

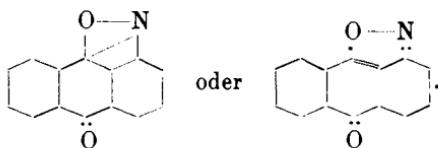
223. L. Gattermann und R. Ebert: Über Azido- sowie stereoisomere Azo- und Hydrazoderivate des Anthrachinons.

[Chem. Universitäts-Laboratorium, naturw. Abt., zu Freiburg i. Br.]

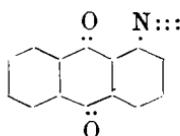
(Eingegangen am 15. August 1916.)

Die von A. Schaarschmidt im letzten Heft dieser Berichte (11/12) auf S. 1632 veröffentlichte vorläufige Mitteilung »Über Benzoylen-anthraniil und Bisanthranile, sowie Anthrachinon-azide« veranlaßt uns, schon heute kurz über ähnliche Versuche zu berichten, wenngleich diese noch nicht abgeschlossen sind, und unsere theoretischen Erörterungen deshalb nur unter allem Vorbehalt ausgesprochen werden sollen.

Läßt man das Sulfat des 1-Diazoanthrachinons auf Hydroxylamin einwirken, so erhält man das bereits von L. Wacker¹⁾ beschriebene, aber nicht rein erhaltene und deshalb nicht analysierte 1-Anthrachinonazo-hydroxylamid: $C_{14}H_7O_2.N=N.N<^H\text{OH}$. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid verliert dies 1 Mol. Wasser, wobei das von Schaarschmidt aus Diazoanthrachinon und Natriumazid erhaltene 1-Anthrachinonazid entsteht: $C_{14}H_7O_2.N=\overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{=}}$. Erhitzt man dieses, so verliert es 1 Mol. Stickstoff und liefert den von Schaarschmidt als Benzoylen-anthraniil bezeichneten Stoff:



Wir hatten erwartet, hierbei das 1-Azoanthrachinon zu erhalten; die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben jedoch nur das halbe Molekulargewicht. Unter allem Vorbehalt möchten wir deshalb den Schaarschmidtschen Konstitutionsformeln eine dritte an die Seite stellen, nämlich die eines »Semiazooanthrachinons«:



mit »einwertigem« Stickstoff! Bindende Beweise hierfür vermögen wir heute nicht zu erbringen; ob dies überhaupt je möglich sein wird, ist uns zweifelhaft. Gegen unsere Annahme spricht scheinbar die

¹⁾ B. 35, 3923 [1902].

relative Beständigkeit des »Semiazo« im Vergleich mit den Derivaten des dreiwertigen Kohlenstoffs oder des zwei- und vierwertigen Stickstoffs. Man muß jedoch unseres Erachtens unterscheiden, ob eine ungerade oder gerade Zahl von Valenzen eines Elementes nicht abgesättigt ist und verweisen für den letzten Fall nur auf die relativ schwere Additionsfähigkeit des Kohlenoxyds. Erhitzt man das »Semiazo« in geeigneter Weise, so polymerisiert es sich zu einem viel schwerer löslichen Stoff, der seinem ganzen Verhalten nach nur das wahre Azoanthrachinon sein kann. Das Reaktionsprodukt läßt sich in zwei Stoffe zerlegen, einen gelben und einen roten, die als die beiden stereoisomeren Azoanthrachinone aufzufassen sind. Ersteres löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, letzteres mit moosgrüner Farbe, die nach längerem Stehen in gelb übergeht. (Umlagerung?)

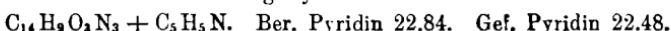
Die gelbe Form entsteht auch, wenn man in Anlehnung an ein Höchster Patent Chlor bei Gegenwart von Alkali auf 1-Aminoanthrachinon einwirken läßt. Auch die Anthranilformel läßt diese Polymerisation als möglich erscheinen. Gegen diese Formel spricht jedoch, daß es uns bislang trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, aus dem von Rob. E. Schmidt und dem einen von uns (G.) entdeckten¹⁾ 1-Anthrachinon-hydroxylamin durch Wasserabspaltung das Anthranil zu erhalten. Reduziert man die beiden stereoisomeren Azoanthrachinone, so bilden sich »zwei« verschiedene Hydrazoanthrachinone, von denen sich das eine (aus gelbem Azo) in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, das andere (aus rotem Azo) mit blauer Farbe löst. Demnach würde hier bei einfacher *N,N*-Bindung ein Fall von Stereoisomerie bei dreiwertigem Stickstoff vorliegen.

Experimentelles.

1-Anthrachinonazo-hydroxylamid.

Man versetzt bei Zimmertemperatur eine wäßrige Lösung von salzaurem Hydroxylamin (1 Mol) mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von reinem 1-Anthrachinondiazosulfat (1 Mol). Nach halbtägigem Stehen hellrote Nadeln, die sich in Alkalien blau lösen. Aus den üblichen Lösungsmitteln nicht krystallisierbar. Aus Pyridin große, rote Blätter (Doppelverbindung mit 1 Mol Pyridin oder unbeständiges Salz).

0.5116 g der aus Pyridin umkrystallisierten, mit Wasser ausgewaschenen und 5 Stunden an der Luft getrockneten Substanz verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0.115 g Pyridin.



¹⁾ B. 29, 2943 [1896].

Analyse der pyridinfreien Substanz:

0.1126 g Sbst.: 0.2608 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1608 g Sbst.: 21.9 ccm N (10°, 737 mm).

C₁₄H₉O₃N₃. Ber. C 62.9, H 3.4, N 15.7.
Gef. » 63.17, » 3.51, » 15.73.

1-Anthrachinon-azid.

Man löst 15 g des Diazohydroxylamins unter Erwärmen in 200 ccm Pyridin, kühlt schnell ab und versetzt mit 25 ccm Essigsäureanhydrid, wobei die anfangs tiefrote Lösung sich hellgelb färbt. Man gießt dann in viel Wasser, filtriert ab und krystallisiert vorsichtig aus Methylalkohol um, wobei hellgelbe Nadeln erhalten werden.

0.127 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — 0.1485 g Sbst.: 22.1 ccm N (16°, 735 mm). (Die Luft muß aus der Verbrennungsröhre mit kalter CO₂ verdrängt werden.)

C₁₄H₇O₂N₂. Ber. C 67.5, H 2.8, N 16.8.
Gef. » 67.49, » 3.1, » 16.69.

1-Semi-azoanthrachinon.

Man erhitzt 4 g umkrystallisiertes Azid mit 150 ccm Xylool zum Sieden, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten rötllichgelbe Nadeln der Semiazoverbindung.

0.1136 g Sbst.: 0.3177 g CO₂, 0.034 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 8.3 ccm N (14°, 735 mm).

C₁₄H₇O₂N. Ber. C 76.0, H 3.2, N 6.3.
Gef. » 76.27, » 3.35, » 6.44.

0.2824 g Sbst.: 10 g Naphthalin. Depression: 0.93°. — 0.2137 g Sbst.: 21.9 ccm Benzol. Siedepunktserhöhung: 0.128°.

C₁₄H₇O₂N. Ber. Mol.-Gew. 221. Gef. Mol.-Gew. 209.5, 243.

1-Azo-anthrachinon.

Die Umwandlung des Semiazoanthrachinons in das wahre Azoanthrachinon erfolgt durch Erhitzen im trocknen Zustande, was unter den verschiedensten Bedingungen der Temperatur und Zeit gelingt, und wobei die hellen Krystalle sich dunkel färben. Eine in Betracht kommende Veränderung des Gewichtes findet hierbei nicht statt. Nach 9-stündigem Erhitzen der nur lufttrocknen Substanz auf 150° belief sich die Gewichtsabnahme auf rund 1/4 %, was einem Verlust von 1/2 Atom Wasserstoff entsprechen würde. Schneller erfolgt die Umwandlung, wenn man im Laufe einer Viertelstunde von Zimmertemperatur auf 200° erhitzt, dann nochmals pulverisiert und endlich noch 10 Minuten

von 170° auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zunächst mit Benzol ausgezogen und dann aus Nitrobenzol umkristallisiert. Hierbei scheiden sich rd. 50 % des gelben Azoanthrachinons ab. Versetzt man die Mutterlauge mit viel Äther, so erhält man weitere 20 % des roten Isomeren. An der Untersuchung der fehlenden 30 % haben uns die Kriegsverhältnisse gehindert.

Gelbes Azo: 0.1244 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.1122 g Sbst.: 6.9 ccm N (24°, 741 mm).

C₂₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 76.0, H 3.2, N 6.3.
Gef. » 76.32, » 3.36, » 6.68.

Rotes Azo: 0.1241 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.0376 g H₂O.
C₂₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 76.0, H 3.2.
Gef. » 75.91, » 3.39.

1-Hydrazo-anthrachinon.

Reduziert man die beiden Azoanthrachinone (mit Hydrosulfit oder besser mit Phenylhydrazin), so erhält man zwei verschiedene Hydrazoanthrachinone, die sich, wie in der Einleitung erwähnt, vor allem durch ihre Lösungsfarbe in Schwefelsäure unterscheiden. Schmelzpunkte versagen bei diesen hochmolekularen Anthrachinon-derivaten.

Wir schließen diese vorläufigen Mitteilungen mit dem nochmaligen Hinweise darauf, daß insbesondere unsere theoretischen Betrachtungen unter allem Vorbehalt aufzufassen sind. Nur die Kriegsverhältnisse haben uns gegen unsere Neigung gezwungen, schon jetzt unsere noch nicht abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen.

224. S. Gabriel: Zur Kenntnis des Isopropylamins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. August 1916.)

Eine große Zahl von Abkömmlingen des Normalpropylamins, CH₃.CH₂.CH₂.NH₂, welche in der Propylgruppe Hydroxyl, Sulfhydrat oder Halogen enthalten, ist im Laufe der Zeit bekannt geworden.

Unbekannt sind dagegen die entsprechenden Derivate des Isopropylamins.

Im Folgenden wird ein Verfahren zur Gewinnung des Oxyisopropylamins, HO.CH₂.CH(NH₂).CH₃, beschrieben, welches sich an