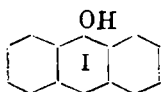


### 3. Kurt H. Meyer und Hans Schlösser: Über Amin- imin-Desmotropie.

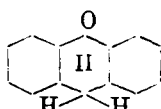
[Mittel. aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1912.)

Wie der eine von uns gezeigt hat<sup>1)</sup>, läßt sich das *meso*-Phenol der Anthracen-Reihe in seinen beiden desmotropen Formen isolieren, dem Anthranol (I) und dem Anthron (II). Damit war gezeigt worden, daß sich die lange gesuchte Desmotropie der Phenole (III und IV) in der Anthracenreihe auffinden läßt.



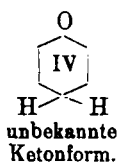
Anthranol



Anthron



Phenol

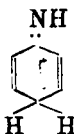


unbekannte  
Ketonform.

Ebenso wie beim Phenol ist nun auch beim Anilin die Möglichkeit der Desmotropie im Sinne folgender Formeln gegeben:



Anilin



Iminform (unbekannt).

Wir haben nun einen solchen Desmotropiefall in der Anthracen-Reihe aufgefunden.

Das *meso*-Anthramin wird nach den Angaben von Kaufler und Suchanek<sup>2)</sup> durch Amylnitrit nicht diazotiert, sondern in einen bimolekularen Körper verwandelt, dessen Molekulargewichtsbestimmung und Analyse auf die Formel  $C_{28}H_{20}N_2$  schließen lassen.

Die Autoren vermuten, daß der Körper das Diamino-dianthryl sei, geben aber ausdrücklich an, daß das bereits von Gimbel dargestellte Diamino-dianthryl von ihm verschieden sei und sich die Konstitution somit nicht definitiv feststellen lasse.

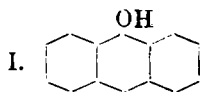
Wie wir nun gefunden haben, entsteht der gleiche Körper auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. Brom, aus dem *meso*-Anthramin. Das Amylnitrit wirkt also, wie schon Kaufler und Suchanek annehmen, lediglich oxydierend.

Es liegt nun nahe, die Oxydation des Anthramins mit der des Anthranols zu vergleichen. Anthranol (I) wird durch Nitrite, Ferricyankalium usw. zu Dianthron (II) oxydiert, nicht zu Dianthranol<sup>3)</sup>. Dieser Reaktion würde die Bildung von Dianthron-diimin (IV) bei der Oxydation des Anthramins (III) entsprechen.

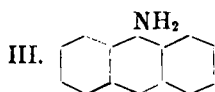
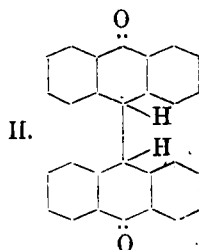
<sup>1)</sup> A. 379, 37 [1911].

<sup>2)</sup> B. 40, 529 [1907].

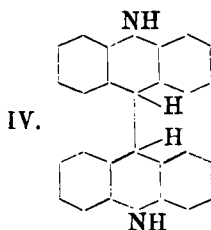
<sup>3)</sup> A. 379, 52 u. 58.



oxydiert zu



oxydiert zu

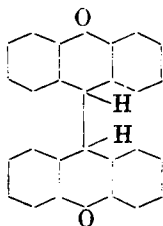


Mit der Formel IV stehen alle Eigenschaften des Oxydationsproduktes im Einklang: es ist eine zweisäurige Base, ferner zweifellos ein Abkömmling des Dihydroanthracens und nicht des Anthracens, da es nicht fluoresciert.

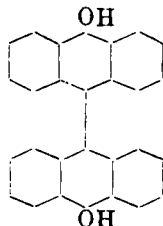
Einen definitiven Beweis für diese Konstitution haben wir durch Umwandlung in das desmotrop-isomere Diamino-dianthryl erbracht. Die Umwandlung vollzieht sich partiell bereits beim Schmelzen, ferner beim Kochen mit Eisessig oder mit wäßrigen Alkalien, ganz quantitativ erfolgt sie beim Kochen mit alkoholischem Kali.

Das Diamino-dianthryl ist schon von Gimbel<sup>1)</sup> durch Nitrirung von Dianthryl und Reduktion des Dinitrokörpers erhalten worden. Während das Imin farblos ist, nicht fluoresciert, sich in verdünnten Mineralsäuren löst, ist das isomere Amin gelb, fluoresciert stark grün und bildet Salze, die sehr leicht hydrolysiert werden.

Beide Isomere entsprechen somit ganz den von Hans Meyer<sup>2)</sup> beschriebenen desmotrop-isomeren Verbindungen Dianthron und Dianthranol.



umgelagert zu

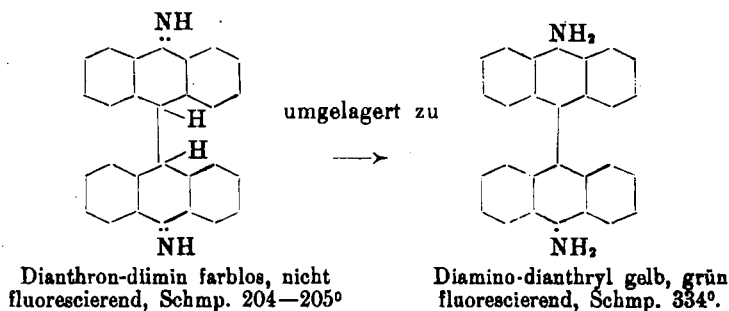


Dianthron gelbstichig, nicht fluorescierend

Dianthranol gelb, grün fluorescierend

<sup>1)</sup> B. 20, 2433 [1887].

<sup>2)</sup> M. 1909, 165.



Wir haben somit den ersten Fall einer neuen Art von Desmotropie vor uns, die wir als Amin-Imin-Desmotropie bezeichnen.

Die einfachsten Vertreter dieser Art von Desmotropie würden Verbindungen sein, welche die Gruppen  $\text{CH}_2\text{C}:\text{NH}$  (Imingruppe) bzw.  $\text{C}:\text{C}.\text{NH}_2$  enthielten.

Derartige desmotrope Verbindungen sind bis jetzt nicht aufgefunden worden, auch nicht bei Verbindungen vom Typus des Amino-crotonesters. Zwar existieren Amino-crotonester<sup>1)</sup> selbst wie auch Benzylamino-<sup>2)</sup> und Acetamino-crotonester<sup>3)</sup> in je zwei Formen, doch handelt es sich bei ersterem um Dimorphie, bei letzterem wahrscheinlich um Stereoisomerie (*cis-trans*-Isomerie).

#### Oxydation von *meso*-Anthramin mit Brom zum Dianthron-diimin.

*meso*-Anthramin wurde in Alkohol gelöst und in der Kälte mit alkoholischer Bromlösung versetzt, bis die Farbe nach Grün umschlug. Dann wurde durch einige Tropfen wäßriger schwefliger Säure das Brom entfernt und mit verdünnter wäßriger Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, mit Ammoniak gefällt und aus Toluol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 185°, nach nochmaligem Umkrystallisieren 204—205°, identisch mit dem nach Kaufler und Suchanek aus Anthramin und Amylnitrit erhaltenen Produkte vom Schmp. 204—205° (Kaufler 210°). Mischprobe 204—205°. Für präparative Zwecke ist die Oxydation mit Amylnitrit vorzuziehen.

#### Umlagerung des Dianthron-diimins in Diamino-dianthryl.

Dianthrondiimin läßt sich aus Toluol, Alkohol usw. unverändert umkrystallisieren. Beim Schmelzen färbt es sich dunkel; die Schmelze

<sup>1)</sup> Behrend, B. 32, 544 [1899].

<sup>2)</sup> Möhlau und Hornbostel, B. 27, 3376 [1894].

<sup>3)</sup> Benary, B. 42, 3912 [1909].

löst sich mit der für das Isomere charakteristischen Fluorescenz in Benzol. Beim Kochen in Eisessig färbt es sich braun; durch Wasser werden bräunlich grüne Flocken gefällt, die sich partiell in hochsiedendem Benzin mit leuchtend grüner Fluorescenz lösen.

5 g Dianthron-diimin werden mit ca 40 ccm 25-prozentigem methylalkoholischem Kali eine Stunde gekocht; schon beim Übergießen färbt es sich gelb und verwandelt sich bald völlig in ein einheitliches, gelbes, gut krystallisiertes Produkt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol goldgelbe Blättchen bildet, die bei 324° zusammensintern und bei 334° schmelzen. Es ist identisch mit dem von Gimbel beschriebenen Diamino-dianthryl.

0.1254 g Sbst.: 0.4010 g CO<sub>2</sub>, 0.0616 g H<sub>2</sub>O. — 0.1695 g Sbst.: 10.6 ccm N (15°, 720 mm). — 0.1071 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 712 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 87.50, H 5.21, N 7.29.

Gef. » 87.22, » 5.48, » 7.02, 6.98.

Die Substanz ist, wie Gimbel angibt, sehr schwer verbrennlich.

Das Gimbelsche Diamino-dianthryl schmilzt bei 309°, bildet goldgelbe glänzende Blättchen und löst sich mit intensiver gelbgrüner Fluorescenz in Benzol. Es bildet ein farbloses, durch Wasser hydrolysierbares Chlorhydrat und ein braunes Pikrat. Abgesehen von dem etwas höheren Schmelzpunkt, zeigt unser Produkt genau die gleichen Eigenschaften, vor allem die äußerst intensive grüne Fluorescenz. Es bildet mit konzentrierter Salzsäure ein farbloses Salz, das schon mit Wasser unter Gelbfärbung in seine Komponenten gespalten wird. Mit Pikrinsäure bildet es ein braunes Pikrat. Durch Chromsäure in Eisessig wird es, ebenso wie das Gimbelsche Produkt, zu Anthrachinon oxydiert.

Um festzustellen, ob der Körper sich wieder in Dianthron-diimin zurückverwandeln läßt, haben wir ihn mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure digeriert und nach 24 Stunden das Chlorhydrat mit Wasser zersetzt. Es hinterblieb nur gelbes, in verdünnter Salzsäure unlösliches Diamino-dianthryl; das isomere, in verdünnter Salzsäure lösliche Imin war nicht entstanden. Auch durch konzentrierte Schwefelsäure wurde keine Umwandlung erzielt.