

versuch sich nicht mehr ändert. Es handelt sich zum Teil um ätherische Öle, die schwer mit Wasserdampf flüchtig sind, und einen ausgesprochenen, an Menthol oder Thymol erinnernden Geruch besitzen. Sie sind noch nicht weiter untersucht worden. Die Natronlaugenlösung wurde zweimal mit Äther ausgeschüttelt, um die bei der Verseifung abgespaltenen Alkohole zu entfernen, auch durch Wasserdampf-Destillation kann man das schnell erreichen. Es handelt sich um Äthyl-, Phenylpropyl- und Zimtalkohol. Die Natronlauge wird dann stark mit Wasser verdünnt und erhitzt. Säuert man nun unter gutem Umrühren an, so fällt einmal Zimtsäure aus, die beim Erkalten massenhaft auskrystallisiert, zugleich aber steigt oben-auf ein zähes, braungelbes Harz. Dieses Harz besteht aus einem Gemisch von 3 oder 4 Substanzen, deren Trennung ebenfalls gelungen ist. Die ungefähren Schmelzpunkte dieser Körper liegen:

1. bei ca. 80° (kleine Mengen),
2. » 110° als Keton nicht zu verestern, bildet er ein bei ca. 210° schmelzendes Semicarbazon,
3. » 168° gibt leicht Acetyl- und Benzoylester,
4. hochschmelzend, resenartig.

Über diese Verbindungen soll in einer folgenden Abhandlung berichtet werden.

173. Alfred Schaarschmidt: Über Benzoylen-anthraniil und Bisanthranile, sowie Anthrachinon-azide.

(Experimentell bearb. mit Andree Constandachi und Max Thiele.)

[Technisch-chemisches Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

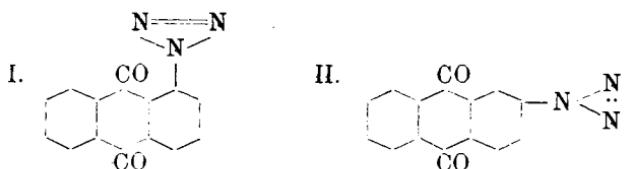
[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 20. Juni 1916.)

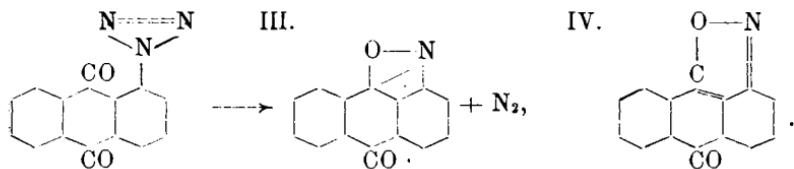
Versetzt man eine wäßrige Lösung eines Diazoniumsalzes der Anthrachinonreihe mit einer wäßrigen Lösung von Natriumazid, so tritt alsbald unter Entwicklung von Stickstoff die Bildung eines voluminösen Niederschlages ein, der als das entsprechende Anthrachinon-azid anzusprechen ist. Aus Anthrachinon-1-diazoniumsalz erhält man ein ganz schwach gelb gefärbtes Azid, während die entsprechende 2-Verbindung ungefärbt ist (vergl. Formeln I und II).

Diese beiden isomeren Azide nun sind recht unbeständige Verbindungen. Am Licht bräunen sie sich rasch. Wesentliche Unter-

schiede im Verhalten zeigen sie, wenn man ihre wässrige Suspension zum Sieden erhitzt.



Während hierbei das 2-Isomere unverändert bleibt, spaltet das Anthrachinon-1-azid (vergl. Formel I) Stickstoff ab und geht in einen intensiv gelben Körper über, der im Gegensatz zum Azid jetzt sehr beständig ist und sich aus organischen Lösungsmitteln leicht und in sehr schön krystallisierter Form rein erhalten läßt. Die Zersetzung dieses Anthrachinon-1-azides geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, so daß es besonderer Vorsicht bedarf, ein analysenreines Produkt zu isolieren. Nach der Analyse und dem sonstigen Verhalten des Endproduktes zu schließen, hat man es hier mit einem Anthranilo-Derivat des Anthrachinons zu tun, und die Reaktion verläuft demnach wie folgt:



Im Gegensatz zum 1-Anthrachinon-azid findet beim 2-Isomeren der Formel II keine Abspaltung von Stickstoff statt. Das Produkt ist beim Kochen mit Wasser beständig.

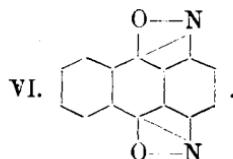
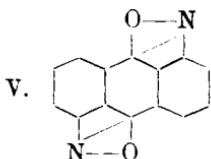
Beide Reaktionen, sowohl die Azidbildung als auch die innere Ringbildung beim Anthrachinon-1-azid verlaufen äußerst glatt und ohne jede Bildung von Nebenprodukten. Die Abspaltung der zwei Atome Stickstoff hat quantitativ verfolgt werden können, und es wurden mit der Theorie gut übereinstimmende Werte erhalten. Da die Darstellung der Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe sehr leicht durchführbar ist, so gestaltet sich die Darstellung größerer Mengen dieser neuen Körper äußerst einfach.

Diesem Anthranil kann man entweder die Formel III oder IV geben. Für die erstere Formulierung spricht die gelbe Farbe, es ist nämlich zu erwarten, daß eine Verbindung der Formel IV mit *ortho*-chinoider Gruppierung intensive Farbe besitzt.

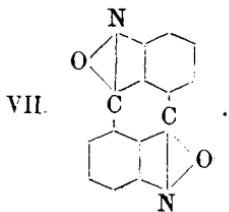
Die neuen Körper können auch als Derivate des gefärbten Hydroxylamino-anthrachinons aufgefaßt werden und zwar als Anhydride desselben. Die Farbe verschwindet also hier mit dem Übergang in

das Anhydrid, d. h. der Chinoncharakter des Anthrachinons ist in der neuen Verbindung verloren gegangen. Dies kommt durch die beträchtliche Aufhellung zum Ausdruck, die beim Übergang des roten Amino-1-anthrachinons in das gelbe Anthranil stattfindet. Der Körper ist nach Formel III ein in 3- und 4-Stellung benzoyleniertes Anthranil. Wir bezeichnen ihn daher als 3.4-Benzoylen-anthrani.

Ebenso glatt wie beim 1-Aminoanthrachinon verläuft die Reaktion bei den in Betracht kommenden Diamino-anthrachinonen. Man erhält aus dem 1.5-Anthrachinon-bis-diazoniumsalz in wäßriger Lösung beim Versetzen mit einer Lösung von 2 Molekülen Natriumazid unter Stickstoffentwicklung einen gelben Niederschlag von 1.5-Anthrachinondiazid. Dieser letztere wandelt sich beim Kochen der Suspension unter Abspaltung von Stickstoff in das braungefärbte 1.5-Dianthrani-derivat um (Formel V). In entsprechender Weise erhält man aus dem 1.4-Diaminoanthrachinon das rote Diazidoanthrachinon und daraus durch Verkochen mit Wasser das gleichfalls rot gefärbte 1.4-Dianthranilderivat (Formel VI).



Beide Körper sind Bisanthranile. Das letztere von der Formel VI enthält die beiden Anthranilringe am gleichen Phenylrest gebunden, es ist ein 3.3'-Phenylenderivat des noch unbekannten Grundkörpers; wir möchten dem Körper den Namen Isobisanthrani geben. Das Bisanthranil selbst ist das aus dem 1.5-Anthrachinondiazid erhältliche Produkt der Formel V; diese Ableitung wird noch augenfälliger, wenn man die Formel wie folgt schreibt:



Alle diese Anthranilabkömmlinge, sowohl die mit einem als auch die mit zwei Anthranilringen sind bedeutend heller gefärbt als die entsprechenden Aminoanthrachinone. Die stärkste Aufhellung erleidet das 1.4-Diamino-anthrachinon bei der Umwandlung in Isobisanthrani. 1-Amino-anthrachinon und 1.5-Diamino-antra-

chinon sind rot bzw. braunrot gefärbt und die entsprechenden Anthranile gelb bzw. braun, währenddem das violettblaue 1.4-Diamino-anthrachinon ein rot gefärbtes Dianthraniolderivat liefert.

Die neuen Anthranile bilden mit konzentrierter Schwefelsäure gelbe Lösungen, und zwar löst sich das 3.4-Benzoylen-anthranyl ohne Fluoreszenz, während die Bisanthranile, das 3.3'-Bisanthranyl sowohl als auch das Derivat der Formel VI, sehr stark gelbgrün fluoreszierende Lösungen bilden.

Allen diesen Anthranilen gemeinsam ist eine große Krystallisationsfähigkeit. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie isomer mit den von Freund und Achenbach dargestellten Anthrachinon-isoxazolen¹⁾. Sie stellen die einfachsten stickstoffhaltigen Anthrachinon-abkömmlinge vor, in denen die Elemente des Anthrachinons als solche noch vorhanden sind. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf höhere Temperatur werden sie zersetzt unter Bildung von Oxy-amino-anthrachinonen. Dieselbe Zersetzung und zwar unter Stickstoffentwicklung erleiden die Azidoanthrachinone schon bei niederen Temperaturen in konzentrierter Schwefelsäure.

Ferner ist es uns auch gelungen, die Anthranil- und Azidoderivate aus den Perbromiden der Anthrachinon-diazoniumsalze mit Ammoniak darzustellen. Über diese Versuche soll später berichtet werden.

Experimentelles.

(Bearbeitet mit Andree Constandachi und Max Thiele.)

I. 1-Azido-anthrachinon und 3.4-Benzoylen-anthranyl. (Formel III)

55 g technisches 1-Amino-anthrachinon werden in üblicher Weise in konzentrierter Schwefelsäure mit feinst gepulvertem, trocknem Natriumnitrit diazotiert. Nach Aufgießen der Reaktionsmasse auf Eis wird das abgeschiedene saure Anthrachinon-1-diazoniumsulfat abgesaugt und einmal mit Eiswasser gewaschen. Nach Lösen in der reichenden Menge Wasser (ca. 2 l) wird durch ein Faltenfilter filtriert und zum Filtrate unter Rühren eine wäßrige Lösung von 17 g Natriumazid (1 Mol.) gegeben. Es entsteht sofort unter starker Stickstoffentwicklung ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag von Anthrachinon-1-azid. Zur Überführung des letzteren in das Anthranil wird nunmehr die Suspension ca. $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Dabei findet unter Gelbfärbung nochmals Stickstoffabspaltung statt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 45 g eines gelben Pulvers von 3.4-Ben-

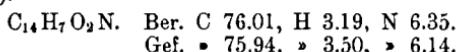
¹⁾ B. 43, 3251 [1910].

zoyle-anthraniil, welches bereits sehr rein ist. Durch Krystallisieren aus Eisessig, in dem sich der Körper in der Siedehitze etwa im Verhältnis von 1:40 löst, werden schöne gelbe Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt noch über 300° liegt. Auch aus anderen Lösungsmitteln krystallisiert der Körper sehr schön. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist gelb und zeigt keine Fluorescenz.

Man kann auch die Diazotierungslösung in soviel Eis und Wasser gießen, daß die Diazoniumverbindung völlig in Lösung geht, und direkt das Filtrat dieser Lösung mit der Natriumazidlösung versetzen.

Beim Erhitzen der erhaltenen Emulsion erhält man auch hierbei, und zwar in praktisch quantitativer Ausbeute das Anthranilderivat.

0.1805 g Sbst.: 0.5026 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1561 g Sbst.: 8.6 ccm N (24°, 751 mm).

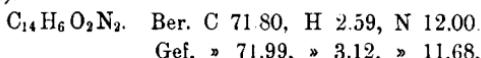


Wir haben durch geeignete Versuche die Abspaltung der beiden Atome Stickstoff bei der Bildung des 3.4-Benzoylen-anthraniils volumetrisch verfolgt und mit der Theorie gut übereinstimmende Werte erhalten.

2. Bisanthranil aus 1.5-Diazido-anthrachinon (vergl. Formel V und VII).

1.5-Diamino-anthrachinon wird in konzentrierter Schwefelsäure mit fein pulverisiertem Natriumnitrit bei ca. 30° diazotiert. Das Diazosulfat scheidet sich nach dem Aufgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis als schwach gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag ab und wird abgesaugt und einmal mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Lösen des feuchten Breies von Diazoniumsulfat in der gerade reichen- den Menge Wasser wurde von geringen Mengen Verunreinigungen abfiltriert, und das Filtrat mit einer wäßrigen Lösung von 2 Molekülen Natriumazid versetzt. Es fällt sofort unter starker Stickstoffentwick- lung das gelb gefärbte 1.5-Diazido-anthrachinon aus. Beim Kochen der Suspension verwandelt sich das letztere unter Stickstoffentwick- lung in das braune Bisanthranil, welches abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Das Produkt wird aus Xylol in Form prachtvoller, stark glänzender, stahlblauer Nadeln erhalten, die beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver liefern. Es löst sich zum Unterschied vom 3.4-Benzoylen-anthraniil in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die intensiv gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Das Bisanthranil schmilzt noch nicht bei 300°.

0.1276 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 763 mm).



3. Isobisanthranil aus 1.4-Diazido-anthrachinon (Formel VI).

Zu 1 Molekül einer Lösung von Anthrachinon-1.4-bis-diazoniumsulfat, welches ganz ähnlich wie die 1.5-Verbindung dargestellt wird, gibt man die wäßrige Lösung von 2 Molekülen Natriumazid. Es fällt sofort unter Stickstoffentwicklung das rote Diazidoanthrachinon aus, dessen Farbe sich beim darauffolgenden Kochen nur wenig vertieft. Das entstandene braunrot gefärbte Isobisanthranil ist in organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Aus viel siedendem Eisessig erhält man ein rotbraunes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt über 300°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ebenso wie die des Bisanthranils intensiv gelbgrüne Fluorescenz.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Darstellung der andern Mono- und Bisanthranilderivate.

4. 5-Chlor- und 7-Brom-3.4-benzoylen-anthraniL

Sehr leicht lassen sich 1-Amino-4-chlor-anthrachinon und 1-Amino-2-brom-anthrachinon in die entsprechenden Anthranilderivate überführen. Man verfährt in analoger Weise, wie bei der Darstellung des 3.4-Benzoylen-anthraniLs unter 1. angegeben ist. Das aus 1-Amino-4-chlor-anthrachinon erhaltene Anthranil schmilzt bei 212°, das aus dem 1-Amino-2-brom-anthrachinon dargestellte bei 242°. Beide Verbindungen sind rein gelb gefärbt und krystallisieren sehr schön in Nadeln.

5. Anthrachinon-2-azid.

Anthrachinon-2-diazoniumsulfat wird in Wasser gelöst und dazu die einem Molekül entsprechende Menge einer wäßrigen Lösung von Natriumazid gebracht. Es fällt sofort ein dicker weißer Niederschlag, wobei Stickstoffentwicklung auftritt. Die Mischung wurde ca. 3 Stdn. stehen gelassen und dann zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit heißem Wasser wurde auf dem Wasserbade getrocknet. Das Anthrachinon-2-azid bildet ein farbloses Pulver. Es färbt sich beim Stehen am Licht rasch gelbbraun. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure findet schon beim schwachen Erwärmen Stickstoffentwicklung statt, wobei ebenfalls Oxyaminoanthrachinon gebildet wird. Beim Krystallisieren aus Eisessig erhält man gelbliche Nadelchen vom Schmp. 160°.

0.1700 g Sbst.: 24.0 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{14}H_7O_2N_3$. Ber. N 16.59. Gef. N 16.52.

Die Untersuchung der Azido-anthrachinone und Anthranile sowie die Versuche zu ihrer Darstellung auf anderm Wege werden fortgesetzt.