, wonach er das Methylhomologe zu dem obigen Kohlenwasserstoff C<sub>17</sub>H<sub>14</sub> bzw. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> aus Benzanthron würde.

Auch ein Nebenprodukt C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub><sup>1)</sup>, welches früher nur sehr unvollkommen studiert werden konnte, würde eine mit den Analysen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **212**, 98 [1882].

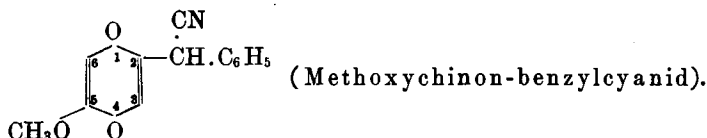
noch vereinbare Formel mit höchstens 18 Kohlenstoffatomen erhalten müssen, die aber vor Inangriffnahme der beabsichtigten Neuuntersuchung hier wohl nicht diskutierbar ist.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 249. K. Michaelis: Über einige Bildungsweisen von Triazanen.

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Bei der Fortsetzung der Arbeit von C. Liebermann<sup>1)</sup> über die Einwirkung malonesterartiger Verbindungen auf Indone und Chinone gelangte ich u. a. zu einer Verbindung der Formel:



Die sehr verschiedene räumliche Größe der den beiden Chinonsauerstoffen benachbarten Substituenten 2 und 5 ließ mich annehmen, daß möglicherweise hier überraschende Aufschlüsse bezüglich sterischer Beeinflussung bei der Hydrazonisierung und ähnlichen Reaktionen der Chinonsauerstoffe sich ergeben möchten. Da aber bekanntlich Benzochinon und seine Derivate auf Phenylhydrazin selbst meist zerstörend wirken<sup>2)</sup>, so wählte ich zunächst das leicht zugängliche *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin<sup>3)</sup> zur Ausführung der beabsichtigten Reaktion.

1 Mol Methoxychinonbenzylcyanid und 2 Mol *asymm.* Benzylphenylhydrazinchlorhydrat wurden in Alkohol gelöst, vermischt und kurze Zeit gekocht. Über Nacht schied sich aus der braunroten Lösung ein krystallinisches Produkt ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 107° schmolz. Es bildete farblose Nadeln, die in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich waren und sich in Chloroform, Äther und Benzol leicht lösten. Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig durch Ausspritzen mit Wasser erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2081, 2903 [1898]; **32**, 260, 916 [1899]; **33**, 566 [1900].

<sup>2)</sup> Zincke, diese Berichte **16**, 1563 [1883] u. a.

<sup>3)</sup> Minunni, Gazz. chim. Ital. [2] **22**, 219 [1897].