

# Über die Alkylierung des Anthragallols

von

Dr. techn. **Friedrich Böck.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

## I. Theoretischer Theil.

Gelegentlich der gemeinschaftlich mit M. Bamberger durchgeführten Untersuchungen über Nitroverbindungen des Anthragallols<sup>1</sup> musste die Frage aufgeworfen werden, ob die Bildung von Pseudonitroproducten bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure auch dann eintritt, wenn die Hydroxylgruppen des Anthragallols durch Acylreste oder Alkylradicale substituiert sind. Die Nitrierung des Triacetyl-, respective Tribenzoylanthragallols ergab keine einheitlichen Resultate, weshalb die Alkyläther in den Bereich der Untersuchung gezogen werden sollten, bei welchen eine Verseifung durch die concentrirte Säure voraussichtlich ausgeschlossen war.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Methylierung des Anthragallols, wie bereits in der dritten Mittheilung »Über Nitroverbindungen des Anthragallols«<sup>2</sup> in Kürze erwähnt, nach der modernen und ausgezeichneten Methode von Ullmann und Wenner<sup>3</sup> durchzuführen versucht. Die sich hiebei ergebenden Schwierigkeiten, die geringe Ausbeute an fassbaren Producten, sowie die auffallende Thatsache, dass der

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), 283; XXII (1901), 717 bis 736.

<sup>2</sup> Ebendort, XXII (1901), 732.

<sup>3</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, 33 (1900), S. 2476.

hiebei erhaltene Anthragalloldimethyläther mit keinem der von Perkin und Hummel<sup>1</sup> in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* aufgefundenen drei Anthragalloldimethyläthern sich identisch erwies, veranlassten mich, das Studium der Einwirkung des Dimethylsulfates auf Anthragallol weiter zu verfolgen.

Das nach der Methode von Ullmann und Wenner (durch Schütteln der alkalischen Anthragallollösung mit Dimethylsulfat in der Wärme) erhaltene Reaktionsgemisch konnte nur sehr schwer auf dem Wege der Krystallisation getrennt werden, und die Ausbeute des daraus isolierbaren Dimethyläthers ist eine geringe. Die Färbung der alkalischen Lösungen weist auf die Bildung von Monomethyläthern, sowie auf unverändertes Anthragallol und dessen Zersetzungsproducte hin. Verschiedene Versuche, die Mengenverhältnisse von Alkali und Dimethylsulfat zu variieren, führten gleichfalls zu keinen besseren Resultaten. Offenbar wird durch die große Wassermenge, die zur Lösung der Anthragallolalkalisalze nothwendig ist, die Zersetzung des Dimethylsulfates zu Methylschwefelsäure sehr beschleunigt und so die Methylierung vorzeitig unterbrochen. In keinem Falle konnte die Bildung des alkali-unlöslichen Trimethyläthers beobachtet werden. Auch bei Ausschluss von Wasser, durch directe Einwirkung von Dimethylsulfat auf trockenes Anthragallolnatrium wurde nur ein Monomethyläther erhalten neben einer schwarzen, in Alkali und den gewöhnlichen Solventien unlöslichen Substanz mit geringem Methoxygehalt.

Die Auffindung einer neuen Modification der beschriebenen Methode veranlasste mich nun, von letzterer abzugehen, umsomehr als ich mit ihr sehr günstige Resultate erhielt. Von dem Gedanken ausgehend, dass eine Reaction wenigstens zum Theile zwischen den freien Hydroxylgruppen und Dimethylsulfat eintreten müsste, wenn letzteres mit Anthragallol in einem gemeinsamen Lösungsmittel — ich wählte Nitrobenzol — erhitzt würde, stellte ich diesbezügliche Versuche an und

---

<sup>1</sup> J. Chem. Soc., 63, 1160 bis 1184; Chem. News, 22, 57 bis 58; Centralblatt, 93, II, 1063; ebenda, 95, II, 537.

sättigte die frei werdende Methylschwefelsäure mit Natriumcarbonat ab. Ohne Schwierigkeiten erhielt ich auf diese Weise einen schön krystallisierenden Körper, den ich auf Grund der Analysen und seiner Derivate als Anthragalloldimethyläther ansprechen muss. Die dritte freie Hydroxylgruppe konnte durch die Darstellung des Natrium- und Lithiumsalzes, sowie durch sein Acetylderivat nachgewiesen werden. Durch partielle Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° wird eine Methylgruppe wieder entfernt und der entstandene Anthragallolmonomethyläther wurde durch die Analyse und sein Diacetylderivat charakterisiert. Bei höherer Temperatur (200°) tritt durch Schwefelsäure vollständige Verseifung ein, und es gelingt dadurch wieder zum Ausgangsmaterial, dem Anthragallol, zurückzukehren.

Die Bemühungen, den erhaltenen Dimethyläther, respective sein Natriumsalz mit Hilfe von Jodmethyl weiter zu methylieren, ließen keinen Erfolg erkennen. Wohl aber gelang die Darstellung eines neuen Äthers durch directes Erhitzen der Natriumverbindung des Anthragalloldimethyläthers mit stark überschüssigem Dimethylsulfat auf 180°. Es wurde so eine schön krystallisierende Substanz erhalten, die nach ihrer Bildungsweise auf Grund der Alkaliunlöslichkeit und der Methoxylbestimmung als Anthragallotrimethyläther angesprochen werden muss, obwohl die Elementaranalyse Zahlen lieferte, die gegen die berechneten zu niedrig waren. Da ich die aus diesen Werten gerechnete empirische Formel in keiner Weise erklären kann, muss ich als Ursache des schlechten Übereinstimmens eine Verunreinigung durch eine methoxylhaltige Substanz annehmen, die sich durch die wiederholte Krystallisation nicht entfernen ließ. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure lieferte der Trimethyläther in ziemlich reichlicher Menge Phtalsäure, genau so wie das Anthragallol selbst. Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel ergab in ausgezeichneter Übereinstimmung die erwartete Molekelgröße.

Es erübrigt noch, einige Worte der Thatsache zu widmen, dass keiner der drei natürlich vorkommenden, von Perkin und Hummel aus *Oldenlandia umbellata* isolierten Anthragallo-

dimethyläther mit dem von mir erhaltenen identisch ist. Ich vermuthete anfänglich, dass durch die Reaction des Anthragallols mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Nitrobenzol und Natriumcarbonat der Anthragallolkern nicht intact geblieben wäre; allein die Möglichkeit, durch Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure zum Ausgangsmaterial zurückzugelangen, muss diesen Einwurf wohl hinfällig erscheinen lassen. Der Eintritt von Stickstoff oder Schwefel in das Molecül meiner Reactionssubstanzen konnte nicht nachgewiesen werden. Es erscheint mir demnach nicht ausgeschlossen, dass den Äthern Perkin's und Hummel's nicht die vermuthete Formel zukommt, dass sie vielleicht hydrierte Derivate sind, wie ja ein Auftreten derartiger Hydroproducte im pflanzlichen Stoffwechsel keineswegs zu den Seltenheiten gehört. Die damit verbundene Änderung der procentuellen Zusammensetzung ist in Anbetracht des hohen Moleculargewichtes keineswegs bedeutend; weiters glaube ich, dass eine wirkliche Trennung der Methyläther des Anthragallols, Alizarins und anderer Oxyanthrachinone, wie sie in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* vorkommen, keineswegs so leicht gelingt, wie es nach den Arbeiten Perkin's und Hummel's den Anschein hat.

## II. Experimenteller Theil.

Ich übergehe hier die nähere Beschreibung der Methylierungsversuche am Anthragallol mit Dimethylsulfat in wässrig-alkalischer Lösung, da dieselben nicht das gewünschte Resultat ergaben, und wende mich gleich zur Reaction zwischen

### 1. Trockenem Anthragallohnatrium und Dimethylsulfat.

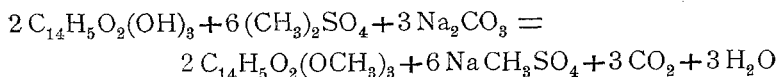
Die Natriumverbindung des Anthragallols stellte ich her durch Eingießen einer Lösung derselben in carbonatfreier verdünnter Natronlauge in die drei- bis vierfache Menge absoluten Alkohols. Der entstandene sehr fein vertheilte Niederschlag von dunkelgrüner Farbe wurde möglichst unter Luftabschluss auf großem Filter abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Er besitzt dann eine fast schwarze Farbe und die bemerkenswerte

Eigenschaft, sich an der Luft schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (etwa von 160° an) zu zersetzen. An einem Punkte entzündet, glimmt das ganze Pulver sodann ohne Entwicklung merkbarer Destillationsproducte außer Kohlensäure und Wasser ab und hinterlässt ein stark kohlenhaltiges, voluminöses Natriumcarbonat.

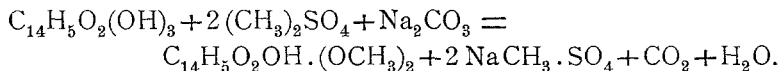
Das Natriumsalz des Anthragallois wurde nun in trockenem Zustande mit überschüssigem Dimethylsulfat erhitzt. Die Reaction tritt erst bei 150° ein und ist ziemlich träge. Nach Beendigung derselben konnte durch Auskochen mit Benzol eine geringe Menge einer dunkelgelben Substanz krystallinisch erhalten werden, die sich in Alkali mit kornblumenblauer Farbe löste, einen Schmelzpunkt von 230° zeigte und sonach vermuthlich ein Monomethyläther des Anthragallois war. Zur Analyse reichte seine Menge nicht hin. Der restliche Theil des Reactionsproductes, durch Auskochen mit verschiedenen Solventien von einigen harzigen Verunreinigungen befreit, stellte ein braunschwarzes Pulver dar, unlöslich in den gewöhnlichen Reagentien und in Alkali. Es dürfte ein hochmoleculares Condensationsproduct sein. In concentrirter Schwefelsäure ist diese Substanz mit brauner Farbe löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar. Eine Methoxybestimmung ergab den geringen Gehalt von 3·44% OCH<sub>3</sub>.

## 2. Reaction des Anthragallois mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Nitrobenzol und Natriumcarbonat.

Löst man Anthragallol in Nitrobenzol und erhitzt sodann unter Zugabe von feingepulvertem trockenem Natriumcarbonat und Dimethylsulfat, so tritt Reaction ein und aus der Lösung krystallisiert ein orangegelb gefärbter Körper, den ich auf Grund der Analysen als Anthragalloldimethyläther ansprechen musste. Durch einige Versuche stellte ich als günstigste Mengenverhältnisse jene fest, welche der Reactionsgleichung



entsprechen. Es entstand jedoch nie der Trimethyläther, sondern immer ein Anthragalloldimethyläther, so dass der thatsächliche Reaktionsverlauf wohl folgender zu sein scheint:



Um eine Zersetzung des Dimethylsulfates durch das frei werdende Wasser möglichst zu vermeiden, stellte ich erst durch Erhitzen von Anthragallol mit Natriumcarbonat in Nitrobenzol das Anthragallolnatrium her und gab nach der Bildung desselben und dem Abdestillieren des ausgeschiedenen Wassers das Dimethylsulfat zu. Es scheint jedoch bei der Salzbildung nur ein Anthragalloldinatrium zu entstehen. Die dritte Hydroxylgruppe des sodann gebildeten Anthragalloldimethyläthers entzieht sich der Methylierung, weil dieselbe, wie aus späteren Versuchen hervorgeht, nicht befähigt ist, aus dem Natriumcarbonat Kohlensäure abzuspalten und das Natriumsalz zu bilden. Meine Arbeitsmethode war nun folgende:

25·6 g Anthragallol (ein Molecül) wurden mit 16 g trockenem Natriumcarbonat ( $1\frac{1}{2}$  Molecüle) auf das feinste zerrieben und mit 120 g Nitrobenzol (circa 10 Molecüle) im Ölbad auf 140 bis 150° bei fortwährendem Rühren erhitzt. Unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird die Masse allmählich dicker und lässt einen feinen, im auffallenden Lichte dunkelbraunen, im durchfallenden grünen Niederschlag entstehen, dessen Bildung nach etwa 30 Minuten beendet ist. In diesen ziemlich consistenten Brei wurden nun 38 g Dimethylsulfat (3 Molecüle) eingerührt und die Temperatur langsam auf 160° gesteigert. Geringe Gasentwicklung kennzeichnet den Eintritt der Reaction, welche nach einer halben Stunde beendet ist. Die Masse wird dabei unter fortwährendem Rühren wieder dünnflüssig, und das gebildete Natriummethylsulfat scheidet sich in kleinen harten Kryställchen aus. Die Lösung wurde nun im angewärmten Saugtrichter möglichst rasch abfiltriert und der Rückstand mit wenig siedendem Nitrobenzol nachgewaschen. Derselbe erscheint bei richtig geleiteter Reaction schmutzig weiß. Das Filtrat lässt man unter Rühren erkalten und saugt scharf ab. Das den ausgeschiedenen Kryställchen anhaftende Lösungs-

mittel wäscht man mit Benzol oder Äther aus und reinigt schließlich durch Krystallisation aus viel kochendem Alkohol.

Die Ausbeute beträgt 19 g Dimethyläther = 67% der Theorie. Der Rest ist noch in der Nitrobenzolmutterlauge enthalten und kann durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vacuum gewonnen werden. Bequemer ist es jedoch, dieselbe zu einer neuerlichen Darstellung des Äthers an Stelle des Nitrobenzols zu verwenden, bei welcher sodann die Ausbeute an Anthragaloldimethyläther 100% des Ausgangsmaterials oder 90% der Theorie beträgt, deren Höhe im Vergleich zu den Schwierigkeiten bei der Darstellung des Äthers nach der Arbeitsmethode in wässrig-alkalischer Lösung gewiss als sehr befriedigend bezeichnet werden muss. Die Bildung isomerer Äther oder von Nebenproducten in merkbarer Menge konnte nicht beobachtet werden.

Durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol wurde die Substanz in Form sehr langer, dünner, weicher Nadeln erhalten, deren Glanz und schön orangegelbe Farbe denselben ganz das Aussehen gefärbter Seide verleiht. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz ergaben:

- I. 0·3358 g Substanz gaben 0·8266 g Kohlensäure und 0·1411 g Wasser.
- II. 0·3053 g Substanz gaben 0·7510 g Kohlensäure und 0·1316 g Wasser.
- III. 0·3060 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4972 g Jodsilber.
- IV. 0·2500 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4083 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{14}H_5O_2 \cdot (OCH_3)_2 \cdot OH$
C.....	67·14	67·09	—	—	67·61
H.....	4·67	4·79	—	—	4·22
OCH <sub>3</sub> ....	—	—	21·45	21·57	21·83

Nach diesen Resultaten liegt in der fraglichen Substanz einer der drei isomeren Anthragaloldimethyläther vor, anscheinend noch nicht im Zustande völliger Reinheit. Der Äther ist in Alkohol, Benzol etc. schwer löslich, leicht in heißem

Nitrobenzol, fast unlöslich in Wasser. In verdünnten Alkalilaugen nehmen die gelben Nadeln eine rothe Farbe an und gehen zum Theil in Lösung. Der Schmelzpunkt liegt bei 159 bis 160°.

### 3. Natriumsalz des Anthragalloldimethyläthers.

8 g Dimethyläther wurden in 800  $cm^3$  Weingeist kochend gelöst und eine Lösung von 1 g Natrium in 80  $cm^3$  50procentigem Weingeist rasch zugegossen. Die Flüssigkeit färbt sich hiebei tief dunkelroth und erstarrt nach wenigen Secunden zu einem Krystallbrei, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehend. Das Salz wird abgesaugt und mit sehr schwach alkalischem, heißen Weingeist gewaschen.

Ausbeute theoretisch. Es besitzt im trockenen Zustande eine leuchtend carminrothe Farbe und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Beim Erhitzen verkohlt es vor dem Schmelzen. Durch Kohlensäure wird es in wässriger Aufschlammung zersetzt und der Anthragalloldimethyläther vom Schmelzpunkte 159 bis 160° zurückgebildet. Zur Natriumbestimmung wurden 0·2707 g der bei 120° getrockneten Substanz verkohlt und gaben nach dem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure 0·0619 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2 \cdot (OCH_3)_2 \cdot ONa$
Na . . . . .	7·41	7·52

### 4. Lithiumsalz.

Die Darstellung desselben ist ganz analog wie die des Natriumsalzes, welchem es bis auf eine weniger feurige Farbe vollkommen gleicht. Die Analyse des bei 125° getrockneten Salzes ergab:

0·2658 g Substanz gaben 0·0509 g Lithiumsulfat.

0·3280 g Substanz gaben 0·7911 g Kohlensäure und 0·1136 g Wasser.



In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2 \cdot (OCH_3)_2 \cdot OLi$
C .....	65·78	66·20
H .....	3·85	3·79
Li .....	2·44	2·42

### 5. Acetylderivat des Anthragalloldimethyläthers.

5 g Dimethyläther wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat eine Stunde zum gelinden Sieden erhitzt und sodann in 200  $cm^3$  50procentigen Weingeist gegossen. Das ausfallende Acetylproduct (5·5 g) stellte citronengelbe Nadeln dar, unlöslich in Wasser und verdünntem Alkali. Beim Kochen damit tritt unter Rothfärbung Verseifung ein. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol. Schmelzpunkt 167°. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0·3465 g Substanz gaben 0·8349 g Kohlensäure und 0·1308 g Wasser.

0·4284 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6065 g Jodsilber.

0·3133 g Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel<sup>1</sup> zur Titration der abdestillierten Essigsäure 9·7  $cm^3$  KOH vom Titer 1  $cm^3 = 0·004157$  g  $C_2H_3O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_5O_2 \cdot (OCH_3)_2 \cdot OC_2H_3O$
	I	II	III	
C .....	65·72	—	—	66·26
H .....	4·19	—	—	4·29
$OCH_3$ .....	—	18·70	—	19·02
$C_2H_3O$ .....	—	—	12·87	13·19

Die erhaltene Substanz ist also ein Dimethylacetylanthragallol.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), 658.

### 6. Anthragallolmonomethyläther.

5 g Dimethyläther wurden in der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange auf 100° erhitzt, bis sich eine Probe in Kalilauge mit rein kornblumenblauer Farbe löst; man fällt dann durch Eingießen in Wasser und trocknet das gut gewaschene Product auf dem Thonteller. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol krystallisierte die Substanz in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 233°, etwas dunkler als der Dimethyläther. Die Alkalilösung ist schön kornblumenblau, das Barytsalz ein ebenso gefärbter Niederschlag. Die Analysenresultate sind:

- I. 0·3477 g Substanz (bei 125° getrocknet) gaben 0·8438 g Kohlensäure und 0·1136 g Wasser.  
 II. 0·2583 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2220 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_5O_2 \cdot (OH)_2 \cdot OCH_3$
C .....	66·19	—	66·66
H .....	3·63	—	3·70
OCH <sub>3</sub> ....	—	11·35	11·48

Die Substanz ist also ein Monomethyläther des Anthragallols.

### 7. Diacetylderivat des Anthragallolmonomethyläthers.

Die Acetylierung wurde ganz analog wie beim Dimethyläther durchgeführt und lieferte schwefelgelbe Nadeln, welche in Alkali unlöslich sind und unscharf bei 184° schmelzen. Die Analyse ergab:

- I. 0·2994 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1934 g Jodsilber.  
 II. 0·3323 g Substanz brauchten zur Neutralisation der nach Wenzel abdestillierten Essigsäure 19·3 cm<sup>3</sup> KOH vom Titer 1 cm<sup>3</sup> = 0·004157 g C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.

In 100 Theilen :

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_5O_2 \cdot OCH_3 \cdot (OC_2H_3O)_2$
$OCH_3$ . . . . .	8·53	—	8·76
$C_2H_3O$ . . . . .	—	24·14	24·29

### 8. Abspaltung beider Methylgruppen im Anthragallol-dimethyläther.

Erhitzt man die bei der Darstellung des Monomethyläthers beschriebene Lösung in concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf  $200^\circ$ , bis eine Probe sich in starker Kalilauge grün löst, so wird Anthragallol gebildet unter Abspaltung beider Methylgruppen. Die Substanz wurde durch Eingießen in Wasser gefällt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält kleine rothbraune Nadeln, die sich in Kalilauge mit grüner Farbe lösen, welche bei starker Verdünnung in Violett umschlägt, genau so wie bei Anthragallol. Der Schmelzpunkt liegt bei  $309^\circ$  (corr.), der des Anthragallols nach Beilstein bei  $310^\circ$ . Die Elementaranalyse der bei  $125^\circ$  getrockneten Substanz ergab:

0·2311 g gaben 0·5554 g Kohlensäure und 0·0662 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{14}H_5O_2 \cdot (OH)_3$
C . . . . .	65·54		65·63
H . . . . .	3·18		3·12

Das Verseifungsproduct ist also thatsächlich Anthragallol, und erscheint mir durch diese Rückkehr zu dem Ausgangsmaterial bewiesen, dass meinem Mono- und Dimethyläther der Trioxyanthrachinonkern zugrunde liegt.

### 9. Versuche zur Darstellung des Anthragalloletrimethyläthers.

Ich versuchte zunächst, das Natriumsalz des Anthragallol-dimethyläthers mit Jodmethyl zur Reaction zu bringen; allein selbst bei zwölfstündigem Erhitzen unter Druck trat dieselbe

nicht ein. Um wenigstens kleine Mengen des Salzes in gelöster Form auf Jodmethyl einwirken lassen zu können, wurde absoluter Alkohol zugesetzt, wobei selbst am offenen Rückflusskühler ziemlich rasch das Salz in Lösung gieng. Beim Abkühlen krystallisierten schöne orangegelbe Nadeln aus vom Schmelzpunkte  $159^{\circ}$ , welche sich als identisch mit dem Anthragaloldimethyläther erwiesen. Die Rückbildung desselben aus seinem Natriumsalz kann also nur durch den Alkohol verursacht worden sein, und zwar wahrscheinlich in der Weise, dass letzteres durch denselben (wie übrigens auch durch Wasser) in geringer Menge dissociert wird und nun das gebildete Natriumalkoholat mit dem Jodmethyl reagiert. Da hiedurch eine Componente verschwindet, wird das Gleichgewicht zwischen Natriumalkoholat und freiem Dimethyläther gestört und die Zersetzung des Natriumsalzes schreitet stetig fort.

Auf diesem Wege konnte also eine weitere Methylierung nicht erzielt werden. Wohl aber gelang dies mit Hilfe von Dimethylsulfat durch Erhitzen desselben mit obigem Natriumsalz. Da das entstehende Product zum Theil auch Dimethyläther enthält, wie aus einer Methoxylbestimmung zu entnehmen war und welcher letzterer durch Umkrystallisieren nicht entfernt werden konnte, schlug ich zur Darstellung folgende Methode ein:

6 g scharf getrocknetes Natriumsalz des Anthragaloldimethyläthers wurden mit 30 g Dimethylsulfat und etwa 1 bis 2 g Calcium- oder Natriumcarbonat unter Rühren auf  $180^{\circ}$  erhitzt, bis die rothe Farbe des Natriumsalzes verschwunden ist. Aus dem heiß abgesaugten Filtrate krystallisiert der unreine Trimethyläther aus. Der Überschuss an Dimethylsulfat wird durch Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zerstört. Die abfiltrirte Substanz wurde sodann in siedendem Alkohol gelöst und mit Barytlaug bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Noch vorhandener Dimethyläther wird dadurch als unlösliches Barytsalz gefällt und durch Filtration der siedenden Lösung entfernt. Letztere wird mit Essigsäure angesäuert und lässt den Trimethyläther beim Abkühlen auskrystallisieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bleibt der Schmelzpunkt constant auf  $168^{\circ}$  stehen. In Alkohol und Äther ist die Substanz schwer, leichter in Benzol und

Chloroform löslich. Wässrige Alkalilaugen lassen sie selbst beim Kochen ungelöst und tritt auch keine Verfärbung der citronengelben Nadeln ein.

Die Analyse der bei 125° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·3262 g Substanz gaben 0·8062 g Kohlensäure und 0·1337 g Wasser.
- II. 0·3087 g Substanz gaben 0·7648 g Kohlensäure und 0·1267 g Wasser.
- III. 0·2979 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6884 g Jodsilber.
- IV. 0·3604 g Substanz gaben nach Zeisel 0·8334 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_5O_2(OCH_3)_3$
	I	II	III	IV	
C . . . . .	67·40	67·57	—	—	68·46
H . . . . .	4·55	4·58	—	—	4·70
$OCH_3$ . . . . .	—	—	30·51	30·54	31·21

Die Übereinstimmung ist allerdings keine befriedigende. In der Analyse selbst kann der Fehler nicht liegen. Rechnet man aus den erhaltenen Resultaten die empirische Formel, so erhält man  $C_{16}H_{13}O_5$ , während dem Trimethyläther die Formel  $C_{17}H_{14}O_5$  zukommt. Allein, es ist mir derzeit nicht möglich, eine der obigen Zusammensetzung entsprechende Constitutionsformel aufzustellen, und ich muss daher annehmen, dass der Trimethyläther sich noch nicht im Zustande völliger Reinheit befindet, umsomehr als die beiden folgenden Untersuchungen für die Gegenwart des erwarteten Trimethyläthers sprechen.

Zunächst versuchte ich, denselben durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu oxydieren und erhielt als Oxydationsproduct unzweifelhaft Phtalsäure, welche durch den Schmelzpunkt ihres Anhydrids und die Resorcinreaction erkannt wurde. Die Ausbeute dabei ist nicht unerheblich. Auch Anthragallol gibt bekanntlich bei Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure.

Um auch über die Moleculargröße orientiert zu sein, führte ich mit dem Trimethyläther eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode durch. Unter

Anwendung von 20·9 g Benzol als Lösungsmittel ergaben sich folgende Resultate:

Substanz	Siedepunktserhöhung	Moleculargewicht
0·1732 g	$\Delta_1 = 0\cdot070^\circ$	$M_1 = 312$
0·3170 g	$\Delta_2 = 0\cdot128^\circ$	$M_2 = 312\cdot2$
0·4296 g	$\Delta_3 = 0\cdot188^\circ$	$M_3 = 288$
0·5030 g	$\Delta_4 = 0\cdot220^\circ$	$M_4 = 288\cdot5$
	Im Mittel gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2\cdot(OCH_3)_3$
$M \dots\dots\dots$	300	298

Die Übereinstimmung ist also eine vorzügliche und damit nachgewiesen, dass nicht etwa eine Condensation zu einem größeren Molecül durch die Einwirkung des Dimethylsulfates eingetreten ist.

In Kürze zusammengefasst ergeben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthragallol in Gegenwart von Natriumcarbonat und Nitrobenzol bildet sich ein Anthragalloldimethyläther vom Schmelzpunkte 159 bis 160°, in schönen orangegelben Nadeln krystallisierend. An Derivaten wurden sein Acetylproduct (Schmelzpunkt 167°), sowie das Natrium- und Lithiumsalz dargestellt.

Durch partielle Verseifung dieses Äthers mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° entsteht ein Anthragallolmonomethyläther vom Schmelzpunkte 233°.

Sein Diacetylproduct schmilzt unscharf bei 184°.

Bei höherer Temperatur bildet sich durch die Schwefelsäure aus dem Anthragalloldimethyläther Anthragallol zurück.

Durch Einwirkung von stark überschüssigem Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des Dimethyläthers bei 180° entsteht eine citronengelbe Substanz vom Schmelzpunkte 168°, welche als Anthragalloltrimethyläther angesprochen werden muss.