

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Anthragallol.¹

Von Georg von Georgievics.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XVI.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1885.)

Schon vor längerer Zeit versuchte ich in Gemeinschaft mit R. Boncart die Einwirkung von Ammoniak auf Anthragallol.

Anthragallol wurde mit Ammoniak in zugeschmolzener Glasröhre durch 2—3 Stunden auf 120° C. erhitzt. Wir erhielten dabei drei Körper. Dreiviertel des angewandten Anthragallols hatte sich in ein schwarzes, nur in concentrirter Schwefelsäure lösliches Pulver verwandelt.

Die zwei andern Körper, die sich bei dieser Reaction gebildet hatten, konnten — allerdings schwierig — durch Alkohol getrennt werden. Der in Alkohol lösliche stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem weiter unten beschriebenen Anthragallolamid überein.

Für den zweiten Körper wurde als Lösungsmittel Eisessig mit Erfolg angewendet. Derselbe scheint ein höher amidirtes Product zu sein, da er, zum Unterschied von dem in Alkohol löslichen, in verdünntem Ammoniak unlöslich ist.

Der schlechten Ausbeute und der Schwierigkeit der Trennung wegen, gaben wir das weitere Studium dieser Producte auf.

Später versuchte ich auf Anthragallol Ammoniak ohne Druck einwirken zu lassen und gebe im Nachstehenden die Resultate, zu denen ich gelangt bin.

Das Anthragallol stellte ich mir nach der von Seuberlich² angegebenen Methode dar.

¹ Diese Untersuchung ist vor mehr als Jahresfrist infolge Eintrittes in die chemische Praxis abgebrochen worden. Äussere Verhältnisse machen die Vollendung der begonnenen Versuche auch weiterhin unmöglich und sehe ich mich desshalb veranlasst, meine Beobachtungen zu veröffentlichen.

² Berliner Berichte 77, pag. 38.

Es werden ein Theil Gallussäure mit zwei Theilen Benzoëssäure und 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure sehr allmählig auf 125° C. und zwar durch 8—10 Stunden erhitzt.

Nach dem Abkühlen giesst man das Reactionsproduct in viel kaltes Wasser, wobei sich das Anthragallol in Form von braunen Flocken abscheidet. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird derselbe durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt. Er besteht aus Anthragallol, das mit viel Benzoëssäure und Rufigallussäure verunreinigt ist.

Um die, nach Seuberlich's Methode durch Kochen mit Wasser und mehrmaliges Filtriren, umständliche Reinigung zu beschleunigen, kochte ich den noch feuchten Brei von rohem Anthragallol mit Wasser, dem ich Soda zusetzte.²

Es wurde nicht filtrirt, sondern die Flüssigkeit während dem Kochen beständig abgesaugt und in demselben Maasse frisches Wasser und Soda zugesetzt.

Hat man auf diese Weise alle Benzoëssäure aus dem rohen Anthragallol entfernt, so wird dieses filtrirt, getrocknet und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Dieses so dargestellte Product gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_5$
C 65·71%	C 65·63%
H 3·32%	H 3·12%

und wurde zu nachstehenden Versuchen verwendet.

Wenn man Anthragallol mit Ammoniak kocht, so erhält man eine schön blaue Lösung, aus welcher Salzsäure braune Flocken eines stickstoffhaltigen Körpers abscheidet. Um diesen Körper darzustellen, verfährt man folgendermassen.

Reines Anthragallol wird mit einem grossen Überschuss von Ammoniak 20—30 Minuten lang gekocht; die ammoniakalische Lösung wird alsdann entweder mit Salzsäure neutralisirt, oder zur Trockne verdampft.

² Man darf nur so lange Soda zusetzen, als die Flüssigkeit noch sauer reagirt, weil sonst nicht nur die Benzoëssäure, sondern auch Anthragallol in Lösung geht.

Bedient man sich der ersten Methode, so muss darauf geachtet werden, dass das Ammoniak genau abgesättigt wird, da der gebildete Körper sich sonst im Säureüberschuss auflöst. Diese Methode hat den Nachtheil, dass sich viel Salmiak bildet, welcher bei der nachfolgenden Reinigung schwer zu entfernen ist.

Die zweitangegebene Methode hingegen ist sehr zweckmässig: Man dampft die ammoniakalische Lösung einfach zur Trockne ab und reinigt das so erhaltene braune Pulver durch 1—2maliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig.

Man erhält auf diese Weise, je nach den Bedingungen der Krystallisation, schwarze Nadeln mit grünlichem Reflex, oder ein rothbraunes krystallinisches Pulver.

Die Verbrennung dieses Körpers, in offenem Rohr ausgeführt, gab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_4N$
C 65·26%	C 65·88%
H 3·84%	H 3·53%

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode ausgeführt, ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_4N$
N 5·92%	N 5·49%

Wir haben also diesen Körper, als eines der drei theoretisch möglichen Monamide des Anthragallols zu betrachten und will ich ihn kurz „Anthragallolamid“ nennen.

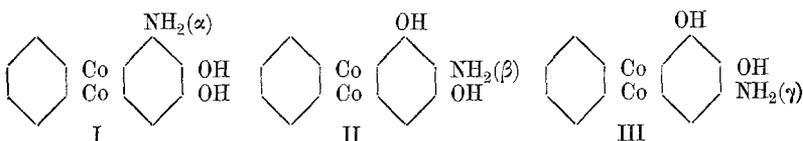
Das Anthragallolamid ist unlöslich in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich. Alkalien lösen es mit blauer Farbe, Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe; Wasser fällt es aus dieser Lösung unverändert heraus.

Erhitzt man jedoch die schwefelsaure Lösung, so tritt eine Veränderung ein: Es hat sich ein Körper gebildet, der mit Thonerdebeizen schön rosa Lacke gibt, während Anthragallolamid gebeizte Baumwolle nicht anfärbt.¹

¹ Anthragallo! selbst ist ein Farbstoff von ziemlicher Färbekraft. Es gibt mit Eisenbeizen schwarze, mit Thonerdebeizen röthliche Lacke. Mit einer Thonerde-Eisenbeize erhält man ein „Puce“, das dem Seifen vollkommen widersteht.

In Salzsäure löst sich das Anthragallolamid mit rötlichgelber Farbe; Ammoniak fällt es unverändert heraus. Salpetersäure zerstört das Anthragallolamid. Es löst sich ferner in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol etc. mit stark rother Tinction, jedoch ziemlich schwierig. Aus verdünnter essigsaurer Lösung lässt es sich mit Äther vollständig ausschütteln; setzt man nun Ammoniak zur ätherischen Lösung, so wird der Äther farblos, während sich das Ammoniak violett färbt. Ammoniak entzieht also dem Äther das Anthragallolamid.

Was nun die Constitution dieses Körpers anbelangt, so sind theoretisch drei Fälle möglich, die durch die nachstehenden drei Formeln ausgedrückt sind:



Es fragt sich nun, welches Hydroxyl des Anthragallols durch die Gruppe NH_2 ersetzt worden ist!

In mehrfach hydroxylierten Anthrachinonen ist das Hydroxyl, das sich in der α -Stellung befindet, dasjenige, welches am „sauersten“ ist und wo folglich auch am leichtesten Salzbildung stattfindet. Dies erklärt man aus dem Einflusse der benachbarten Carbonylgruppe.

Auch ist das α stehende Hydroxyl am leichtesten beweglich und wurde von C. Liebermann in Gemeinschaft mit H. Troschke und O. Fischer nachgewiesen,² dass bei Einwirkung von Ammoniak auf Oxyanthrachinone, die zuerst eintretende NH_2 Gruppe sich stets an ein α stehendes Kohlenstoffatom anlagert.

Diess berechtigt nun wohl zum Schlusse, dass das Anthragallolamid die Formel I haben dürfte.

Ich suchte diese Frage experimentell zu lösen, indem ich die Gruppe NH_2 des Anthragallolamids durch Wasserstoff ersetzte. Es konnten hiebei drei Dioxyantrachinone, entsprechend den drei, oben angegebenen Formeln, entstehen und zwar im ersten Fall

² Umwandlung der Oxyanthrachinone ineinander, durch die Amidverbindungen. Ann. d. Ch. 183. 202.

ein Dioxyanthrachinon, das seine Hydroxyle in der Stellung 2. 3. enthält und bisher nicht bekannt ist; im zweiten Xanthopurpurin und im dritten Fall Alizarin.

Um dies auszuführen, versuchte ich auf verschiedene Weise zu diazotiren: So, durch Einleiten von salpetrigsauren Dämpfen in die stark abgekühlte alkoholische Lösung von Anthragallolamid; dann mit Hilfe von Amylnitrit — beide Male mit sehr geringem Erfolg. Am besten erwies sich, Anthragallolamid in absolutem Alkohol zu lösen und durch die, zum Kochen erhitzte Lösung, salpetrigsaure Dämpfe so lange zu leiten, bis eine herausgenommene Probe sich als stickstofffrei zeigte. — Es scheidet sich schon während dem Einleiten ein gelber Körper aus, der durch Verdunsten der alkoholischen Lösung in grösserer Menge gewonnen werden kann. Derselbe ist wie erwähnt stickstofffrei.

Er löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Aceton mit gelbbrauner Farbe. Verdunstet man eine dieser Lösungen, so erhält man eine gelbgefärbte Krystallmasse, die sich an der Luft rasch braun färbt.

In Alkalien löst sich diese Substanz mit rother Farbe, die sich beim Erhitzen nicht verändert. In Barytwasser ist sie unlöslich. Wenn man ihre ammoniakalische Lösung mit Chlorbarium versetzt, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, der im Überschuss von Ammoniak unlöslich ist.

In Capillarröhrchen erhitzt, erweicht sie bei 185° und schmilzt zwischen 190—200° C. Nach dem Schmelzen bläst sich dieselbe unter Kohleabscheidung auf und gibt ein braunes Sublimat.

Mein Material erlaubte mir nur eine Analyse, welche Zahlen gab, die auf ein Dioxyanthrachinon annähernd doch nicht genau stimmten. Ein Berufswechsel hinderte die Wiederholung der Versuche.

Nachdem aber die oben angeführten Eigenschaften dieses Körpers seine Identität mit Alizarin und Xanthopurpurin ausschliessen, ist derselbe wohl als das, bisher nicht bekannte, Dioxyanthrachinon, von der Stellung 2. 3. anzusehen.

Zum Schlusse sei mir nach erlaubt, einige Beobachtungen über das Verhalten des Anthragallols bei der Nitrirung und Sulfonirung mitzutheilen.

Die Einführung einer Nitrogruppe in das Anthragallol molekül wurde auf die verschiedenste Weise versucht: so durch directe Behandlung mit concentrirter Salpetersäure; durch Behandeln mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure; durch Einwirkung von salpetrigsäuren Dämpfen — sowohl auf trockenes Anthragallol als auch auf dessen alkoholische Lösung.

Alle diese Versuche gaben ein negatives Resultat. — Es gelang mir jedoch synthetisch zwei Nitrokörper darzustellen, und zwar durch Erhitzen von Gallussäure¹ und concentrirter Schwefelsäure, einmal mit Meta- dann mit Paranitrobenzoësäure.

Es sind diess Farbstoffe, die mit Thonerdebeizen olive bis braune Lacke geben, jedoch nicht näher studirt wurden.

Die Sulfonirung des Anthragallols geht sehr leicht von statten. Anthragallol wird mit der 3–4fachen Menge concentrirter Schwefelsäure durch 3–4^h auf 130–140° erhitzt, dann das Reactionsproduct, nach dem Abkühlen, in kaltes Wasser gegossen. Man erhält eine tiefgelbe Lösung von Anthragallolsulfosäure. Zur Abscheidung derselben versetzt man die wässrige Lösung mit Kochsalz und dampft sie auf ein Drittel ihres Volums ab. Es scheidet sich ein Natriumsalz der Anthragallolsulfosäure ab. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol leicht mit gelber Farbe löslich. Seine wässrige Lösung wird durch AgNO₃ nicht gefällt. Blei- und Kupferlösungen fällen sie rothraun.

Diese Niederschläge sind selbst in kochendem Wasser unlöslich.

Eine grosse Empfindlichkeit zeigt die Anthragallolsulfosäure gegen Alkalien: durch die kleinste Spur wird ihre wässrige Lösung rötlich gefärbt; durch vermehrten Zusatz von Alkali wird die Lösung immer dunkler, indem sich Salze von mit dem Alkali-zusatz steigender Basicität bilden. Die Natrium- und Kalium-salze der Anthragallolsulfosäure besitzen sämmtlich färbende Eigenschaften.

¹ Gallussäure allein mit concentrirter Schwefelsäure auf etwa 170° C. erhitzt, gibt braune Farbstoffe, die nicht näher studirt sind.
