

36. Otto Dimroth: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen.

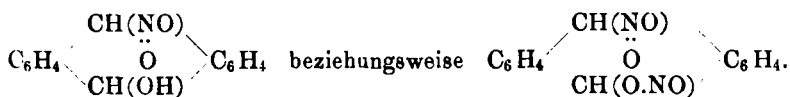
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

In dem eben erschienenen Heft dieser Berichte¹⁾ beweist J. Meisenheimer, dass dem von Liebermann und Lindemann²⁾ beschriebenen Nitrosoanthron die Structurformel des Meso-Nitroanthracens zukommt, da es sich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu dem von Goldmann³⁾ aus Anthranol erhaltenen Mesoanthramin reduciren lässt.

Diese Mittheilung deckt sich mit Beobachtungen, die ich vor kurzem bei Bearbeitung desselben Gebietes gemacht habe. Da ich mit Rücksicht auf die Publication von Meisenheimer meine noch nicht abgeschlossene Arbeit nicht weiter fortsetzen werde, möchte ich nur kurz die Resultate mittheilen, die ich bis jetzt erhalten habe und deren Publication ich der Abrundung halber verschoben hatte. Dieselben betreffen vor allem die Methode der Nitrirung des Anthracens.

Nach der Auffindung des Anthracens im Steinkohlentheer haben eine Zeit lang fast alle Forscher, welche über diesen Kohlenwasserstoff arbeiteten, auch versucht, Nitroverbindungen desselben herzustellen⁴⁾. Die üblichen Methoden der Nitrirung versagten jedoch; sie führten entweder zum Antrachinon oder bei energischerer Einwirkung zu Nitrosubstitutionsproducten des Anthrachinons. In der Absicht, durch ein milderer Reagens das angestrebte Ziel zu erreichen, haben dann Liebermann und Lindemann⁵⁾ salpetrigsaure Dämpfe auf Anthracen, dass in Eisessig suspendirt war, einwirken lassen und gelangten so zu zwei interessanten Verbindungen, dem Salpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.NO_3H$ und dem Untersalpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.2NO_2$, denen sie allerdings mit Vorbehalt die Constitutionsformeln zuertheilten:



Wenn man diese Formeln so interpretirt, dass ein Stickstoffatom an Kohlenstoff gebunden ist, so entsprechen sie vollständig dem Verhalten der beiden Substanzen, eine Ansicht, zu der auch Meisen-

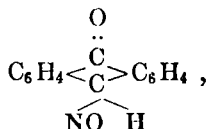
¹⁾ Diese Berichte 33, 3547 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 13, 1584 [1880].

³⁾ Diese Berichte 23, 2522 [1890].

⁴⁾ Anderson, Ann. d. Chem. 122, 301 [1862]; Fritzsche, Zeitschr. Chem. 1867, 291; 1869, 114; E. Schmidt Journ. für prakt. Chem. 9, 245 [1874] u. andere.

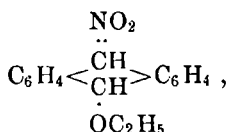
⁵⁾ Diese Berichte 13, 1585 [1880].

heimer gelangt ist. Das wichtigste der von Liebermann und Lindemann erhaltenen Umwandlungsproducte dieser beiden Körper ist die von ihnen als Nitrosoanthron,



bezeichnete Substanz, die, wie erwähnt, nichts anderes ist als Nitroanthracen. Dass Liebermann und Lindemann zu einer anderen Auffassung der Constitution dieses Körpers gelangt sind, lag daran, dass sie durch Reduction mit Zinn und Eisessig nicht das zu erwartende Anthramin erhielten, sondern unter Abspaltung von Ammoniak Anthracen und Anthracenhydrür¹⁾. Bei gelinder Reduction mit Zinn und Eisessig aber gelangten sie durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff zu einer Nitrosohydranthron genannten, alkalilöslichen Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, deren Constitution noch der Aufklärung bedarf.

Einen anderen Weg zur Darstellung des Nitroanthracens gab A. G. Perkin²⁾ an. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen in Gegenwart von Alkohol erhielt er das Anthracenäthyl-nitrat,



einen merkwürdigen Körper, der entstanden zu denken ist durch Addition von einem Molekül Aethylnitrat an Anthracen. Durch verschiedene Agentien, alkoholisches Ammoniak, Pyridin etc., geht er leicht über in Nitroanthracen. Bezüglich der Constitution des Letzteren schloss sich Perkin der Ansicht Liebermann's — Nitrosoanthron — an.

Die Erkenntniss, dass das vermeintliche Nitrosoanthron Nitroanthracen ist, zu der ich wie Meisenheimer durch die Reduction zu Mesoanthramin gelangt war³⁾, veranlasste mich zu einigen Ver-

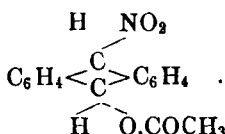
¹⁾ Es dürfte dies so zu erklären sein, dass primär entstandenes Mesoanthramin weiter reducirt wurde zu Mesoanthraminhydrür, welches sich nach Goldmann, loc. cit., bei Gegenwart von Salzsäure leicht spaltet in Ammoniak und Anthracen. Letzteres wurde dann partiell weiter reducirt zu Anthracenhydrür.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 637 [1891].

³⁾ Ich arbeitete unter ganz ähnlichen Bedingungen wie Meisenheimer mit Zinnchlorür und Salzsäure; auch durch Reduction mit Zinkstaub und Chlorammonium in verdünnt alkoholischer Lösung erhält man Anthramin.

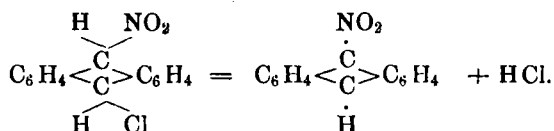
suchen über den zweckmässigsten Weg der Nitrirung des Anthracens. Recht vortheilhaft ist folgende Methode:

50 g sehr fein gepulvertes Anthracen werden in 200 ccm Eisessig suspendirt und dazu genau ein Mol.-Gew. Salpetersäure (20 ccm 63-procentiger Säure) gegeben, wobei man die Temperatur nicht über 30—35° steigen lässt. Unter Selbsterwärmung geht das Anthracen im Verlauf etwa einer Viertelstunde mit gelber Farbe völlig in Lösung. Diese enthält vermuthlich Anthracennitroacetat,



Durch Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbliche zähe Masse ab¹⁾, die beim Erwärmen mit verdünnter wässriger Natronlauge allmählich fest wird und in Nitroanthracen übergeht. Dabei entstehen jedoch alkalilösliche Nebenproducte.

Giebt man zu der Nitrirungs-Eisessiglösung ein Gemisch von 50 ccm rauchender Salzsäure und 50 ccm Eisessig unter Kühlung, so erstarrt in kurzem die Masse zu einem Krystallbrei von nahezu ganz reinem Anthracennitrochlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{NO}_2).\text{Cl}$, das abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und noch feucht mit verdünnter wässriger Natronlauge, erst in der Kälte, dann bei gelinder Wärme digerirt wird. Dabei färbt sich das ursprünglich rein weisse Krystallpulver rasch gelb, indem sich unter Abspaltung von Salzsäure Nitroanthracen bildet:



Durch einmalige Krystallisation aus Eisessig erhält man dieses ganz rein in derben gelben Prismen vom Schmp. 146°. Die Ausbeute übersteigt etwas die Menge des angewandten Anthracens.

Anthracennitrochlorid krystallisirt aus viel Benzol in farblosen, breiten Nadeln; aus Toluol, in welchem es leichter löslich ist, in compacteren Nadeln. In Alkohol löst es sich sehr schwer, etwas reichlicher in Chloroform. Durch Kochen mit Eisessig wird es zersetzt. Es schmilzt unscharf bei 163°, sintert aber schon etwas früher und färbt sich gelb.

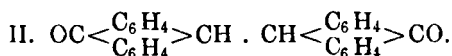
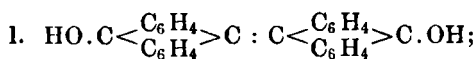
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. N 5.39, Cl 13.67.
Gef. » 5.45, » 13.50.

¹⁾ Krystallisationsversuche wurden bis jetzt nicht angestellt.

Aus der Nitrirungs-Eisessiglösung des Anthracens lässt sich auch Nitroanthracen gewinnen, wenn man sie mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt und längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen lässt oder kurz gelinde erwärmt. Doch entwickelt sich dabei stets etwas Stickoxyd, ein Zeichen anderweitiger Umsetzungen.

Lässt man die Lösung ohne Schwefelsäurezusatz einige Wochen stehen, so tritt völlige Zersetzung ein. Zuerst scheiden sich derbe weisse Krystalle aus, die sich in warmer verdünnter Natronlauge mit intensiv rother Farbe lösen, aus Benzol in weissen Nadeln krystallisiren und bei 135° schmelzen. Später krystallisirt, als Hauptproduct der Zersetzung, Anthrachinon aus.

Wieder eine andere Umsetzung geht vor sich, wenn die Nitrirungslösung auf Wasserbadtemperatur und schliesslich zum Sieden erhitzt wird. Unter lebhafter Entwicklung von reinem Stickoxyd bildet sich als weit überwiegendes Hauptproduct der Reaction eine stickstofffreie Substanz, die als Dianthranol (I) oder vielleicht richtiger als Dianthron (II) zu bezeichnen ist.



Sie ist in Eisessig schwer löslich und scheidet sich zum grössten Theil während des Kochens in Krystallen aus, die nach dem Waschen mit Alkohol schwach gelblich gefärbt sind. Aus der Mutterlauge erhält man noch mehr von derselben Substanz, verunreinigt durch einen gelben Farbstoff, der schwer zu entfernen ist. Man erhält den Körper rein durch Krystallisation aus Xylol in farblosen Prismen, die in Alkohol fast unlöslich, in Chloroform sehr leicht löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe leicht und wird durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 87.04, H 4.66.
Gef. » 86.83, 86.94, » 4.64, 4.70.

Der Körper ist identisch mit einer von Orndorff und Bliss¹⁾ früher beschriebenen und mit der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ belegten Verbindung, die sie aus Anthranol in verschiedener Weise erhielten: entweder, indem sie es in Benzollösung dem Sonnenlicht aussetzten, oder in Xylollösung bei Luftzutritt längere Zeit kochten, oder schliesslich in wässrig-alkalischer Lösung mit Luft oxydirten. Durch Vergleich mit auf letzterem Wege dargestellter Substanz wurde die Identität festgestellt. Der Körper hat keinen scharfen und genau bestimmbaren Schmelzpunkt; Orndorff und Bliss geben ihn an als

¹⁾ Am. chem. Journ. 18, 455 [1896].

schwankend zwischen 246° und 255° . Nach meiner Beobachtung beginnen bei reiner Substanz, gleichviel auf welchem Wege dargestellt, schon bei $230-235^{\circ}$ sich schwarz gefärbte Tropfen zu bilden.

Die beiden Autoren halten die Verbindung für ein Bimeres des Anthranols, das sich zu diesem ebenso verhalte, wie das Paranthracen zum Anthracen. Der Körper enthält jedoch zwei Atome Wasserstoff weniger, was ausser durch die analytischen Resultate, die wegen des relativ geringen Unterschieds weniger in das Gewicht fallen¹⁾, bewiesen wird dadurch, dass er aus dem Anthranol durch Oxydation entsteht.

Glatt erhält man ihn daraus nach folgendem Verfahren:

2 g Anthranol werden in siedendem Eisessig gelöst, dazu etwa 15 ccm 10-procentiger wässriger Eisenchloridlösung zugegeben und kurze Zeit gekocht. Es schieden sich schon in der Hitze Krystalle der fast reinen Verbindung aus, die sich beim Erkalten noch vermehrten. Die Ausbeute beträgt 1.9 g.

Demnach verhält sich der Körper zum Anthranol wie das (α - und β -) Dinaphtol zum Naphtol, aus dem jenes auf analogem Wege gewonnen wird²⁾.

Orndorff und Bliss haben nicht übersehen, dass zur Umwandlung des Anthranols in ihren neuen Körper Oxydation nothwendig ist; sie irrten sich jedoch darin, dass sie die Oxydation nur für eine Begleiterscheinung der Umwandlung hielten.

Die Formel des Dianthrone ziehe ich deswegen der Hydroxylformel vor, weil der Körper nicht Phenolcharakter hat und in wässriger Natronlauge auch in der Hitze unlöslich ist. Dagegen löst er sich besonders beim Erwärmen leicht in alkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe. Hieraus und da, wie Orndorff und Bliss gezeigt haben, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf $180-190^{\circ}$ eine Diacetylverbindung gebildet wird, kann man schliessen, dass unter Umständen auch die Enolform existenzfähig sein kann.

¹⁾ Für $C_{28}H_{20}O_2$ berechnet: C 86.59, H 5.15. Auch die von Orndorff und Bliss erhaltenen Zahlen stimmen besser auf die wasserstoffärmere Formel.

²⁾ Dianin, diese Berichte 6, 1252 [1873]. Orndorff und Bliss gebrauchen für die Verbindung $C_{28}H_{20}O_2$ als für das Bimere des Anthranols den Namen Dianthranol; diese Bezeichnung passt jedoch nach der Analogie von Diphenol und Dinaphtol besser für die Verbindung $C_{28}H_{18}O_2$.