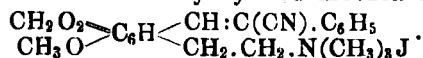


Anhydro-Cotarnin-benzylcyanid-methin-methyljodid,



Das Condensationsproduct löst sich leicht in überschüssigem Jodmethyl und liefert beim Digeriren damit nach einigen Stunden eine gelbe Ausscheidung. Man verdunstet und behandelt den zähen Rückstand mit Ligroin, wodurch er in eine feste, gelbliche Masse übergeht. Aus wenig heissem Alkohol krystallisiren weisse Tafeln, welche, nochmals umgelöst, bei 225—227° schmelzen. In Wasser sind sie nicht löslich. Mit Alkali erwärmt, spalten sie sofort Trimethylamin ab.

0.1852 g Sbst.: 0.3660 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>J. Ber. C 53.67, H 5.08.

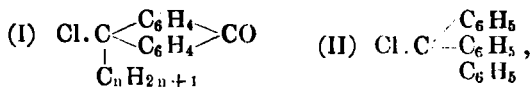
Gef. » 53.91, » 5.80.

509. C. Liebermann, A. Glawe und S. Lindenbaum:  
Ueber Alkyl-oxanthranole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. August 1904.)

Vor vielen Jahren<sup>1)</sup> hat der Eine von uns bei seiner Beschreibung der Alkyloxanthranole gezeigt, dass in dieser Verbindungsgruppe das Hydroxyl auffallend leicht gegen Chlor austauschbar ist, und dass in den so entstandenen Chloriden das Chlor äusserst beweglich und durch Hydroxyl, Amid etc. ersetzbar ist. Zugleich hat derselbe schon damals mehrfach<sup>2)</sup> scharf betont, dass dieses chemische Verhalten auf die Beziehungen zurückzuführen sei, welche zwischen den Formeln der Alkyloxanthranole, bezw. ihrer Chloride (I), und denen des Triphenylcarbinols und seines Chlorids (II), folgenden Formeln entsprechend, bestehen:



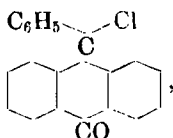
wonach die Alkyloxanthranole als Triphenylcarbinol erschienen, in welchem zwei Phenyle noch unter sich durch Carbonyl verbunden und das dritte Phenyl durch ein aliphatisches Radical ersetzt sei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1596 [1880]; 14, 452—462 [1881]. — Ann. d. Chem. 212, 65 ff. [1882].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 212, 90 und 117 [1882].

Nach den Bereicherungen, welche unsere Kenntniss der Triphenylmethangruppe in den letzten Jahren durch A. v. Baeyer's schöne Arbeiten über die Beweglichkeit des Hydroxyls im Triphenylcarbinol<sup>1)</sup> und durch Gombert's<sup>2)</sup> vom Triphenylmethylchlorid ausgehende Entdeckungen erfahren hat, schien eine Wiederaufnahme der Untersuchung der Alkyloxanthranole am Platze, da die gleichzeitige Zugehörigkeit dieser Verbindungen zur Anthrachinonreihe mit den dieser eigenen günstigen Löslichkeits- und Krystallisations-Verhältnissen hier möglicherweise neue Aufschlüsse vermitteln konnte. Da sich bei den von uns angestellten Versuchen das aliphatische Stück der Alkyloxanthranole bald als störend erwies, wurde hierauf die Untersuchung auf das aus Baeyer's Phtaleinarbeit bekannte Phenylloxanthranol<sup>3)</sup> ausgedehnt.

Die Chloride der Alkyloxanthranole (»Alkylanthronchloride«) waren früher nur durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Alkyloxanthranole dargestellt worden, wobei die Reaction sich freiwillig vollzieht. Dieselben Verbindungen konnten jetzt auch leicht durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die kalten Benzol- oder Chloroform-Lösungen der Alkyloxanthranole dargestellt werden. Das so gewonnene Isobutyl- und Isoamyl-Anthronchlorid waren mit den früher auf anderem Wege erhaltenen vollkommen identisch. Auch das Phenylloxanthranol konnte leicht auf beiden Wegen in das bisher unbekannte Phenyl-anthronchlorid,



umgewandelt werden. Schöne, farblose Nadeln, die in kaltem Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich, durch Ligroin aus der Benzollösung fällbar, in Wasser unlöslich sind. Schmp. 168—169°.

I. (mittels  $\text{PCl}_5$  dargestellt) 0.1922 g Sbst.: 0.0853 g  $\text{AgCl}$ . — II. (mit  $\text{HCl}$ -Gas in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung dargestellt) 0.2234 g Sbst.: 0.1045 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClO}$ . Ber. Cl 11.64. Gef. Cl 10.97, 11.56.

Phenyl-anthronbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{BrC} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{CO}$ .

Ebenso durch Einleiten gasförmigen Bromwasserstoffs in die Benzollösung des Phenylloxanthranols dargestellt. Farblose Nadelchen vom Schmp. 145—147°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3015 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3152 [1900] u. s. w.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 202, 58 [1880].

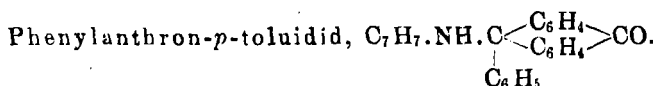
Da sich bei der Brombestimmung nach Carius trotz 4-stündigen Erhitzens auf 280° dem Bromsilber noch Anthrachinonnadeln beigemischt zeigten, wurde die Bestimmung durch Glühen des Bromsilbers im Wasserstoffstrom zu Ende geführt.

0.1737 g Sbst.: 0.0516 g Ag.

$C_{20}H_{13}BrO$ . Ber. Br 22.92. Gef. Br 22.02.

In beiden vorstehenden Verbindungen ist das Halogen sehr leicht beweglich.

Als Beispiel mag die Einwirkung des Chlorids auf *p*-Toluidin dienen.



In einer kalt gesättigten Lösung von Phenylanthronchlorid (1 Mol.) in Benzol wurden 2 Mol. *p*-Toluidin kalt gelöst und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hiernach war die Masse von ausgeschiedenem *p*-Toluidinchlorhydrat breiig erstarrt. Die an der Pumpe abgesaugte Benzollösung wird im Paraffinexsiccator zwecks weiterer Abscheidung von salzsaurem Toluidin eingeeengt, filtrirt und das Filtrat ebenso zur Trockne gebracht. Man erhält die Substanz in Krusten hellgelblicher Nadelchen, welche bei 174—178° (unter Zersetzung) schmelzen. In Benzol sind sie so leicht löslich, dass sie durch Ligroin nicht gefällt werden.

0.1816 g Sbst.: 0.5729 g CO<sub>2</sub>, 0.0979 g H<sub>2</sub>O. — 0.1053 g Sbst.: 3.2 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{27}H_{21}NO$ . Ber. C 86.40, H 5.50, N 3.74.

Gef. » 86.05, » 6.03, » 3.43.

Die Benzol- (auch Chloroform-) Lösung dieser Substanz ist farblos, nur in concentrirten Schichten erscheint sie schwach röthlich. Sie zeigt eine höchst eigenthümliche Reaction. Giesst man die farblose Lösung auf gefrittetes Porzellan, so färbt sich dieses sofort tiefreinblau. Mit dem Verdunsten des Benzols verschwindet die Farbe grösstentheils, kehrt aber beim Anfeuchten des Fleckes mit Benzol immer wieder. Alkohol zerstört die Blaufärbung sofort, nach Verflüchtigung des Alkohols ruft aber Benzol die Färbung wieder hervor. Den Grund dieser sonderbaren Erscheinung haben wir bisher nicht ermittelt.

Gegen Phenol reagirt sowohl Phenylloxanthranol in Eisessig als Phenylanthronchlorid in Benzollösung, beide anscheinend in der gleichen Richtung.

Gegen Metalle reagiren sämmtliche Alkylanthronchloride. Zur Verwendung kamen dabei ihre kalten Lösungen in Benzol bei theil-

weisem Luftabschluss, wie man ihn durch mit Kohlensäure gefüllte Schüttelfläschchen erreicht. Bisher wurden die Versuche, mit Ausnahme einiger am Phenylanthronchlorid, nur qualitativ ausgeführt. Beim Aethyl-, Isobutyl- und Isoamyl-Anthronchlorid wurde die Lösung über Zinkfeile allmählich gelb, welche Färbung bei Luftzutritt verschwindet. Bei längerem Zusammenstehen überzieht sich das Zink langsam mit einer zähen, rothen Kruste. Beim Phenylanthronchlorid wurde die Lösung rothgelb bis bräunlich, die Schicht auf dem Zink violett.

Ob diesem Vorgang eine weitere Bedeutung als die der Bildung farbiger Chlorzinkdoppelsalze zu Grunde liegt, haben wir wegen des Semesterschlusses noch nicht untersucht. Molekulares Silber reagirt, lässt aber Farbenercheinungen weniger hervortreten. Metallisches Quecksilber reagirt momentan unter Abscheidung von Quecksilberchlorür; Farbenercheinungen treten selten oder schwach auf. Phenylanthronchlorid giebt aber dabei immer eine stark gelbe bis braune Färbung der Lösung.

Zur vorläufigen Orientirung haben wir mit dem Phenylanthronchlorid einige Versuche gegen Quecksilber angestellt. Bei allen erhielt man leicht die chlorfreie Substanz. Um zunächst zu sehen, ob sich hier ein Superoxyd nach Art der Gombert'schen (loc. cit.) bilden könne, wurde die Benzollösung des Phenylanthronchlorids mehrere Tage in einem geeigneten liegenden Rohre im Schüttelapparat mit Quecksilber geschüttelt, während ein Strom trocknen Sauerstoffs durch die Flüssigkeit strich. Nur noch wenig der gebildeten Substanz befand sich im Benzol, die Hauptmenge wurde mit dem reichlich gebildeten Quecksilberchlorür abfiltrirt. Sie war in Benzol so schwer löslich, dass sie damit im Soxhlet'schen Apparat extrahirt werden musste. Aus Benzol mit Ligroin gefällt, schmolz sie bei  $219^{\circ}$  und war chlorfrei. Weder nach Löslichkeit noch Schmelzpunkt war sie Phenylloxanthranol, auch zeigte sie mit concentrirter Schwefelsäure nur eine ganz schwache Rothfärbung, während Phenylloxanthranol eine sehr kräftige, tiefrothe Färbung giebt. Der Analyse nach konnte sie das gesuchte Peroxyd,  $(C_{20}H_{13}O_2)_2$ , sein.

0.1990 g Sbst.: 0.6122 g  $CO_2$ , 0.0585 g  $H_2O$ .

$C_{40}H_{26}O_4$ . Ber. C 84.21, H 4.56.

Gef. » 83.90, » 4.94.

Ein vorläufiger Versuch, das bei Luftabschluss sich bildende chlorfreie Product, wenn auch zunächst etwa im polymeren Zustand, zu erhalten, wurde einfach so ausgeführt, dass in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschmolzenes Quecksilber in ein Einschmelzrohr zugleich mit der Benzollösung des Phenylanthronchlorids gebracht, das Rohr mit Kohlendioxyd gefüllt und zugeschmolzen wurde. Dann wurde das Glaskügelchen im Rohr zertrümmert und das Rohr eine

Woche lang geschüttelt. Die Lösung entfärbte sich nicht ganz. Nach dem Oeffnen des Rohres fand sich die Hauptmenge des Reactionsproductes in der vom Calomel abfiltrirten Benzollösung. Mit Ligroin gefällt, stellt es ein zartes, weisses, in Benzol sehr leicht lösliches Pulver dar, das chlorfrei war. Der Schmelzpunkt war, da die Substanz sich beim Erhitzen unter Zersetzung schwärzt, sehr unscharf (170—210°). Substanz aus zwei verschiedenen Versuchen ergab:

0.1848 g Stbst.: 0.5940 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O. — 0.1483 g Stbst.: 0.4740 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 87.67, 87.19, H 4.90, 4.90.

Ein dem Triphenylmethyl Gomberg's analoges Product sollte in unserem Falle sauerstoffhaltig und C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O zusammengesetzt sein; die gefundene Zusammensetzung würde aber nur ungefähr der Formel C<sub>40</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> entsprechen (ber. 86.64 pCt. C und 4.69 pCt. H). Eine hierauf stimmende Zahl gab auch eine Substanz, bei deren Herstellung wir alle Luft möglichst ausschlossen, indem wir uns eines Apparates bedienten, der im wesentlichen der von Gomberg<sup>1)</sup> angegebene war. Allerdings liess sich unsere Substanz nicht durch Aceton reinigen, da sie in diesem zerfliesslich war.

0.2031 g Stbst.: 0.6462 g CO<sub>2</sub>, 0.0965 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 86.80, H 5.28.

Selbstverständlich sollen und können die vorstehenden Angaben nichts für oder gegen die so sorgfältigen und ausführlichen Versuche Gomberg's beweisen; wir betrachten unsere Versuche vielmehr als durchaus vorläufige, welche erst weiter durchgearbeitet werden müssen, ehe sich irgend eine Folgerung aus ihnen ziehen lässt.

Gegen kalte, gasförmige Jodwasserstoffsäure reagiren die Benzol- oder Chloroform-Lösungen der Alkyloxanthranole nicht dem Triphenylcarbinol entsprechend, welches Triphenylmethyljodid bildet. Schon die ersten Blasen Jodwasserstoff rufen im Fall der Alkyloxanthranole sofort eine tiefe Braunfärbung wie von Jod hervor. Dies liegt an der in unseren Verbindungen hinzukommenden Ketogruppe, welche vom Jodwasserstoff reducirt wird. Bei den Alkyloxyanthranolen mit aliphatischem Alkyl konnten wir bisher aus dieser Reaction keine brauchbaren Verbindungen isoliren. Das Phenylloxanthranol dagegen ergiebt eine schön krystallisirende, den Perjodiden organischer Ammoniake im Aussehen gleichende, jodähnliche Verbindung, welche aus der Benzol- oder Chloroform-Lösung ausfällt. Zweckmässig krystallisirt man sie nicht erst um, was zwar aus jodhaltigem Benzol möglich, aber schädlich und unnöthig ist, weil die Verbindung rein ausfällt, indem die möglichen Verunreinigungen alle im Benzol gelöst bleiben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2034 [1904].

Dieser Verbindung liegt das Phenylantranol, welches hier als Reductionsproduct des Phenylloxantranols auftritt, zu Grunde; sie ist ein jodwasserstoffsaurer Phenylantranol-perjodid,  $(C_{20}H_{11}O.HJ)_2.J_3$ . Zwei Substanzen von verschiedener Darstellung wurden durchanalysirt und ergaben übereinstimmend:

0.1834 g Subst.: 0.2830 g  $CO_2$ , 0.0496 g  $H_2O$ . — 0.1746 g Subst.: 0.2682 g  $CO_2$ , 0.0472 g  $H_2O$ . — 0.1823 g Subst.: 0.1799 g AgJ. — 0.1847 g Subst.: 0.1813 g AgJ.

0.2031 g Subst. verbrauchten 55.07 ccm  $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung.

0.1352 » » » 35.84 »  $\frac{n}{100}$ - » »

$C_{40}H_{30}O_2J_5$ .

Ber. C 41.88, H 2.59, J 54.67, davon elem. J 32.8,  
Gef. » 42.09, 41.90, » 3.03, 3.03, » 53.32, 53.04, » 33.7, 34.4.

Die Verbindung verliert leicht kleine Mengen Jod. Mit Eisessig oder Aceton erwärmt, geht sie unter Braunfärbung (von gelöstem Jod) in Lösung; ohne oder mit Zusatz von Schwefligsäure, Zinkstaub, wol. Silber oder Jodkalium fällt Wasser aus dieser Lösung Phenylantranol, welches die von v. Baeyer<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften und die verlangte Zusammensetzung besass.

0.1671 g Subst.: 0.5409 g  $CO_2$ , 0.0799 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{14}O$ . Ber. C 88.85, H 5.22.

Gef. » 88.30, » 5.35.

Aus Phenylantranol und Jod allein in Benzollösung bildet sich die Verbindung nicht, wohl aber, sobald man in die Benzollösung von 2 Mol.-Gew. Phenylantranol und 3 Atongew. Jod Jodwasserstoff einleitet, und zwar entsteht sie in quantitativer Ausbeute, wodurch auch die obige Constitution bewiesen ist.

Diese Reaction war uns sehr interessant, weil sie den Ausblick auf eine Gruppe neuer Verbindungen aus der Anthrachinonreihe eröffnet, welche wir am Semesterschluss nur noch kurz skizziren konnten, aber bei Wiederaufnahme der Arbeiten ausführlich zu verfolgen denken, da sie nach verschiedener Richtung hin Interesse bieten.

Anthrachinon-Jodverbindung. Trotz des geringen Betrages, in welchem sich Anthrachinon in kaltem Benzol löst, wird durch eingeleiteten gasförmigen Jodwasserstoff fast die Gesamtmenge in schönen, jodähnlichen Krystallblättern ausgefällt. Dieser Jodverbindung liegt Anthranol zu Grunde, das in der oben beschriebenen Weise leicht isolirbar ist. Aus jodhaltigem Benzol krystallisirt sie in schönen, glänzenden, tiefdunklen, langgestreckten Blättchen. Beim Trocknen verliert diese Verbindung leicht Jod. Mit Alkohol überossen, wird sie momentan in die Componenten zerlegt. Dabei scheint

sich nebenher noch eine bisher unbekannte Reduktionsstufe des Anthrachinons in kleiner Menge zu bilden.

Die Formel haben wir in Folge der noch etwas schwankenden Analysenzahlen bisher nicht sicher festgestellt.

Anthranol-dijodid,  $C_{14}H_{10}O.J_2$ . Man erhält die Verbindung in schönen, dunklen Blättern, wenn man concentrirte kalte Benzollösungen von Anthranol und Jod zusammengiesst, bei richtigen Mischungsverhältnissen in einer Ausbeute von etwa 80 pCt. vom Theoretischen. Umkrystallisirbar aus Benzol; zerlegbar durch Alkohol, Aceton, Essigsäure etc.

0.1855 g Sbst.: 0.2541 g  $CO_2$ , 0.0465 g  $H_2O$ . — 0.1722 g Sbst.: 0.1789 g AgJ.

$C_{14}H_{10}O.J_2$ . Ber. C 37.54, H 2.23, J 56.67.

Gef. » 37.37, » 2.81, » 56.13.

Die verschiedenen Oxyanthrachinone verhalten sich in benzolischer Lösung gegen Jodwasserstoff sehr verschieden. Beim Chrysazin scheiden sich aus der tiefbraun gefärbten Lösung jodähnliche Krystalle aus, welche an der Luft ziemlich haltbar sind, durch Alkohol aber sofort unter Ausscheidung des Chrysazins zersetzt werden.

Chinizarin giebt beim Einleiten von Jodwasserstoff in die Benzollösung, aber erst nachdem die Jodwasserstoffsäure einen gewissen Konzentrationsgrad erreicht hat, eine schwarze, körnige Ausscheidung in reichlicher Menge. Abfiltrirt und auf Thon gelegt, entwickelt die Substanz alsbald Wolken von Jodwasserstoff und geht dabei schliesslich quantitativ in das rothe Chinizarin zurück. Diese Verbindung ist also einfach ein jodwasserstoffsaaures Salz des Chinizarins. Aehnlich verhält sich Anthrarufin.

Die dunkle Verbindung, welche unter gleichen Bedingungen eine benzolische Alizarinlösung abscheidet, ist dagegen die Jodverbindung einer bisher noch unbekannten Reduktionsstufe des Alizarins.

Die vorstehenden Jodhydrate, Jodide und Perjodide erinnern lebhaft an die durch A. v. Baeyer neuerdings wieder in den Vordergrund des Interesses gerückten Salze, in denen stickstofffreie sauerstoffhaltige Farbstoffe die Rolle von Basen spielen; auch hat v. Baeyer schon einige, den obigen auch äusserlich sehr ähnliche Jodhydrate, so vom Dibenzal- und Dianisal Aceton<sup>1)</sup>, hergestellt. Unsere Darstellungsmethode ergibt eine ungemeine Erweiterung dieser Verbindungsklassen, die sich nicht auf die Anthrachinonreihe beschränkt, sondern auch für zahlreiche andere Farbstoffe verwenden lässt. Wir werden später darüber weiter berichten.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1190 [1902].