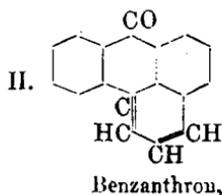
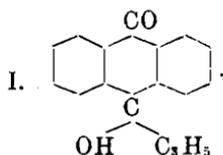


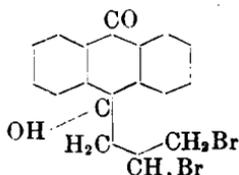
491. H. Kondo: Über Allyl-oxanthranol und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 5. November 1910.)

Das Benzanthron, welches Bally<sup>1)</sup> aus Anthranol, Glycerin und Schwefelsäure aufgebaut hat, bildet eine sehr interessante und wichtige Farbstoffgrundlage. Da Liebermann und Roka<sup>2)</sup> annehmen, daß das vor langer Zeit von Liebermann<sup>3)</sup> aus Amyl-oxanthranol und Schwefelsäure erhaltene Kondensationsprodukt nichts anderes als Methyl-benzanthron bzw. dessen Bihydriir sei, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. C. Liebermann einen Beitrag zur Entscheidung dieser Frage zu bringen versucht, indem ich vom Anthrachinon aus über Allyl-oxanthranol (I) Benzanthron (II) aufzubauen

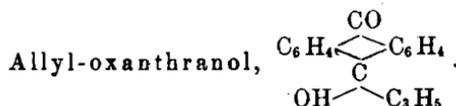


versuchte, gemäß dem Schema:



Allyloxanthranol-dibromid,

unter Benutzung des Allyls zur Bildung des vierten Ringes. Obwohl ich das Ziel nicht erreichte, möchte ich, da ich aus äußeren Gründen diese Arbeit aufgeben muß, kurz die Versuchsergebnisse zu gelegentlicher späterer Verwendung mitteilen.



Die Darstellung ist der des Amyl-oxanthranols ganz ähnlich. Doch ist es zweckmäßig, die folgende Vorschrift möglichst genau zu befolgen. 60 g Anthrachinon werden, um sie durch Wasser benetz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 184 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1423 [1908].

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

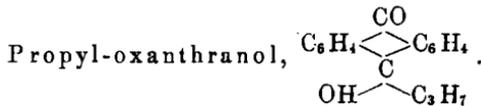
bar zu machen, mit möglichst wenig Alkohol durchfeuchtet, und dann mit 500 g Wasser so lange in offener Schale gekocht, bis aller Alkohol entfernt ist. Den Schaleninhalt spült man mit weiteren 2 l Wasser in einen geräumigen, nicht zu dünnwandigen Kolben, setzt 90 g in Wasser gelöstes Stangenkali und 85—90 g gut aufgeschlämmten Zinkstaub hinzu, versieht den Kolben mit einem Kühler und erhitzt ihn mit direktem Feuer auf einem gut umbüllenden, dichten und weichen Asbestdrahtnetz, da der Kolben sonst leicht springt. Nachdem man durch den Kühler 15 g Allylbromid zugegeben hat, kocht man unter zeitweisem Umschütteln des Kolbens etwa 1½ Stunden lang und setzt dann während weiteren 4—5-stündigen Kochens allmählich noch 15 g Allylbromid zu. Die Operation wird zweckmäßig in einem Tage zu Ende geführt. Die rote Lösung ist dann gelb geworden, alles Allylbromid muß zum Verschwinden gebracht sein. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen, damit die gelbe, schmierige Ausscheidung möglichst erhärtet. Die alkalische Flüssigkeit dekantiert man ab, wäscht den Rückstand alkalifrei und nimmt ihn mit alkoholfreiem Äther auf, wobei unverändertes Anthrachinon sowie Zinkstaub zurückbleiben. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat scharf getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade sorgfältigst bei gelinder Temperatur abgedampft. Das trockne, meist noch sirupförmige Produkt löst man in Benzol, versetzt mit dem gleichen Volumen niedrigst siedenden Ligroins und läßt nach Zusatz von Impfkristallen im Eisschrank 1—2 Tage stehen. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man bald schöne, farblose, klare Krystalle, deren Schmelzpunkt sich dabei von anfangs 97° auf schließlich 108° erhöht. Die Ausbeute betrug 11.7 g Allyl-oxanthranol, entsprechend 22% vom angewandten Allylbromid aus gerechnet. Das unverändert gebliebene Anthrachinon wird größtenteils wiedergewonnen. Ausbeute und Reinheit der Substanz hängen vom genauen Einhalten der Vorschrift ab, da anderenfalls die Substanz namentlich in den Anfangsstadien, wohl durch weitergehende Reduktion, leicht teilweise verschmiert und dann sehr schwierig zu reinigen ist. Im reinen Zustand dagegen krystallisiert sie in schönen, meßbaren Prismen. Sie ist in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin (30—50° Sdp.) sehr schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

0.1627 g Sbst.: 0.4877 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O. — 0.1686 g Sbst.: 0.5034 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.60, H 5.60.  
Gef. » 81.72, 81.43, » 5.87, 5.83.

Da bei Einführung der gesättigten Radikale in das Oxanthranol diese nachgewiesenermaßen an den Kohlenstoff 9, nicht an den Sauer-

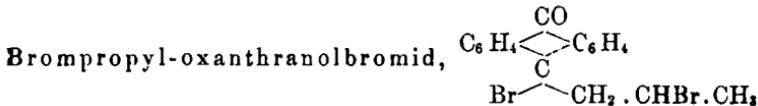
stoff treten<sup>1)</sup>, so war die Annahme berechtigt, daß ein Gleiches auch bezüglich des Allyls der Fall sein würde. Zum näheren Beweise wurde aber noch versucht, vom Allyl-oxanthranol aus durch vorsichtige Addition von Wasserstoff zu dem bereits bekannten Propyl-oxanthranol zu kommen, was auch in folgender Weise gelang.



Allyl-oxanthranol wurde in alkoholischer Lösung mit dem 7-fachen Gewicht 6-prozentigen Natriumamalgams 1 Tag lang auf gelinde erwärmtem Wasserbade behandelt. Die alkoholische Lösung färbt sich goldbraun. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 160°. Hallgarten<sup>2)</sup> gibt für Propyl-oxanthranol 164° an.

0.1650 g Sbst.: 0.4905 g CO<sub>2</sub>, 0.0250 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Sbst.: 0.5165 g CO<sub>2</sub>, 0.0985 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.95, H 6.34.  
Gef. » 81.07, 80.92, » 6.40, 6.29.



Die Analogie im Bau des Allyl-oxanthranols mit den übrigen Alkyl-oxanthranolen zeigt sich auch im Verhalten gegen Bromwasserstoff.

Die Hydroxylgruppe wird dabei durch Brom ausgetauscht, wie dies allgemein schon Liebermann, Glawe und Lindenbaum<sup>3)</sup>, sowie Jüngermann<sup>4)</sup> am Amyl-oxanthranol als charakteristische Reaktion nachgewiesen haben. Zugleich wird hier 1 Mol. HBr durch die Allylgruppe gebunden. Für die Darstellung schüttelt man Allyl-oxanthranol in einer Glasstöpselflasche mit seinem 10-fachen Gewicht bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigtem Eisessig, bis Lösung erfolgt. Bald darauf beginnt die Ausscheidung fast farbloser, prismatischer Kryställchen, die nach 24 Stunden beendet ist. Sie werden schnell auf Ton abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 129° unter Bromwasserstoff-Entwicklung.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **212**, 63 ff. [1882] und diese Berichte **21**, 1175 [1888].

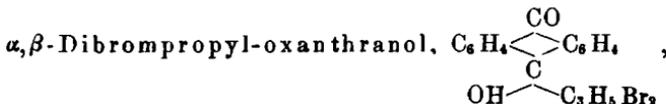
<sup>2)</sup> Diese Berichte **22**, 1071 [1889].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 3338 [1904]. Siehe auch Ann. d. Chem. **212**, 86 [1882].

<sup>4)</sup> Dissertation, Berlin 1905, S. 25.

0.1900 g Sbst.: 0.3566 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.1777 g Sbst.: 0.1681 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. C 51.77, H 3.55, Br 40.61.  
Gef. » 51.17, » 3.85, » 40.25.



entsteht beim Vermischen und Stehenlassen äquivalenter Mengen Allyl-oxanthranol und Brom in Schwefelkohlenstoff. Über Nacht scheidet sich die Verbindung in schwach gelblichen Krystallen aus. Aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen, feinen Prismen vom Schmp. 147°. In Schwefelkohlenstoff schwer, leichter in Alkohol, in Benzol leicht löslich.

0.1879 g Sbst.: 0.3457 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O. — 0.1940 g Sbst.: 0.3590 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O. — 0.1897 g Sbst.: 0.1749 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 49.76, H 3.41, Br 39.02.  
Gef. » 50.17, 50.47, » 4.05, 4.21, » 39.22.

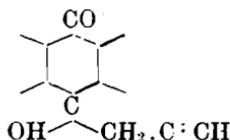
#### Verbindung C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.

Die Bromwasserstoff-Entziehung aus dem Dibromid, durch welche man zum Benzanthron zu gelangen hoffte (siehe Einleitung), vollzog sich bei Anwendung von Pyridin und Chinolin nicht vollständig. Mit alkoholischem Kali beginnt sie schon in der Kälte, muß aber durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt werden, wobei sich die Lösung braun färbt. Man muß sich hüten, über den Zeitpunkt — etwa 1 Stunde — hinaus zu erhitzen, bei welchem eine Probe die Substanz als bromfrei erweist, weil sich sonst zu viel Anthrachinon bildet und auch das Produkt leicht verschmiert. Durch Ansäuern nach dem Verdünnen mit viel Wasser, fällt man dann die Substanz und reinigt sie durch vorsichtiges Ausspritzen aus alkoholischer Lösung mit Wasser. Ganz schwach gelbliche, bei 111° schmelzende Substanz, in Schwefelkohlenstoff und Alkohol leicht löslich. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Grünfärbung.

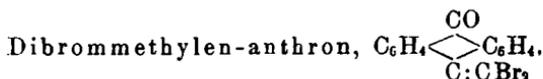
0.1545 g Sbst.: 0.4657 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.25, H 4.83.  
Gef. » 82.21, » 5.19.

Die Konstitution dieser Verbindung konnte leider nicht sicher ermittelt werden. Vielleicht ist die Verbindung Allylenyl-oxanthranol,



Doch konnte eine gemäß dieser Formel zu erwartende Silber- oder Kupferverbindung nicht gewonnen werden. Auch ein Tetrabromid wurde nicht erhalten. Dagegen verhielt sich diese Verbindung dem Brom gegenüber sehr sonderbar. Bringt man 1 Mol. der Verbindung und 2 Mol. Brom<sup>1)</sup> beide in Schwefelkohlenstoff in einer Glasstöpsel- flasche zusammen, so bleibt die Lösung anfangs braun. Allmählich scheidet sich ein schön blutroter, krystallinischer Niederschlag aus, aber nur im Betrage von etwa 5—10% der angewandten Verbindung. Er ist auch in warmem Schwefelkohlenstoff unlöslich, wodurch man ihn von der Mutterlaugen-Substanz befreit. Er ist sehr stark brom- haltig und gibt schon beim Erwärmen auf 70° Brom ab. Gegen Luft- feuchtigkeit und Lösungsmittel wie Alkohol, Eisessig ist die Verbin- dung in höchstem Grade empfindlich und wird sofort gelb. Mit ver- dünntem Alkali oder alkoholischen Kali gibt sie sogleich ein gelbes Kaliumsalz, dessen alkoholische Lösung schön eosinartig fluoresciert und aus dem sich ein säureartiges, gelbes, bromfreies Produkt isolieren läßt. Leider waren die Analysen der roten Substanz so schwankend, daß man daraus keine Formel ableiten konnte. Die sehr schlechten Ausbeuten an roter Substanz hinderten auch die nähere Untersuchung des fluorescierenden Umsetzungsprodukts, welches vielleicht der ge- suchten Benzanthron-Form angehört.



In der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge der roten Substanz befindet sich ein anderes gelbes Bromprodukt, welches man nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Paraffin-Natronkalk-Exsiccator erhält und das man durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol reinigen und namentlich von stets vorhandenem Anthrachinon trennen muß. Es schmilzt bei 167° und ist dadurch charakterisiert, daß es durch Feuch- tigkeit, Alkohol und Ähnliches quantitativ Anthrachinon gibt. Die Analysen dieser Verbindung aus drei verschiedenen Darstellungen (III war die reinste Substanz) ergaben zu der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{OBr}_2$  nahezu stimmende Werte:

I. 0.1835 g Sbst.: 0.3380 g  $\text{CO}_2$ , 0.0515 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

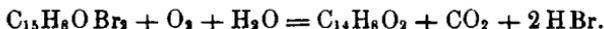
II. 0.1955 g Sbst.: 0.3615 g  $\text{CO}_2$ , 0.0515 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1630 g Sbst.: 0.1619 g AgBr.

III. 0.1970 g Sbst.: 0.3520 g  $\text{CO}_2$ , 0.0450 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1888 g Sbst.: 0.1982 g AgBr.

<sup>1)</sup> Besser nimmt man eine noch größere Menge Brom und hält die Lösung recht konzentriert.

$C_{15}H_8OBr_2$ .	Ber. C 49.4,	H 2.2,	Br 43.9.
	Gef. I/II. » 50.2, 50.4,	» 3.1, 2.9,	» 42.3.
	» III. » 48.7,	» 2.5,	» 44.7,

welche angesichts der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit als genügend betrachtet werden können. Die Konstitution der Verbindung ist wie oben zu deuten. Der Bildungsvorgang besteht offenbar in der Zertrümmerung des Allylenrestes durch die beträchtliche Belastung mit Bromatomen. Die Gruppe  $CBr_2$  ist der bei dieser Spaltung am Anthrachinon-Kohlenstoff haftend gebliebene Rest des Allylens. Er ist an den Anthron-Rest nur äußerst lose gebunden, so daß er durch Feuchtigkeit und Luft sofort abgespalten wird nach der Gleichung:



Diese Gleichung ließ sich durch eine indirekte quantitative Analyse leicht bestätigen, bei welcher die Substanz durch Übergießen mit wäßrigem Alkohol zersetzt und nach 24-stündigem Stehen das Anthrachinon und der gebildete Bromwasserstoff bestimmt wurden:

0.2125 g Sbst.: 0.1195 g Anthrachinon, 0.2134 g AgBr.

$C_{15}H_8OBr_2$ . Ber. Br 43.9,  $C_{14}H_8O_2$  57.1.  
Gef. » 42.7, » 56.2.

Das Anthrachinon war bromfrei und erwies sich auch bei der Kohlenwasserstoffbestimmung als völlig rein.

Organisches Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 492. Eugen Spitalsky: Über die Katalyse des Wasserstoff-superoxyds.

Erwiderung auf die »kritischen Bemerkungen« von  
Hrn. E. H. Riesenfeld<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In einem Angriff, dessen Ton in keinem erklärlichen Verhältnis zu unserer Meinungsverschiedenheit steht, unterzog Hr. E. H. Riesenfeld die von mir in einer Untersuchung über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze<sup>2)</sup> erhaltenen experimentellen Resultate, sowie besonders ihre von mir gegebene Deutung einer Kritik, deren Kernpunkt, wie man bei der Lektüre der Riesenfeldschen »kritischen Bemerkungen« unmittelbar sieht, in dem Vor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 2832 [1908].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. 53, 184 und 56, 72 [1907].