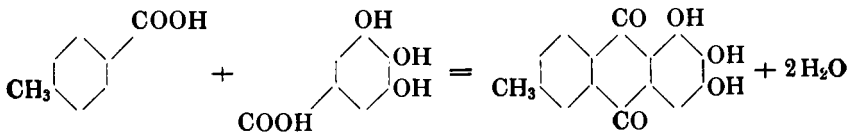
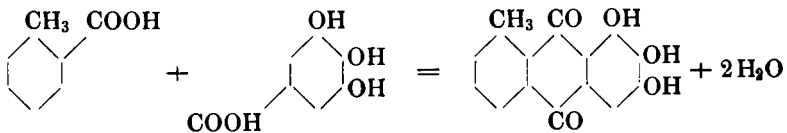


486. Ernst L. Cahn: Ueber Methylanthragallole.

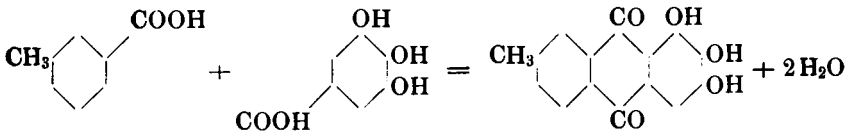
(Eingegangen am 2. August.)

In Verfolg meiner früheren Versuche ¹⁾ zur Darstellung von homologen Oxyanthrachinonen habe ich die Homologen des Anthragallols darzustellen gesucht, indem ich an Stelle der bei der Synthese des Anthragallols ²⁾ verwendeten Benzoësäure die 3 Toluylsäuren mit Gallussäure condensirte. Der Theorie nach können dabei ausser der stets sich bildenden Rufigallussäure folgende Verbindungen entstehen:

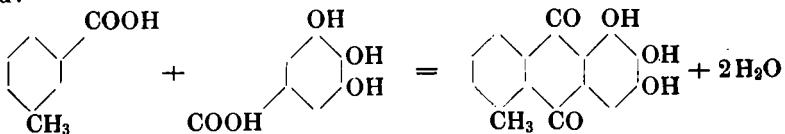
o- und *p*-Toluylsäure können in Verbindung mit Gallussäure nur je einen Körper liefern:



m-Toluylsäure dagegen kann 2 Isomere geben:

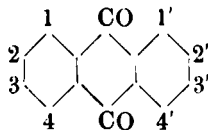


und:



Diese Erwartungen wurden durch den Versuch vollständig bestätigt.

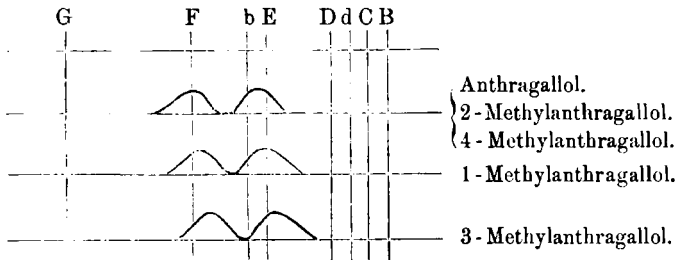
Die entstehenden Verbindungen nenne ich Methylanthragallole. Zur näheren Angabe der Stellung des Methyls lege ich das Anthrachinonschema



¹⁾ Diese Berichte XIX, 755.

²⁾ Seuberlich, Diese Berichte X, 39.

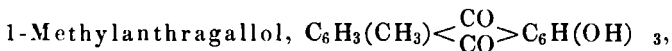
zu Grunde. Die vier Methylantragallole sind unter sich und dem Anthragallol im höchsten Grade ähnlich; sie sind sämmtlich in Alkohol leicht löslich, und dadurch leicht von der Rufgallussäure trennbar. In concentrirtem Alkali lösen sie sich mit grüner, in verdünntem mit violetter und in heissem Ammoniak mit schön blauer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure sind sie sämmtlich mit rother Farbe löslich; setzt man diesen Lösungen eine Spur Salpetersäure zu, so färben sie sich sämmtlich grün, um sich bei weiterem Zusatz zu entfärben. Die rothen Lösungen des Anthragallols und der Methylantragallole in concentrirter Schwefelsäure zeigen fast dieselben, gegen einander nur wenig verschobenen Absorptionstreifen.



Die Methylantragallole färben Beizen in denselben Tönen an, wie Anthragallol.

Dass die neuen Verbindungen nicht, wie bei der grossen Aehnlichkeit vermuthet werden könnte, Anthragallol, sondern Methylantragallole sind, zeigen die Analysenresultate derselben, sowie ihrer Acetylverbindungen, die mit dem Methylantragallol übereinstimmen, und genügend weit von dem Anthragallol abliegen, um eine Verwechslung möglich zu machen. Im Folgenden sind die betreffenden Zahlen zusammengestellt:

	Berechnet für			
	Anthra- gallol	Methylantra- gallol	Acetylantra- gallol	Acetylmethyl- anthragallol
C	65.63	66.67	62.82	63.64 pCt.
H	3.13	3.71	3.66	4.04 »



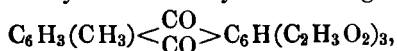
erhält man durch 12—15ständiges Erhitzen von 3 Theilen *o*-Toluyssäure und 2 Theilen Gallussäure bis auf schliesslich 130—135°. Die Ausbeute schwankt sehr je nach der Dauer und Schnelligkeit des Erhitzens und beträgt im günstigsten Falle 30 pCt. der theoretischen Ausbeute. Aus Alkohol erhält man das Methylantragallol in rein

goldgelben Flocken, die unter dem Mikroskop als Conglomerate von Nadeln sich erkennen lassen.

	Gefunden	Berechnet
C	66.73	66.67 pCt.
H	3.93	3.71 »

Es sublimirt ohne wesentliche Verkohlung in orangerothern, langen Nadeln und schmilzt bei 297—298° unter Zersetzung (den Schmelzpunkt des Anthragallols fand ich bei 310°). Es löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. In heissem Wasser ist es nicht unerheblich mit weinrother Farbe löslich; Aether extrahirt es aus dieser Lösung mit gelber Farbe, während Säuren es in eigelben Flocken daraus fällen. Es ist unlöslich in Barytwasser und giebt mit den verschiedenen Metallsalzen wenig charakteristische, braune Niederschläge.

Triacetyl-1-methylantragallol,



erhält man beim Acetyliren des Farbstoffes und Umkrystallisiren aus Eisessig in hell schwefelgelben, gestreckten, mikroskopischen Täfelchen vom Schmelzpunkte 208—210°.

	Gefunden	Berechnet
C	63.32	63.64 pCt.
H	4.16	4.04 »

Es löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heissem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Destillirt man den Farbstoff über Zinkstaub, so liefert er einen Kohlenwasserstoff, der in weissen Blättchen mit blauer Fluorescenz sublimirt, in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich ist und bei 197° schmilzt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er ein bei 278—279° schmelzendes, durchaus dem Anthrachinon gleichendes Chinon. Eine Anthrachinoncarbonsäure, die ich zu erhalten hoffte, konnte ich nicht auffinden.

3-Methylantragallol

entsteht in der gleichen Weise wie die vorige Verbindung aus *p*-Toluylsäure und Gallussäure.

	Gefunden	Berechnet
C	66.19	66.67 pCt.
H	3.63	3.71 »

Es schmilzt bei circa 275°, färbt sich aber schon weit unter 200° dunkler. Es sublimirt in orangerothern, baumförmig verwachsenen Nadelchen. Im Uebrigen gleichen seine Eigenschaften völlig denen des vorhin beschriebenen Isomeren.

Triacetyl-3-methylantragallol

bildet sich in der gewöhnlichen Weise beim Acetyliren der vorstehenden Verbindung. Aus Eisessig erhält man es in kleinen, hübsch ausgebildeten, gelben Prismen von lebhaftem Goldglanz.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.		
C	63.34	63.40	.	63.64 pCt.
H	3.93	4.42		4.04 »

Es schmilzt bei 203—208° unter Zersetzung.

2-Methylantragallol und 4-Methylantragallol.

Die beiden Verbindungen erhält man gleichzeitig aus *m*-Toluylsäure und Gallussäure als ein ziegelrothes Aggregat von mikroskopischen Nadeln. Die Trennung der beiden Isomeren ist äusserst schwierig und gelingt am besten so, dass man das Gemenge acetyliert und die Acetylverbindungen einer sehr oft wiederholten fractionirten Krystallisation aus mit Eisessig angesäuertem Alkohol unterwirft, oder sie mit kaltem Aceton auf dem Filter bis auf einen kleinen Rückstand auswäscht und diese Operation sehr oft wiederholt. Man erhält so zwei Theile, die beim weiteren Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern. Durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich die getrennten Farbstoffe, jedoch in zu geringer Menge, um sie analysiren zu können. Für die Analyse musste daher auf die Trennung verzichtet werden. Die Analyse des Gemenges ergab:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.		
C	65.99	66.58		66.67 pCt.
H	3.38	4.03		3.71 »

Die Analyse der nicht getrennten Acetate lieferte:

	Gefunden	Berechnet
C	63.37	63.64 pCt.
H	3.99	4.04 »

Das eine dieser beiden Methylantragallole zeigt schwachen Goldglanz und schmilzt bei 312—313°, sein Acetylderivat krystallisirt in Nadeln, die bei 188—190° schmelzen. Das andere schmilzt bei 235—240° und seine in gut ausgebildeten, kleinen Prismen krystallisirende Acetylverbindung bei 217—218°.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.