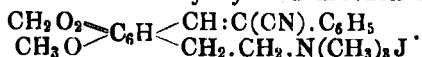


Anhydro-Cotarnin-benzylcyanid-methin-methyljodid,

Das Condensationsproduct löst sich leicht in überschüssigem Jod-methyl 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 CO₂, 0.0878 g H₂O.

C₂₂H₂₅N₂O₃J. Ber. C 53.67, H 5.08.

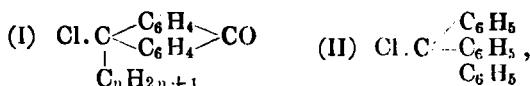
Gef. » 53.91, » 5.80.

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

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. August 1904.)

Vor vielen Jahren¹⁾ 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 mehrfach²⁾ 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:



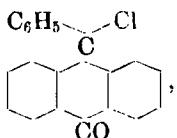
wonach die Alkyloxanthranole als Triphenylcarbinol erschienen, in welchem zwei Phenyle noch unter sich durch Carbonyl verbunden und das dritte Phenyl durch ein aliphatisches Radical ersetzt sei.

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

²⁾ 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 Triphenylcarbinol¹⁾ und durch Gomberg's²⁾ vom Triphenylmethylchlorid ausgehende Entdeckungen erfahren hat, schien eine Wiederaufnahme der Untersuchung der Alkyloxoanthranole 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 Alkyloxoanthranole bald als störend erwies, wurde hierauf die Untersuchung auf das aus Baeyer's Phtaleinarbeit bekannte Phenyloxanthanol³⁾ ausgedehnt.

Die Chloride der Alkyloxoanthranole (»Alkylanthronchloride«) waren früher nur durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Alkyloxoanthranole dargestellt worden, wobei die Reaction sich freiwillig vollzieht. Dieselben Verbindungen konnten jetzt auch leicht durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die kalten Benzol- oder Chloroform-Lösungen der Alkyloxoanthranole dargestellt werden. Das so gewonnene Isobutyl- und Isoamyl-Anthronchlorid waren mit den früher auf anderem Wege erhaltenen vollkommen identisch. Auch das Phenyloxanthanol 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 PCl_5 dargestellt) 0.1922 g Sbst.: 0.0853 g AgCl . — II. (mit HCl -Gas in CHCl_3 -Lösung dargestellt) 0.2234 g Sbst.: 0.1045 g AgCl .

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

Phenyl-antronbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}\text{C}(\text{Br})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$.

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

¹⁾ Diese Berichte 35, 3015 [1902].

²⁾ Diese Berichte 33, 3152 [1900] u. s. w.

³⁾ Ann. d. Chem. 202, 58 [1880].

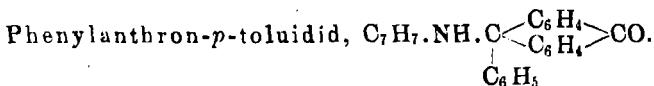
Da sich bei der Brombestimmung nach Carius trotz 4-stündigen Erhitzens auf 280° dem Bromsilber noch Anthrachinonnadeln beigemischt zeigten, wurde die Bestimmung durch Glühen des Bromsilbers im Wasserstoffstrom zu Ende geführt.

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 eingeengt, 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_2 , 0.0979 g H_2O . — 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 grössttentheils, 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 Phenylxanthanol 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 Zinkseile 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 Farbenerscheinungen weniger hervortreten. Metallisches Quecksilber reagirt momentan unter Abscheidung von Quecksilberchlorür; Farbenerscheinungen 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 Gomberg'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 Soxleth'schen Apparat extrahirt werden musste. Aus Benzol mit Ligroin gefällt, schmolz sie bei 219° und war chlorfrei. Weder nach Löslichkeit noch Schmelzpunkt war sie Phenyloxanthranol, auch zeigte sie mit concentrirter Schwefelsäure nur eine ganz schwache Rothfärbung, während Phenyloxanthranol 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 chlortfrei 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 Sbst.: 0.5940 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1483 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

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

Ein dem Triphenylmethyl Gomberg's analoges Product sollte in unserem Falle sauerstoffhaltig und C₂₀H₁₃O zusammengesetzt sein; die gefundene Zusammensetzung würde aber nur ungefähr der Formel C₄₀H₂₆O₃ 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 Gomberg¹⁾ angegebene war. Allerdings liess sich unsere Substanz nicht durch Aceton reinigen, da sie in diesem zerfließlich war.

0.2031 g Sbst.: 0.6462 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

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 Phenyloxanthanol dagegen ergiebt eine schön krystallisirende, den Perjodiden organischer Ammoniak im Aussehen gleichende, jodähnliche Verbindung, welche aus der Benzol- oder Chloroform-Lösung ausfällt. Zweckmässig krystallisiert 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.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2034 [1904].

Dieser Verbindung liegt das Phenylanthranol, welches hier als Reduktionsprodukt des Phenyloxanthranols auftritt, zu Grunde; sie ist ein jodwasserstoffsäures Phenylanthranol-perjodid, $(C_{20}H_{14}O_2J_2)_2J_3$. Zwei Substanzen von verschiedener Darstellung wurden durchanalysirt und ergaben übereinstimmend:

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

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

0.1852 » » » 35.84 » $\frac{n}{100}$ » »



Ber. C 41.88, H 2.59, J 54.67, davon elem. J 32.8,
Gef. » 42.09, 41.90, » 3.03, 3.03, » 53.82, 53.04, » 33.7, 34.4.

Die Verbindung verliert leicht kleine Mengen Jod. Mit Eisessig oder Aceton erwärmt, geht sie unter Braunkärbung (von gelöstem Jod) in Lösung; ohne oder mit Zusatz von Schwefligsäure, Zinkstaub, mol. Silber oder Jodkalium fällt Wasser aus dieser Lösung Phenylanthranol, welches die von v. Baeyer¹⁾ angegebenen Eigenschaften und die verlangte Zusammensetzung besass.

0.1671 g Sbst.: 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 Phenylanthranol und Jod allein in Benzollösung bildet sich die Verbindung nicht, wohl aber, sobald man in die Benzollösung von 2 Mol.-Gew. Phenylanthranol und 3 Atomgew. 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 krystallisiert sie in schönen, glänzenden, tiefunklen, 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 Reductionsstufe 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 Benzol-lösungen von Anthranol und Jod zusammengiesst, bei richtigen Mischungsverhältnissen in einer Ausbeute von etwa 80 pCt. von Theoretischen. Umkristallisirbar 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 Benzol-lösung, aber erst nachdem die Jodwasserstoffsäure einen gewissen Concentrationsgrad 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 jodwasserstoffsäures 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 Reductionsstufe 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 stickstoffreie 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 Aceton¹⁾), hergestellt. Unsere Darstellungsmethode ergiebt eine ungemeine Erweiterung dieser Verbindungs-klassen, 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.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1190 [1902].