

**250. Ilie J. Pisovschi:**  
**Über  $\alpha$ -Anthramin und 1,4-Anthradiamin.**

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Bei der Darstellung von  $\alpha$ -Anthramin aus  $\alpha$ -Anthrol mittels Acetamid im Pfungtschen Rohr hatte Dienel<sup>1)</sup> nur etwa 25% Ausbeute erhalten. Bei meiner von Hrn. Geheimrat C. Liebermann veranlaßten Fortführung dieser Untersuchung ist es mir geglückt, die Gewinnungsmethode dahin zu verbessern, daß man jetzt 70—80% der theoretischen Ausbeute erhält, wodurch das  $\alpha$ -Anthramin zu einer verhältnismäßig nicht allzu schwer zugänglichen Verbindung geworden ist<sup>2)</sup>.

Zur Darstellung von  $\alpha$ -Anthramin erhitzt man  $\alpha$ -Anthrol mit seinem drei- bis vierfachen Gewicht Chlorcalcium-ammoniak im Einschmelzrohr einen Tag auf 200—220°, wobei man zweckmäßig in ein Rohr nicht mehr als 3—4 g  $\alpha$ -Anthrol einfüllt. Der Rohrinhalt wird mit verdünnter (0,5-proz.) Salzsäure kochend ausgezogen und aus der filtrierten Lösung das Anthramin mit Ammoniak gefällt. Einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol genügt, um das Anthramin rein zu erhalten. Die Eigenschaften des  $\alpha$ -Anthramins stimmen mit Dienels Angaben bis auf den Schmelzpunkt, den ich nicht wie Dienel unscharf um 130°, sondern scharf bei 119° fand.

Eine Analyse der Verbindung gab folgende Zahlen:

0.1893 g Sbst.: 0.6032 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O. — 0.1930 g Sbst.: 11.9 cem N (20°, 762.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 87.00, H 5.74, N 7.27.

Gef. » 86.91, » 5.81, » 7.04.

Anthracen-azo- $\alpha$ -anthramin, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.N:N<sup>4</sup>.C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>(NH<sub>2</sub>)<sup>1</sup>.

Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. salzsaurem  $\alpha$ -Anthramin mit einem Molekül Amylnitrit erhalten. Die Base bildet rotbraune, bei 239° schmelzende Nadeln mit grünem Reflex, die in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin löslich sind. Bildet unbeständige Salze. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzig blauviolett.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2865 [1905].

<sup>2)</sup> Auch Hr. cand. chem. J. Hollaender erhielt verbesserte Ausbeuten (bis 60% an  $\alpha$ -Anthramin), als er dem Gemisch von  $\alpha$ -Anthrol und Acetamid bei dem Erhitzen im Pfungtschen Rohr kleine Mengen Calciumoxyd beimischte, welche die störende gleichzeitige Bildung von Acetyl- $\alpha$ -anthramin hintanhalteten.

C. Liebermann.

0.1962 g Sbst.: 0.6094 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O. — 0.2182 g Sbst.: 20.7 ccm N (22°, 755 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 84.60, H 4.82, N 10.58.  
Gef. » 84.70, » 5.19, » 10.62.

Benzol-azo- $\alpha$ -anthramin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N<sup>4</sup>.C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>(NH<sub>2</sub>)<sup>1</sup>.

Durch Zusammengießen einer wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Anthramin dargestellt. Die Base bildet in Alkohol und Benzol schwer lösliche, rote, cantharidenglänzende Nadeln. Schmp. 130°. Säuren färben die rote Lösung der Base prachtvoll blau. Das salzsaure Salz bildet ein tiefblaues, krystallinisches Pulver.

0.1983 g Sbst.: 0.5860 g CO<sub>2</sub>, 0.0923 g H<sub>2</sub>O. — 0.2014 g Sbst.: 24.5 ccm N (21°, 772 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 80.77, H 5.09, N 14.14.  
Gef. » 80.60, » 5.21, » 14.01.

Salzsaures Benzol-azo- $\alpha$ -anthramin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:(N)<sup>4</sup>.C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>(NH<sub>2</sub>)<sup>1</sup>, HCl.

0.2024 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 10.62. Gef. Cl 10.22.

1.4-Anthradiamin, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Suspensiert man das salzsaure Benzol-azo- $\alpha$ -anthramin in verdünnter Salzsäure und kocht unter Zugabe von Zinkstaub, so spaltet sich die vorstehende Verbindung in Anilin und salzsaures 1.4-Anthradiamin. Da die freie Base sehr leicht oxydabel und daher unbeständig ist, umgeht man deren Darstellung, indem man aus der salzsauren Lösung durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure unmittelbar das schwefelsaure Salz darstellt. Letzteres fällt alsbald in weißen, schwer löslichen Nadelchen aus, die sich bald gelblich färben<sup>1)</sup>.

0.1899 g Sbst.: 0.3809 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.1957 g Sbst.: 15.1 ccm N (17°, 762 mm). — 0.1942 g Sbst.: 0.1529 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 54.86, H 4.61, N 9.15, S 10.47.  
Gef. » 54.70, » 4.81, » 8.98, » 10.82.

In reiner, konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Sulfat farblos, in nitroshaltiger mit schön blauer Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung rot.

Diacetyl-1.4-anthradiamin, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>(NH.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. Helle, grünliche Nadelchen vom Schmp. 322°, die in Alkohol und Essigäther fast unlöslich, in kochendem Eisessig mit blauer Fluorescenz löslich sind.

<sup>1)</sup> Ein isomeres Anthradiamin-(1.5) hat neuerdings Hr. cand. chem. Br. Lampe in meinem Laboratorium aus Rufol (1.5-Dioxyanthracen) mittels der Chlorcalcium-ammoniak-Methode erhalten, worüber demnächst berichtet wird.  
C. Liebermann.

0.2079 g Sbst.: 0.5619 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O. — 0.1776 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 768 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.93, H 5.52, N 9.59.

Gef. » 73.71, » 5.39, » 9.29.

1.4-Anthrachinon, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Die saure, wäßrige Lösung des salzsauren 1.4-Anthradiamins gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid einen aus feinen gelben Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich als identisch mit dem 1.4-Anthrachinon erwies, das zuerst Dienel<sup>1)</sup> durch Reduktion von 1.4-Nitroso- $\alpha$ -anthrol hergestellt hat.

Bezüglich des Schmelzpunktes stimmen die Angaben von Dienel<sup>2)</sup> (206°, 210°) und Haslinger<sup>3)</sup> (Schwärzung bei 190°) nicht ganz überein. Meine Substanz wurde gegen 210° dunkel und schmolz unter Zersetzung bei 218°.

0.1880 g Sbst.: 0.5558 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.74, H 3.87.

Gef. » 80.61, » 3.96.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 251. C. Liebermann: Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.

(Eingegangen am 25. April 1908.)

Im letzten Heft der »Berichte« befindet sich eine Abhandlung »zur Theorie der Beizenfarbstoffe« von A. Werner<sup>4)</sup>, welche, wie auch der Verfasser hervorhebt, mit einer kurz vorausgehenden Arbeit von L. Tschugaeff<sup>5)</sup> in naher Beziehung steht. Tschugaeff bespricht »ringförmige Komplexverbindungen«, welche dann zustande kommen, wenn in der Koordinationssphäre des zentralen Metallatoms — nach Werners bekannter Theorie — statt NH<sub>3</sub>- oder H<sub>2</sub>O-Molekülen sich solche Moleküle befinden, welche 2 aktive Gruppen im Molekül enthalten, z. B. die Diamine, welche für 2 Moleküle NH<sub>3</sub> stehen. Sie werden dann mit ihren je 2 Nebenvalenzen 2 Nebenvalenzen des zentralen Metallatoms befriedigen und so innerhalb der Komplexverbindung einen Atomring erzeugen, in welchem das zentrale Metall eines der Ringglieder bildet. Für den Endeffekt sei es gleichgültig, ob diese Ringbildung lediglich durch Nebenvalenzen oder zugleich zum Teil auch durch Hauptvalenzen erfolge, wie es z. B. der Fall

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 926 [1906]. <sup>2)</sup> Inaug.-Dissert. Berlin 1906, S. 62.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3537 [1906].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 1062 [1908].

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F. [2] **75**, 153 [1907] und **76**, 88 [1907].