

# Über Nitroverbindungen des Anthragallols

(III. Mittheilung)

von

**Max Bamberger und Fritz Böck.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Nach der von uns in der vorstehenden II. Mittheilung aufgestellten Constitutionsformel des Pseudonitroanthragallols werden die drei Hydroxylgruppen durch den Eintritt des Salpetersäuremolecöls in keiner Weise tangiert, so dass die Möglichkeit offen liegt, auch bei Derivaten des Anthragallols mit ganz oder theilweise substituierten Hydroxylgruppen einen ähnlichen Pseudonitrokörper zu erhalten. Zunächst wurde ein Anthragallolamid in dieser Hinsicht untersucht. Nach Georgievics<sup>1</sup> tritt beim Kochen von Anthragallol mit einem großen Überschusse von starkem Ammoniak Ersatz der an Stelle  $\alpha$  befindlichen Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ein. Das Anthragallolamid ist in den gewöhnlichen Solventien sehr schwer, ziemlich leicht aber in kochendem Pyridin löslich. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

- I. 0·3096 g Substanz gaben 0·7459 g Kohlensäure und 0·0961 g Wasser.
- II. 0·4483 g Substanz gaben 24·2  $cm^3$  Stickstoff bei 22° C. und 749  $mm$ .

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, VI (1885), S. 754.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2(OH)_2NH_2$
C.....	65·71	65·88
H.....	3·45	3·53
N.....	6·01	5·49

**Nitrierung von Anthragallolamid.**

Zur Nitrierung wurden 14 g Anthragallolamid in mit Eis und Kochsalz gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei Lösung erfolgt. Man erwärmt dann sehr vorsichtig auf etwa 30° bis zur beginnenden Gasentwicklung und kühlt sodann wieder rasch ab, wobei sich feine orangegelbe Nadeln abscheiden, welche abgesaugt und zuerst mit etwas Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen werden. Mitunter tritt die Ausscheidung des Nitroproductes aus der Lösung in Salpetersäure ohne Erwärmung auf Zusatz eines Tropfens Wasser ein. Das Nitroproduct wurde dann aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert und scheidet sich aus diesem in prächtigen, orangegelben Nadeln aus, die in den gewöhnlichen Solventien ziemlich schwer löslich sind. Die Lösung in Kalilauge und Ammoniak ist schön roth, beim Erwärmen desselben scheint aber eine Zersetzung einzutreten, die durch eine schwache Gasentwicklung und geringe Verfärbung sich kennzeichnet. Erhitzt man den Körper für sich ganz langsam, so tritt bei etwa 180° plötzlich eine explosionsartige Verpuffung ein unter Ausstoßung einer schwarzen Rauchwolke. Ein derartiges, gewiss anormales Verhalten lässt sich durch die erwartete Constitution des Körpers nicht begründen, und thatsächlich geben die Elementaranalysen abweichende Werte. Die Verbrennung wurde im offenen Rohre vorgenommen, wobei die Substanz mit einer längeren Schichte feinen Kupferoxyds gemischt war, und hiebei nachfolgende Werte erhalten:

- I. 0·3178 g Substanz gaben 0·6563 g Kohlensäure und 0·0858 g Wasser.
- II. 0·2147 g Substanz gaben 0·4430 g Kohlensäure und 0·569 g Wasser.

III. 0·3700 g Substanz gaben  $41\cdot5\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $16\cdot2^\circ$  und  $762\text{ mm}$ .

IV. 0·2097 g Substanz gaben  $23\cdot5\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $14\cdot6^\circ$  und  $757\cdot5\text{ mm}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_2\text{NH}_2\text{NO}_2$
	I	II	III	IV	
C . . . . .	56·32	56·27	—	—	56·00
H . . . . .	3·00	2·95	—	—	2·67
N . . . . .	—	—	13·07	13·08	9·33

Da sich gegen die Reinheit der Substanz nichts einwenden lässt und auch die Analyse derselben mit aller Vorsicht ausgeführt wurde, sind wir wohl wegen der Nichtübereinstimmung im Stickstoffgehalte berechtigt, anzunehmen, dass das Product nicht das erwartete Nitroanthragallolamid ist, und möge die endgiltige Aufstellung der Formel<sup>1</sup> einem späteren Zeitpunkte vorbehalten werden.

Wir versuchten auch durch Diazotierung die Amidogruppe gegen Wasserstoff auszutauschen und lösten zu diesem Behufe Anthragallolamid in concentrirter Schwefelsäure und verdünnten dann stark mit absolutem Alkohol. In diese Lösung wurde allmählich gepulvertes Kaliumnitrit eingetragen, bis eine Probe, in Wasser gegossen, hellgelbe Flocken fallen lässt. Nach dem Umkrystallisieren dieser Substanz aus Eisessig wurde dieselbe der Elementaranalyse unterworfen, deren Resultate mit den berechneten nicht sonderlich übereinstimmen.

Bereits in einer früheren Mittheilung<sup>2</sup> beschrieben wir die Darstellung eines Nitrotribenzoylanthragallols durch Nitrieren von Tribenzoylanthragallol mit rauchender Salpetersäure in mäßiger Wärme. Als nebensächlich blieb unerwähnt, dass gegen Ende des Auswaschens der überschüssigen Salpeter-

<sup>1</sup> Die empirische Formel, die sich aus obigen Analysenresultaten rechnen lässt, lautet  $\text{C}_{5\cdot04}\text{H}_{3\cdot22}\text{N}_{1\cdot86}$  oder ein Vielfaches davon. Der Kohlenstoffzahl des Anthragallols würde am nächsten  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$  kommen, doch lässt sich die Zunahme der Kohlenstoffatome um eines nicht erklären.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), S. 283.

säure mit Wasser das Filtrat eine violette Färbung annimmt, die bald wieder verschwindet. Es kann dies in zwei Richtungen erklärt werden. Entweder findet eine geringfügige Verseifung des Benzoylanthragallols durch die Salpetersäure statt und sodann eine Pseudonitrierung des auf diese Weise gebildeten freien Anthragallols, was in Hinsicht auf die verhältnismäßig hohe Temperatur von 30 bis 40° nicht sehr wahrscheinlich ist, oder es erfolgt eine spurenweise Anlagerung des Salpetersäuremoleküls an das Tribenzoylanthragallol unter Bildung eines Pseudonitrotribenzoylanthragallols, dessen voraussichtliche Löslichkeit in Wasser die violette Färbung beim Auswaschen erklärt. Ein Versuch, das Tribenzoylanthragallol einer trockenen Nitrierung zu unterziehen, hatte keinen Erfolg. Wohl aber gelang es in einem Falle, mit Triacetylanthragallol durch trockene Nitrierung (bei dem nassen Verfahren tritt rasch Verseifung ein) eine hochrothe Substanz zu erhalten, welche beim Lösen in Wasser und mit Pyridin die beschriebenen Pseudofärbungen gab. Ein quantitativer Versuch soll zeigen, ob bei dieser Nitrierung Verseifung erfolgt oder nicht.

### Dimethyläther des Anthragallols.

Da die Möglichkeit einer Verseifung bei Einwirkung von Salpetersäure oder deren Dämpfen auf Alkyläther ziemlich gering ist, versuchten wir nunmehr den Trimethyläther des Anthragallols darzustellen und selben zu nitrieren. In der Literatur finden sich, soweit sie uns zugänglich und bekannt war, zwei Dimethyläther  $\alpha$  und  $\beta$ , welche von Perkin und Hummel<sup>1</sup> aus der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* isoliert wurden und die Schmelzpunkte  $\alpha$  (209°) und  $\beta$  (225 bis 227°) zeigen, während ein drittes Isomere<sup>2</sup>  $\gamma$  bei 212 bis 213° schmilzt.

Wir versuchten nun, Anthragallol mit dem modernsten Hilfsmittel, dem Dimethylsulfat, nach der Methode von F. Ullmann und P. Wenner<sup>3</sup> zu methylieren, indem die Lösung von Anthragallol in der berechneten Menge verdünnter Kali-

<sup>1</sup> Journal of chem soc., 63, 1168,

<sup>2</sup> L. c., 67, 824.

<sup>3</sup> Ber., 33 (1900), S. 2476.

lauge mit in geringem Überschusse vorhandenem Dimethylsulfat geschüttelt wurde. Bald tritt, eventuell nach schwachem Erwärmen, die Abscheidung eines hellbraunen Körpers ein, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Durch Krystallisation konnten wir daraus zwei Substanzen isolieren, deren eine aus Alkohol in prachtvollen, langen, feinen Nadeln von gelbgrünlicher Farbe krystallisiert und einen Schmelzpunkt von  $160^{\circ}$  besitzt. Sie löst sich in Kalilauge mit rother Farbe, besitzt demnach mindestens noch eine nicht methylierte Hydroxylgruppe.

Die Analyse der bei  $110^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

- I.  $0.2852\text{ g}$  Substanz gaben  $0.7017\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1416\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.3106\text{ g}$  Substanz gaben nach Zeisel  $0.4977\text{ g}$  Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_5O_2 \cdot OH(OCH_3)_2$
C.....	67.10	—	67.61
H.....	5.52	—	4.22
CH <sub>3</sub> .....	—	10.23	10.56

Den Analysen nach liegt somit in der fraglichen Substanz ein Dimethyläther des Anthragallols vor. Bemerkenswert ist, dass der Schmelzpunkt unseres Dimethyläthers mit keinem der von Perkin und Hummel dargestellten drei Isomeren übereinstimmt.

Gegenwärtig sind wir bemüht, auch die dritte Hydroxylgruppe zu methylieren oder zu acetylieren, um die so entstehenden Anthragallolderivate mit geschützten Hydroxylgruppen dem Studium der Nitrierung auf nassem und trockenem Wege zu unterwerfen, worüber in einem späteren Zeitpunkte berichtet werden wird.