

Das Wasserstoffhyperoxyd ist hiernach die Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit 2 Atomen Wasserstoff. Es ist, wenn man es in Analogie mit anderen durch Reduktion, d. h. Wasserstoffaufnahme entstandenen Körpern so nennen will, reducirter Sauerstoff und verhält sich zum gewöhnlichen, gasförmigen Sauerstoff, wie etwa Indigoweiss zu Indigoblau.

Breslau, Januar 1882.

49. H. Roemer: Ueber Anthracylamin.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die Anzahl der bekannten Anthracenderivate ist gegenwärtig schon eine recht erhebliche, aber immer noch fehlen unter denselben zwei einfache, aber deshalb nicht weniger wichtige, nämlich die Nitro- und Amidoverbindung dieses Kohlenwasserstoffs. Allerdings sind beide schon einmal beschrieben worden, aber wie sich später herausstellte, irrthümlicherweise.

Bolley und Tuchschiidt¹⁾ wollen ein Mononitroanthracen durch Nitriren von Anthracen in alkoholischer Lösung erhalten haben; E. Schmidt²⁾ aber, der sich längere Zeit mit diesem so gewonnenen Körper beschäftigte, wies nach, dass ihm nicht die Formel $C_{14}H_9NO_2$, sondern $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2 \cdot C_{18}H_{12}$ zukommt, dass er also kein Nitroanthracen, sondern eine Doppelverbindung von Dinitroanthrachinon und Chrysen ist. Ferner giebt Phipson³⁾ an, ein Mononitroanthracen durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen erhalten zu haben. E. Schmidt⁴⁾ wies aber nach, dass sich auf diese Weise nur Anthrachinon und Dinitroanthrachinon bildet. Phipson hat dann sein vermeintliches Nitroanthracen mit Zink und Salzsäure reducirt, und das entstandene Produkt als Amidoanthracen resp. Anthracenamin beschrieben⁵⁾. Die Bildung einer solchen Verbindung aus einem Gemisch von Anthrachinon und Dinitroanthrachinon, nur durch Reduktion mit Zink und Salzsäure, ist aber zum mindesten sehr unwahrscheinlich, und überdies hat E. Schmidt durch direkte Versuche⁶⁾ noch nachgewiesen, dass der nach der Methode von Phipson erhaltene Körper bei der Analyse keineswegs Zahlen liefert, die auch nur annähernd

¹⁾ Diese Berichte III, 812; IV, 61.

²⁾ Diese Berichte V, 931, 932; VI, 495—498; VII, 201.

³⁾ Diese Berichte VI, 267. Compt. rend. 1873, Sitzung vom 3. März.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 202.

⁵⁾ Diese Berichte VI, 267.

⁶⁾ Diese Berichte VII, 202.

auf die Formel $C_{14}H_9NH_2$ stimmen. Kurzum die Nitro- und Amido-Verbindung des Anthracens sind bis jetzt noch nicht bekannt.

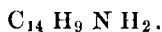
Ich habe schon früher Versuche angestellt, das Anthracen zu nitriren, allein ohne den gewünschten Erfolg. Jetzt habe ich, in Anschluss an meine Arbeiten über Reduktion des Nitroalizarins, sowie des Alizarins selbst und gestützt auf die dabei gemachten Erfahrungen, versucht, das Amidoanthracen, das Anilin der Anthracenreihe, darzustellen.

Ich ging zuerst dabei von dem Nitroanthrachinon von Claus¹⁾ aus, fand aber, dass bei der Reduktion dieser Verbindung mittelst Zinkstaub und Ammoniak Stickstoff eliminirt wird. Es bildet sich ein bei 80° schmelzender, in Nadeln krystallisirender Körper, der allem Anschein nach Dihydroanthranol ist; doch möchte ich genauere Angaben hierüber auf spätere Zeit verschieben.

Dann benutzte ich als Ausgangsmaterial das vor einigen Jahren von v. Perger²⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinon-monosulfosäure dargestellte Amidoanthrachinon. Behandelt man dasselbe mit Zinkstaub und Kalilauge oder Ammoniak, so erhält man einen in Säuren löslichen Körper, der sich aber leicht wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückführen lässt; ich werde denselben näher untersuchen. Wendet man dagegen Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1.7 und rothen Phosphor an, so geht die Reduktion weiter. Nach ungefähr einstündigem Kochen, wobei der Geruch des Anthracenbihydriirs ganz schwach auftritt, hatte sich eine rothbraune Krystallmasse gebildet. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht; es tritt vollständige Lösung ein und beim Erkalten scheiden sich weisse, glänzende Blättchen in grosser Menge aus. Sie stellen das salzsaure Salz einer Base dar, welches sich schon beim Waschen mit Wasser allmählich unter Gelbfärbung zersetzt, und aus welchem die freie Base durch Ammoniaklösung sofort in gelben Krystallen abgeschieden werden kann. Sie löst sich ziemlich schwer in Alkohol mit gelber Farbe und prachtvoller, grüner Fluorescenz; aus heissen, concentrirten Lösungen wird sie in gelben Blättchen erhalten, die einen besonders schönen Glanz besitzen, wenn die Substanz vor der Krystallisation sublimirt wurde, was nahezu ohne jede Verkohlung geschehen kann.

Der Schmelzpunkt liegt schon nach einmaliger Krystallisation constant bei 238°, er ändert sich auch nicht, wenn man den Körper noch einmal in das krystallisirte, salzsaure Salz überführt und aus diesem die Base wieder abscheidet.

Die Analyse zeigte, dass ein sauerstofffreier Körper vorlag von der Formel:



¹⁾ Diese Berichte XIV, 977.

²⁾ Diese Berichte XII, 1566.

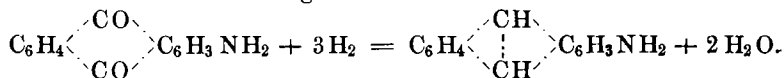
	Theorie	Gefunden
C	87.04	87.18 pCt.
H	5.69	6.08 »
N	7.27	7.42 »
	<hr/> 100.00 pCt.	

Diese Formel wurde noch bestätigt durch die Analyse des salzsauren Salzes. Eine Atomgewichtsbestimmung war hier leicht ausführbar, weil die Base in Wasser so gut wie unlöslich ist. Das Salz wurde mit verdünntem Ammoniak digerirt und die krystallisirt abgeschiedene Base gewogen. Im Filtrat wurde der Salmiak bestimmt.

Die Formel $C_{14}H_9NH_2 \cdot HCl$ erfordert:

	Theorie	Gefunden
$C_{14}H_9NH_2$	84.09	83.43 pCt.
HCl	15.91	16.26 »

Ich nenne dieses neue Amin »Anthracylamin«. Es ist entstanden nach der Gleichung:



Wie es die Formel voraussehen lässt, ist es auch vollständig unlöslich in Alkalien. Mit Zinkstaub und Alkali gekocht giebt es keine Rothfärbung, was die Abwesenheit von auch nur Spuren einer Anthrachinonverbindung beweist.

Das salzsaure Salz ist schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Es krystallisirt in weissen, irisirenden Blättchen, welche aber beim Trocknen einen Silberglanz annehmen. Die Lösung fluorescirt nicht.

Das schwefelsaure Salz ist schwerer löslich als das salzsaure und fällt auf Zusatz von Schwefelsäure zu verdünnten Lösungen des letzteren.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird eine Acetylverbindung in fast farblosen, glänzenden Krystallen erhalten. Die alkoholische Lösung derselben besitzt eine blaue Fluorescenz.

Bemerkenswerth ist vielleicht die Regelmässigkeit in der Erhöhung des Schmelzpunktes durch Eintritt der Amidogruppe in das Anthracen und das Anthrachinon.

Man hat:

Schmp. des Anthracens . . .	213°
Schmp. des Anthracylamins . .	238
Differenz +	25
Schmp. des Anthrachinons . . .	277°
Schmp. des Amidoanthrachinon	302
Differenz +	25.

In dem Waschwasser des ursprünglichen Reduktionsproduktes des Amidoanthrachinons, sowie in den Mutterlaugen des oben erwähnten

salzsauren Salzes desselben findet sich noch ein zweiter basischer Körper; er wird daraus durch Ammoniak ebenfalls in gelben Flocken abgeschieden, löst sich aber leicht in Alkohol ohne jede Fluorescenz und leicht in Säuren; aber auch von Alkalien wird er aufgenommen. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird er in Anthracylamin übergeführt. Dies Verhalten weist auf ein Zwischenprodukt zwischen dem Amidoanthrachinon und Anthracylamin; ich werde über dasselbe später berichten.

Lässt man übrigens die Reduktion des Amidoanthrachinons mittelst Jodwasserstoffsäure etwas länger, ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunde, andauern, so findet es sich in dem erhaltenen Produkt nicht vor, es hat sich dann nur das Anthracylamin gebildet, und zwar in vorzüglicher Ausbeute, die nahe an die theoretische heranreicht.

Ich behalte mir vor, das Anthracylamin näher zu untersuchen, ebenso wie die Verbindungen, die durch Einwirkung von salpetriger Säure, Salpetersäure, Jodmethyl u. s. w. daraus entstehen und zu deren Darstellung dieses neue Amin in mancher Richtung einladet.

Berlin, den 29. Januar 1882. Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

50. C. Liebermann und A. Bollert: Ueber Anthramin.

Nach mehrfachen Anläufen ist es uns geglückt, eine der wenigen noch ausstehenden wichtigeren Grundformen der Anthracenreihe, das Amid des Anthracens¹⁾, zu gewinnen.

Wir haben uns zur Erreichung unseres Zweckes des von Merz und Weith mit Erfolg beim Naphtol benutzten Verfahrens bedient, indem wir Anthrol mit Acetamid erhitzten.

Zur Darstellung des Anthrols gingen wir von dem käuflichen anthrachinonmonosulfosauren Natron aus, welches wir durch Zinkstaub und Ammoniak reducirten. Am besten erwärmt man 1 Gewichtstheil des Salzes mit $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen Zinkstaub und 7 Theilen käuflichen Ammoniaks einige Stunden im Wasserbade, bis die zuerst auftretende rothe Reaktion verschwunden ist. Beim Auskochen der zinkstaubhaltigen Reaktionsmasse mit viel Wasser krystallisirt das sehr schwerlösliche Natronsalz der Anthracensulfosäure in hübschen Blätt-

¹⁾ Ein eigener Zufall wollte, dass gleichzeitig mit uns der Assistent meines Laboratoriums, Dr. Römer, auf einem andern Wege derselben Verbindung begegnete (siehe die vorhergehende Abhandlung). Da die Untersuchung beiderseits verhältnissmässig kurze Zeit beanspruchte, so blieb bis zu ihrer Beendigung Jeder von uns ohne Kenntniss von den Resultaten des Anderen. Um so deutlicher ergibt sich die Identität der aufgefundenen Verbindungen. — Den von mir der Base gegebenen Namen möchte ich seiner Kürze wegen dem von Dr. Römer gewählten vorziehen.

Liebermann.