

Schliesslich möchte ich bemerken, dass meine Abhandlung, wie ich auch darin ausdrücklich sagte, nur die ersten Resultate einer eingehenden Untersuchung über das Antimon enthielt und mit der Bemerkung schloss, dass ich meine Versuche in der Richtung der Haloidverbindungen fortsetzen würde, besonders um meine Atomgewichtsbestimmungen noch weiter controliren zu können. Mit dieser Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Cambridge, Harvard College, 25. October 1879.

534. H. v. Pechmann: Die Constitution des Anthrachinons.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 13. November.)

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte theilen Jackson und White ¹⁾ eine neue Synthese des Anthracens aus Orthobrombenzylbromid mittels Natrium mit, wodurch sie der seit langer Zeit ruhenden Frage nach der Constitution des Anthracens, beziehungsweise der Einfügung des Kohlenstoffpaares in die beiden Benzolgruppen, nun Beantwortung geben. Mit einer Arbeit über die Constitution des Anthrachinons beschäftigt, war es mir schon im vorigen Sommersemester gelungen, über dieselbe eine vollständige Aufklärung zu gewinnen, ich habe jedoch mit der Veröffentlichung gezögert, weil Fragen untergeordneter Natur zuvor eine Lösung finden sollten. Obwohl die Antwort noch nicht vollendet ist, sehe ich mich in Folge der Publication von Jackson und White veranlasst, die gewonnenen Resultate, soweit sie zur Erkenntniss der Constitution des Anthrachinons beigetragen haben, jetzt schon mitzutheilen.

Jackson und White gründen den Beweis für die Richtigkeit ihrer Anthracenformel bezüglich der Formel des Kohlenstoffpaares auf die Annahme, dass bei der von ihnen bewerkstelligten Synthese die bromfreien Reste zweier Moleküle Orthobrombenzylbromid sich an den Stellen verbinden, die vorher durch Brom besetzt waren. Dagegen lässt sich der Einwurf geltend machen, dass die Verbindung auch an anderen Stellen erfolgen könnte, denn ihre Synthese ist, wie aus dem Auftreten zweier Nebenprodukte ersichtlich, keine ganz glatte. Eine neue Untersuchung ist mithin nicht überflüssig, und es ist mir gelungen, durch eine Anthrachinonsynthese, die frei von Nebenprocessen verläuft, die Frage zu einem endgültigen Abschluss zu bringen. Es war dazu eine Methode gewählt worden, die der ähnlich ist, welche Gräbe ²⁾ bei seiner Arbeit über die Constitution des Naphtalins be-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1965.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 20.

folgt hatte. Er wies nach, dass dasselbe aus zwei Benzolgruppen, welche ein Kohlenstoffpaar gemeinsam besitzen, besteht, indem er zeigte, wie aus dem Naphtalin auf zwei Arten Phtalsäure entstehen kann, das eine Mal durch Zerstörung des einen, das zweite Mal durch Oxydation des anderen Benzolringes. Durch Einführung von anderen Elementen an Stelle von Wasserstoff in dem einen Benzolkern war kenntlich gemacht worden, welcher von beiden der Oxydation unterlegen war. In ähnlicher Weise ist mir der Nachweis gelungen, dass im Anthrachinon das Kohlenstoffpaar mit den beiden Benzolgruppen in der Orthostellung verbunden ist.

Die Oxyanthrachinone, welche Hydroxyl in einem Benzolkern enthalten, liefern bei der Oxydation Phtalsäure. Daraus folgt, dass bei dieser Reaction der Benzolkern, in welchem Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff getreten ist, zerstört wird, und dass der andere das Kohlenstoffpaar in der Orthostellung enthalten muss. Zu demselben Ergebniss führten auch die Synthesen von Oxyanthrachinonen von Baeyer und Caro¹⁾. Für die Orthostellung des Kohlenstoffpaares in der anderen Benzolgruppe wurde der noch ausstehende Nachweis dadurch geführt, dass es glückte, ein Oxyanthrachinon darzustellen, welches in dem Benzolkern substituiert ist, der die beiden Kohlenstoffatome erwiesenermassen in der Orthostellung enthält, und dass gezeigt wurde, wie daraus durch Oxydation unter Erhaltung des anderen Benzols ebenfalls Phtalsäure zu gewinnen war. Ein den gestellten Anforderungen genügendes Oxyanthrachinon wurde auf folgendem Wege dargestellt. Nach der schönen Reaction von Friedel und Crafts²⁾ lässt sich aus Phtalsäure und Benzol durch Behandlung mit Aluminiumchlorid Orthobenzoylbenzoësäure erhalten. Eine substituierte Phtalsäure, als welche sich hier am geeignetsten die Bromphtalsäure erwies, liefert mit Hülfe derselben Reaction eine Benzoylbenzoësäure, welche im Wasserstoffatom diejenige Benzolgruppe durch Brom vertreten enthält, mit der die beiden CO - Gruppen in der Orthostellung verbunden sind. Mit Hülfe der zuerst von Behr und van Dorp³⁾ ausgeführten Anthrachinonsynthese aus Orthobenzoylbenzoësäure lässt sich dann weiter ein Bromanthrachinon gewinnen, welches bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali zu dem den gestellten Anforderungen entsprechenden Oxyanthrachinon führt. Dasselbe lieferte der Oxydation unterworfen Phtalsäure, und damit war der verlangte Nachweis für die Orthostellung des Kohlenstoffpaares in beiden Benzolgruppen erbracht. Ein zweiter Beweis hierfür konnte noch geführt werden, dass das synthetische Oxyanthrachinon sich als

¹⁾ Diese Berichte VII, 968.

²⁾ Compt. rend. 86, 1368.

³⁾ Diese Berichte VII. 578.

identisch mit einem der beiden bekannten, und zwar mit dem Erythroxyanthrachinon, erwies. Da in demselben nach den Untersuchungen Liebermann's¹⁾ der Hydroxylgruppe die Orthostellung zu der einen Ketongruppe zukommt, so folgt daraus, dass im Anthrachinon diejenigen vier Wasserstoffatome, welche mit den, den beiden CO-Gruppen benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind, unter einander gleichwerthig sind, was nur dann möglich ist, wenn die Bindung des Kohlenstoffpaares in den beiden Benzolgruppen in der nämlichen, also in der Orthostellung stattfindet.

Bromphtalsäure.

Dieselbe wurde nach der von Faust gegebenen Vorschrift dargestellt und gereinigt, nur wurde nach dem Auskrystallisiren der unveränderten Phtalsäure die stark eingedampfte Mutterlauge direct der Destillation unterworfen, wobei die gebromte Säure als Anhydrid erhalten wird. Der Haupttheil geht dabei zwischen 300 und 340° über. Derselbe zeigte sich als ein Gemenge der Anhydride zweier isomerer Bromphtalsäuren, deren Trennung nicht recht gelungen ist. Die in grösster Menge entstehende ist die von Faust beschriebene mit dem Schmelzpunkt 138—140°. Ihr Anhydrid schmilzt zwischen 60—65° und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie erwies sich, wie aus Nachstehendem ersichtlich als Orthobromphtalsäure.

Orthobrombenzoylbenzoësäure.

1 Th. des zwischen 300—330° übergehenden Gemenges der Bromphtalsäuren wird in 5 Th. Benzol gelöst, und dazu unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Aluminiumchlorid gegeben, als eine lebhafte Salzsäureentwicklung stattfindet. Nach dem Erkalten zersetzt man mit verdünnter Salzsäure, hebt die schwimmende Benzolschicht heiss ab und lässt sie einen Tag stehen. Es hat sich dann der grösste Theil der gebildeten Säure in nur schwachgefärbten Krusten abgesetzt. Die Mutterlauge enthält neben dem Rest derselben einen syrupförmigen Körper saurer Natur, der bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction nur in geringer Menge entsteht. Durch Umkrystallisiren, unter Zusatz von Thierkohle, aus heissem Eisessig, der bis zur Trübung mit Wasser versetzt wird, dann aus Alkohol oder Holzgeist wird die Säure in farblosen, glänzenden Kryställchen erhalten, die bei 219—221° schmelzen, und unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Aether, Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Aceton sind. Gefunden 55.21 C statt 55.08, 2.73 H statt 2.95, 26.42 Br statt 26.23.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1610.

Da ein Gemenge zweier verschiedener Bromphtalsäuren in Reaction trat, so musste die Entstehung einer zweiten Modification der Brombenzoylbenzoësäure erwartet werden. Sie wurde in den Mutterlaugen aufgefunden und konnte daraus in farblosen Krystallen gewonnen werden, ist aber noch nicht weiter untersucht worden.

Orthobromanthrachinon.

5 g Brombenzoylbenzoësäure werden mit 100 g conc. reiner Schwefelsäure 10 Minuten lang auf 180° erhitzt und freiwillig erkalten gelassen. Dann wird in Wasser gegossen und am nächsten Tag der hellgraue Niederschlag abfiltrirt. Nach dem Trocknen wird er in Benzol gelöst, mit Thierkohle gekocht und dann einige Male aus heissem Benzol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt auf 188° steigt. Das Orthobromanthrachinon bildet gelbe Nadeln, die leicht sublimiren, dann aber etwas niedriger schmelzen. Gefunden 58.91 C statt 58.54, 2.48 H statt 2.44, 27.63 Br statt 27.87. Obgleich es denselben Schmelzpunkt wie das von Gräbe und Liebermann ¹⁾ dargestellte Bromanthrachinon besitzt, kann es doch nicht identisch damit sein, denn dieses liefert in der Kalischmelze das gewöhnliche Oxyanthrachinon, während der hier beschriebene Körper dem Erythrooxyanthrachinon entspricht.

Erythrooxyanthrachinon.

5 g Bromanthrachinon werden mit 20 g Kali und wenig Wasser bei einem Temperaturmaximum von 160° so lange geschmolzen, als eine herausgenommene Probe sich mit rother Farbe in Wasser löst. Dauert die Reaction zu lange, so entsteht die charakteristische Färbung der Alizarinschmelze. Aus der Lösung in Wasser fällt Salzsäure gelbliche Massen, aus denen kohlen-saures Ammon eine schön kry-stallisirende Säure, über die später berichtet werden soll, auszieht, während der Rückstand aus kaum verunreinigtem Oxyanthrachinon besteht. Zur Trennung von Nebenprodukten wurde er mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin der Körper fast unlöslich ist, hierauf durch wiederholte Ueberführung in den unlöslichen Barytlack weiter gereinigt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Er wurde so in orangerothern Nadeln gewonnen, ist fast unlöslich in Ammoniak, bildet einen rothen, unlöslichen Bariumlack, der durch Kohlensäure zersetzt wird, verschmilzt sich mit Kali zu Alizarin und sublimirt in orangerothe Nadeln, beim raschen Erhitzen in Oeltropfen. Der Schmelzpunkt der sublimirten Verbindung liegt bei 190°.

Eine Probe des Oxyanthrachinons wurde der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen. Wie oben ausgeführt, wird bei dieser Reaction

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 290.

der das Hydroxyl enthaltende Benzolkern, welcher, wie aus der Synthese des Oxyanthrachinons ersichtlich, das Kohlenstoffpaar in der Orthostellung enthält, zerstört. Als Oxydationsprodukt wurde Phtalsäure gewonnen und als solche durch Schmelzpunkt und Fluoresceinreaction nachgewiesen. Daraus folgt, dass das Kohlenstoffpaar auch mit dem anderen Benzolkern in der Orthostellung verbunden sein muss.

Die oben beschriebenen Eigenschaften des Oxyanthrachinons sind dieselben, wie sie von Baeyer und Caro ¹⁾ für das Erythrooxyanthrachinon angegeben werden. Nur im Schmelzpunkt findet eine erhebliche Abweichung statt. Baeyer und Caro gaben einen zwischen 173—180° schwankenden Schmelzpunkt an, während ich 190° fand. Es möchte diese Differenz darauf zurückzuführen sein, dass der nach der Baeyer - Caro'schen Synthese dargestellte Körper in Anbetracht der Schwierigkeit der vollständigen Trennung der beiden Isomeren nicht absolut rein war. Liebermann ²⁾ hat das Erythrooxyanthrachinon noch auf einem anderen Wege erhalten, indem er das durch Reduction aus Chinizarin dargestellte Oxyhydroanthranol der Oxydation unterwarf, und findet für dasselbe den Schmelzpunkt bei 191°, der mit dem von mir bestimmten zusammenfällt. Zur vollständigen Feststellung der Identität wurde eine spectroscopische Vergleichung der beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Substanzen vorgenommen. Nach Kuntz ist, wie Baeyer und Caro ³⁾ mittheilen, das Absorptionsspectrum einer Lösung des Erythrooxyanthrachinons in concentrirter Schwefelsäure zum Unterschiede von dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon durch einen Streifen zwischen Grün und Blau ausgezeichnet. Ich konnte denselben aber weder bei den nach Baeyer und Caro dargestellten, noch bei den hier beschriebenen Körpern beobachten. Die Spectren des gelben und rothen Oxyanthrachinons zeigen eine vom violetten Ende gegen die Mitte des Spectrums sich erstreckende, vollständige, ziemlich scharf begrenzte Absorption, jedoch ist dieselbe beim gelben eine wesentlich ausgedehntere. Dieser Umstand kann zur Unterscheidung beider Modificationen dienen. Hier folgt eine vergleichende Tabelle der Absorptionsspectren des gelben Oxyanthrachinons (I), des nach Baeyer und Caro dargestellten Erythrooxyanthrachinons (II) und des in der Kalischmelze gewonnenen Körpers (III). Die Zahlen in den Columnen unter den römischen Ziffern bedeuten die Absorptionsgrenze, wenn die Natriumlinie auf 172° der Skala eines Steinheil'sches Spectroskops eingestellt ist.

¹⁾ Diese Berichte VII, 968.

²⁾ Diese Berichte IX, 606; XI, 1610.

³⁾ Diese Berichte VII, 968.

Gramme Substanz in 1 l concentrirter reiner Schwefel- säure	I	II	III
0.109	179	192	193
0.083	180	193	195
0.048	184	197	197
0.023	189	197.5	198

Die Zahlen unter II und III sind fast die nämlichen. Der Identitätsbeweis für das auf dem beschriebenen Wege dargestellte Oxyanthrachinon mit dem Erythrooxyanthrachinon mag somit als geliefert angesehen werden, und damit ist auch, wie oben erörtert, der zweite Beweis für die aufgestellte Anthrachinonformel erbracht.

Wie schon erwähnt, hat Liebermann das Erythrooxyanthrachinon als Reductionsprodukt des Chinizarins erhalten, und daraus folgt, dass in demselben das Hydroxyl die Orthostellung zu einer Ketongruppe einnehmen muss. Aus der Identität mit dem in der Kalischmelze gewonnenen Körper ergibt sich, dass auch in dem beschriebenen Bromanthrachinon sowohl, als in der Brombenzoylbenzoesäure dem Bromatom die Orthstellung zu einer Ketongruppe zukommt.

535. J. Tscherniak: Ueber die freiwillige Zersetzung des Dichloräthylamins.

(Eingegangen am 5. November.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte findet sich über diesen Gegenstand eine interessante Mittheilung von Hrn. Köhler, die mich dazu veranlasst, einige Beobachtungen zu veröffentlichen, die sonst später, im Anschluss an die Beschreibung gewisser Umsetzungen des Dichloräthylamins, ihren natürlichen Platz gefunden hätten.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über das Dichloräthylamin konnte ich bald freiwillige Zersetzung an einzelnen Dichloräthylaminproben beobachten, besonders wenn die Reinigung nicht sorgfältig genug ausgeführt war; ich habe aber auch oft Präparate erhalten, die sich Jahre lang ohne erhebliche Zersetzung aufbewahren liessen. Ich schloss daraus, dass der Zerfall des Dichloräthylamins an feuchter Luft nur bei Gegenwart von Verunreinigungen stattfindet, die in minimalen Mengen die Umsetzung einleiten.

Die Zersetzung lässt sich übrigens in allen Fällen zum grossen Theile vermeiden, wenn man das gereinigte Produkt unter einer Schicht Wasser aufbewahrt. Es wird dadurch ungleich beständiger