

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Mitgeteilt von Otto Fischer.

I. Zur Kenntniss des β -Methylanthracens und der β -Anthrachinoncarbonsäure.

Mitbearbeitet von Kurt Reinkober.

Das seit 1874 durch die Arbeiten von O. Fischer¹⁾ und J. Weiler²⁾ bekannt gewordene β -Methylanthracen hat seitdem zwar eine intensive Bearbeitung von verschiedener Seite gefunden, jedoch sind noch manche Reaktionen des Körpers wenig genau studiert, so daß wir das Verhalten desselben gegen Halogene, sowie Reduktions- und Oxydationsmittel nochmals aufgenommen haben, zumal in dieser Beziehung sich das β -Methylanthracen von seiner Stammsubstanz — dem Anthracen — vielfach unterscheidet.

Einwirkung von Chlor auf β -Methylanthracen. Bekanntlich wirkt Chlor auf Anthracen je nach dem angewandten Lösungsmittel (Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol sehr verschieden.³⁾ Es bilden sich dabei Anthracendichlorid, Anthracentetrachlorid und Anthracenhexachlorid. Beim β -Methylanthracen wurden von uns folgende Resultate erhalten:

β -Methylanthracen (5 g) wurde in 500 g Schwefelkohlenstoff (4 Tage lang über Chlorcalcium getrocknet) und nun kalt bis zur Sättigung gut getrocknetes Chlor eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde die zurückbleibende Krystallmasse mit kochendem Wasser behandelt, um das entstandene Schwefelchlorid zu entfernen. Der Rückstand, der sich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löste, wurde aus 70 procent. Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, wobei schwachgelbe Prismen vom Schmp. 191° gewonnen

¹⁾ Ber. 7, 1195 (1874).

²⁾ Ber. 7, 1185 (1874).

³⁾ Ber. 10, 378 (1877); 13, 1584 (1880); 19, 1107 (1886).

50 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylanthracens.

wurden. Obschon die Krystalle auch unter dem Mikroskop durchaus einheitlich erschienen, sind sie doch ein Gemisch, und zwar von Penta- und Hexachlormethylanthracen.

0,2022 g gaben 0,4153 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_7Cl_6$:	$C_{15}H_8Cl_6$:	Gefunden:
Cl 48,64	53,32	50,81 %.

β -Methylanthracen wurde in trockenem Chloroform gelöst und in diese Lösung so lange trockenes Chlor eingeleitet, bis neben dem in großen Mengen entstehenden Chlorwasserstoff deutlicher Chlorgeruch wahrnehmbar war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb eine nahezu weiße, in Alkohol, Äther, Ligroin ziemlich schwer, in Benzol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Krystallmasse zurück, die aus Eisessig in sehr schönen weißen Nadeln krystallisierte und unscharf gegen 193° schmolz. Die Lösungen haben blaue Fluoreszenz. Die Substanz ist aber noch nicht ganz einheitlich, wenn sie auch nach der Chlorbestimmung größtenteils aus Hexachlor- β -methylanthracen besteht.

0,1781 g gaben 0,3741 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_8Cl_6$:	Gefunden:
Cl 53,32	51,96 %.

β -Methylanthracen wurde in nur 20—30 Teilen Schwefelkohlenstoff gelöst und nun so lange trockenes Chlor eingeleitet, bis kein Chlorwasserstoff, sondern nur noch reines Chlor entwich. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine fast weiße Krystallmasse zurück, die aus Eisessig in weißen Nadeln vom Schmp. 220° gewonnen wurde.

Die Nadeln gaben 65,14% Chlor. Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen $C_{15}H_5Cl_9$ (63,58% Cl) und $C_{15}H_2Cl_{10}$ (66,11% Cl).

Endlich wurde β -Methylanthracen, in Benzol suspendiert, so lange mit Chlor behandelt, bis klare Lösung eingetreten war. Die nach dem Abdampfen des Benzols zurückbleibende weiße Krystallmasse war in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Analyse des aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisierten Produkts gab 24,5% Cl — Zahlen, die in der Mitte zwischen Mono- und Dichlormethylanthracen liegen.

In keinem Falle wurden durchaus einheitliche Produkte bei der Chlorierung erhalten. Möglicherweise gelingt dies beim Chlorieren mit Katalysatoren, worüber später berichtet werden soll.

Bessere Resultate gewannen wir beim Bromieren. Nach O. Fischer (a. a. O.) sowie nach C. Liebermann¹⁾ gelingt es leicht, Mesodibrom- β -methylanthracen vom Schmp. 141° zu erhalten. Löst man dieses Produkt direkt in Brom auf, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Nach dem freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Broms blieb eine braune, kautschukartige Masse zurück, die zur Entfernung des anhaftenden Broms mit Natriumthiosulfat behandelt wurde; hierdurch wurde die Substanz hellgelb und fest. Aus Toluol wurde die Substanz nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisieren, wobei weißgelbe Prismen vom Zersetzungspunkte 300° erhalten wurden, von einheitlicher Zusammensetzung befunden. Die Substanz ist Pentabrom- β -methylanthracen.

0,1941 g gaben 0,3078 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_7Br_5$:

Br 68,14

Gefunden:

68,4 %.

Von den Eigenschaften des Mesobibrommethylanthracens ist noch zu erwähnen, daß es beim energischen Oxydieren mit Eisessig und überschüssiger konzentrierter Chromsäurelösung allmählich in β -Anthrachinoncarbonsäure vom Schmp. 284° übergeht, sowie daß das Bibromprodukt gegen Reduktionsmittel sehr beständig ist; so wurde z. B. nach zweistündigem Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in die kochende Eisessiglösung des Bibromids die unveränderte Substanz vom Schmp. 141° zurückgewonnen.

Reduktion des β -Methylanthracens. Nachdem ein Versuch, das β -Methylanthracen durch stundenlanges Einleiten von Jodwasserstoff in die kochende Eisessiglösung zu reduzieren, nur unverändertes Ausgangsmaterial zeitigte, wurde die Reduktion nach E. Bamberger vorgenommen. Die Substanz wurde in bekannter Weise in siedendem Amylalkohol mit überschüssigem Natrium behandelt, der Amylalkohol abgeblasen, wobei sich auch einige weiße Krystalle im Kühler abschieden. Im Kolben

¹⁾ Ann. Chem. 212, 35.

blieb ein krystallinischer Rückstand, der sich in den Lösungsmitteln meist leicht löste. Aus 70 procent. Alkohol gelang es, den Körper in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 51° zu erhalten. Er ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; denn die im Kühler abgeschiedenen Krystalle waren vom selben Schmelzpunkt. Das so gewonnene Produkt ist Mesodihydro- β -methylanthracen, das sich übrigens an Licht und Luft nach längerem Stehen bräunt.

0,1552 g gaben 0,5257 g CO_2 und 0,1022 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$:

C	92,78
H	7,22

Gefunden:

92,4	%
7,35	„

Verhalten des β -Methylanthracens gegen Salpetersäure.

O. Fischer hat durch eine eigentümliche Reaktion — nämlich durch Behandeln des β -Methylanthracens in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure — zuerst vor 41 Jahren β -Methylanthrachinon gewonnen (a. a. O). Mit Chromsäure als Oxydationsmittel wurde damals kein so günstiges Resultat erzielt, da neben dem β -Methylanthrachinon und unverändertem β -Methylanthracen die β -Anthrachinoncarbonsäure entstand. Jedoch kann man, wie später gefunden wurde, durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig eine gute Ausbeute an β -Methylanthrachinon erhalten. Da der günstige Erfolg der Oxydation mit alkoholischer Salpetersäure offenbar auf der intermediären Bildung von Äthylnitrat beruht, so haben wir nun auch einige Versuche mit wässriger Salpetersäure angestellt. Dabei zeigte sich die große Widerstandsfähigkeit des β -Methylanthracens gegen konzentrierte Salpetersäure. Man mußte z. B. 1 Teil mit 2 Teilen Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. 6 Stunden lang am Rückflußkühler kochen, um eine befriedigende Ausbeute an β -Methylanthrachinon zu erhalten, während hierbei so gut wie keine Carbonsäure und auch kein Nitroprodukt entstand. Das Rohprodukt gab schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den richtigen Schmelzpunkt des β -Methylanthrachinons (175° — 176°). Dagegen gelingt es, das β -Methylanthracen mit starker Salpetersäure unter Druck direkt in β -Anthrachinoncarbonsäure zu verwandeln, wenn auch keineswegs leicht. So wurde z. B. β -Methylanthracen mit 3 Teilen Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) und 2 Teilen Wasser

im Bombenrohr 8—10 Stunden lang auf 170° erhitzt, um eine einigermaßen vollständige Umsetzung zu erzielen. Dabei war die β -Anthrachinoncarbonsäure mit einem roten Körper verunreinigt, der durch Umkrystallisieren der Rohsäure aus Eisessig, dem etwas Acetanhydrid zugesetzt war, entfernt werden konnte.

β -Anthrachinoncarbonsäure. Bei obigen Darstellungen waren wir in den Besitz von dieser Säure gekommen, die man bekanntlich bequemer nach dem Verfahren von C. Liebermann¹⁾ aus β -Methylantrachinon, das jetzt leicht aus p-Toluybenzoesäure gewonnen wird, erhalten kann. Bei der Bearbeitung der β -Anthrachinoncarbonsäure wurden noch einige neue Beobachtungen gemacht, die hier mitgeteilt sind.

Zunächst fanden wir, daß diese Säure ein schwerlösliches Ammoniumsalz bildet, daß sich beim Erkalten der heißen Lösung der β -Anthrachinoncarbonsäure in verdünntem Ammoniak in weißen Nadeln abscheidet. Dies Salz ist jedoch im trockenen Zustande unbeständig und geht beim Erwärmen auf 100° — 110° rasch unter Ammoniakverlust in die freie Säure über. Auch das β -anthrachinoncarbonsaure Natrium ist verhältnismäßig in kaltem Wasser schwer löslich, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge. Es wurde beim Erkalten der heißen Lösung in schönen, weißen Prismen erhalten von der Zusammensetzung $C_{16}H_7O_4Na + 1 \text{ aq.}$

0,2784 g (lufttrocken) verloren bei 120° 0,0186 g H_2O .

Berechnet: 6,2 %.

Gefunden: 6,6 %.

Das schwer lösliche Baryumsalz, aus der heißen Lösung der Carbonsäure in Ammoniak mit Chlorbaryum als weißer, krystallinischer Niederschlag gefällt, hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{14}O_8Ba + 3 \text{ aq.}$

0,2358 g (lufttrocken) verloren bei 120° 0,0208 g $H_2O = 8,8\%$ H_2O .

0,2014 g (bei 120° getrocknet) gaben 0,0720 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{14}O_8Ba$:

Gefunden:

Ba 21,4

21,04 %.

β -Anthrachinoncarbonsaures Pyridin. Die Carbonsäure wurde in überschüssigem Pyridin durch Kochen gelöst, beim Erkalten scheiden sich weiße, flache Prismen ab, die mit

¹⁾ Ber. 17, 888 (1884).

54 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

Äther gewaschen wurden. Nach fünftägigem Stehen im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure war kein Pyridingeruch mehr nachzuweisen, jedoch trat dieser sofort beim Erhitzen der Substanz bei ca. 100° auf, so daß die Substanz schließlich alles Pyridin verliert.

0,1406 g (exsiccator trocken) gaben 5,45 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{13}NO_4$:

N 4,23

Gefunden:

4,40 %.

β -Anthrachinoncarbonsaures Chinolin. Dieses Salz wurde genau so dargestellt wie das entsprechende Pyridinsalz. Es bildet weiße Nadeln, die mit Äther gewaschen wurden.

0,1482 g gaben 5,2 ccm N bei 19° und 743 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{15}NO_4$:

N 3,68

Gefunden:

3,95 %.

II. Über das Verhalten der p-Dimethylamino-orthobenzoylbenzoesäure und verwandter Substanzen gegen salpetrige Säure.

Mitbearbeitet von Hans Loewe.

Während die p-Nitrosobasen seit Entdeckung des Nitrosodimethylanilins bekanntlich eine außerordentlich umfassende Bearbeitung im Laboratorium und in der Fabrik gefunden haben, ist ein gleiches für entsprechende Orthonitrosobasen bisher nicht der Fall. Dies liegt an der schwierigen Zugänglichkeit der Orthonitrosoverbindungen.

Auf der Suche nach solchen bequemer zugänglichen o-Nitrosobasen wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Arbeiten von H. Limpricht¹⁾ gelenkt. Darin werden verschiedene Nitrosoverbindungen erwähnt, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinphthaloylsäure (p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure) ferner auf deren Reduktionsprodukt p'-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure (von Limpricht Dimethylanilinhydrophthaloylsäure genannt), sowie auf Dimethylanilinphthalid entstehen sollen. Da die Kondensation des Phtalsäureanhydrids mit Dimethylanilin in der Parastellung zum Stickstoff verläuft, hätten diese Nitrosoverbindungen daher Orthonitrosokörper sein können. Deshalb wurden die Arbeiten von H. Limpricht

¹⁾ Ann. Chem. 300, 228 (1898).