

Über das Anthragallolamid

von

Dr. techn. **Friedrich Böck.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1905.)

Unter dem Namen Amide der Oxyanthrachinone finden sich in der Literatur mehrfach Verbindungen beschrieben, welche durch Einwirkung von wässriger Ammoniaklösung bei höherer Temperatur mit oder ohne Anwendung eines höheren Druckes auf Oxyanthrachinone entstehen. v. Georgievics hat im Jahre 1885 einige Mitteilungen¹ über das Anthragallolamid veröffentlicht, worin seine Darstellungsweise und ein Versuch, die Stellung der eingetretenen Aminogruppe zu bestimmen, beschrieben werden. Diese Arbeit mußte jedoch vorzeitig abgeschlossen werden und führte zur Annahme, daß die Aminogruppen an die Stelle der der Ketogruppe benachbarten Hydroxylgruppe (1) zu treten scheine. Das gebildete Anthragallolamid wäre demnach als 1-Amino-2-3-dioxyanthrachinon aufzufassen, da Georgievics bei der Eliminierung der Aminogruppe durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die kochende alkoholische Lösung seiner Substanz ein Produkt erhielt, dessen Analyse annähernd auf ein Dioxyanthrachinon stimmte, welches jedoch mit den beiden zu jener Zeit schon bekannten Dioxyanthrachinonen, dem Alizarin (OH:OH = 1:2) und dem Xanthopurpurin (1:3) nicht identisch erschien. Georgievics nahm daher in seinem aus dem Anthragallolamid erhaltenen Dioxyanthrachinon die Stellung 2, 3 an, welches Anthrachinonderivat damals noch nicht dargestellt war.

¹ Monatshefte für Chemie. 6, 754.

Inzwischen wurde jedoch ein solches Präparat von Schöllner¹ auf anderem Wege gewonnen und seine Konstitution mit Sicherheit erkannt. Es ist dies das Hystazarin, welches jedoch schon auf Grund der kornblumenblauen Farbe seiner Lösung in Ätzalkalien nicht mit dem Präparate Georgievics' identisch sein konnte, da sich letzteres in Alkalien rot löst. Diese Tatsache veranlaßte mich, in weiterer Verfolgung meiner Arbeiten über das Anthragallol und seine Derivate von neuem einen Konstitutionsnachweis für die Stellungen der drei Substituenten im Anthragallolamid zu versuchen beziehungsweise nachzuweisen, ob überhaupt in diesem Präparate ein Aminodioxyanthrachinon vorliege. Denn die Arbeiten v. Perger's² und Liebermann's³ über die Reaktion zwischen Ammoniak und den Oxyanthrachinonen ergaben, daß sich unter Umständen auch Imide, wie Alizarinimid und Dianthrachinonaminoimid und deren Ammonsalze bilden können, welche durch die Elementaranalyse nicht immer sicher erkannt werden können, in ihren Reaktionen jedoch ein gänzlich anderes Bild als die Aminoverbindungen geben müssen. Gerade die Schwierigkeiten, das Anthragallolamid auf dem Wege der Diazotierung abzubauen, ließen mich lange Zeit bei diesem Gedanken beharren, bis ich endlich Tatsachen fand, welche für die Konstitutionsermittlung beweiskräftig erschienen.

Neue Darstellungsweisen für das Anthragallolamid.

Georgievics stellte sein Präparat durch längeres Kochen von Anthragallol mit stark überschüssiger konzentrierter Ätzammoniaklösung her, wobei das gebildete Amid in fast schwarzen Krusten beim Abdampfen zurückblieb und durch Umkristallisieren aus viel Alkohol in Form fast schwarzer Nadelchen mit grünem Metallganz rein erhalten wurde. Diese Methode ist jedoch namentlich bei größeren Mengen recht unbequem und liefert auch einige verunreinigende Nebenprodukte. Ich untersuchte zunächst die beim Einengen der genügend lange gekochten ammoniakalischen Lösung des Anthragallols

¹ Berichte, 21, 2503.

² Annalen, 183, 209 ff.

³ Journal für prakt. Chemie [2], 18, 131.

sich sukzessive ausscheidenden Produkte, welche zum Teil in kleinen Nadeln kristallisiert waren, und fand, daß dieselben durchaus nicht identisch waren und teils aus dem Anthragallolamid, teils aus dem Ammonsalz des noch unveränderten Ausgangsmaterials bestanden. Eine Trennung beider ist ziemlich schwer und unbequem und mit bedeutenden Substanzverlusten verbunden.

Im folgenden sollen zunächst einige Abänderungen der genannten Darstellungsweise beschrieben werden, von denen die beiden letzteren eine recht leichte Gewinnung des Präparates auch in größerer Menge und in fast reinem Zustande gestatten.

Löst man Anthragallol¹ in überschüssiger, aber verdünnter Kali- oder Natronlauge auf und versetzt die grüne Lösung mit einer konzentrierten Ammonchloridlösung, so bildet sich sofort ein voluminöser, amorpher, rotbrauner Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren und Auswaschen von Ätzalkalien mit schön blauer Farbe aufgenommen wird und mit dem Anthragallolamid Georgievics' identisch ist. Die Analyse dieses aus viel Alkohol oder aus Pyridin, worin es bei Kochhitze leicht löslich ist, umkristallisierten Produktes ergab:

- I. 0·3882 g Substanz gaben 0·9362 g Kohlensäure und 0·1262 g Wasser.
 II. 0·3952 g Substanz gaben 18·6 cm^3 Stickstoff bei 753 mm und 17·3° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_5O_2 \cdot (OH)_2 \cdot NH_2$
	I	II	
C.	65·77	—	65·88
H	3·61	—	3·53
N	—	5·39	5·47

Zur Darstellung größerer Mengen von Anthragallolamid ist diese Methode nicht zu empfehlen, da die Trennung des feinflockigen Niederschlages von den großen Flüssigkeits-

¹ Für die freundliche Überlassung dieses wertvollen Präparates bin ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., zu großem Dank verpflichtet, den ich auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringe.

mengen unbequem wird und manchmal, anscheinend bei geringeren Konzentrationen, das Produkt ziemlich viel von unverändertem Anthragallol beigemischt enthält.

Nach einer zweiten Methode gelingt die Darstellung auch größerer Mengen — ich stellte bis zu 100 g in einer Operation dar — bei Anwendung eines reinen Ausgangsmaterials leicht, indem man Anthragallol in flüssiges wasserfreies Ammoniak einträgt oder besser in das in einem mit Kohlensäureschnee gekühlten Kolben befindliche, fein gepulverte Anthragallol einen Strom von trockenem Ammoniak leitet, bis es gehörig von der entstehenden Flüssigkeit durchtränkt ist. Nach dem Abdunsten derselben blieb eine fast schwarzgrüne Masse zurück, die sich, als ich sie behufs Entfernung des gebildeten Reaktionswassers längere Zeit auf 120 bis 150° erhitzte, dunkel braunviolett färbte und nunmehr mit schön blauer Farbe in Alkalilauge löslich war. Das Produkt stellte ein feines Pulver dar, das beim Schütteln im Glasgefäß oder beim Reiben stark elektrisch wurde. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Pyridin ergab die Analyse:

0·3278 g Substanz, bei 130° getrocknet, lieferten 0·7909 g Kohlensäure und 0·1017 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_4N$
C	65·80	65·88
H	3·45	3·53

Die Substanz war also analysenrein und erwies sich ebenfalls in ihren Reaktionen identisch mit dem Anthragallolamid nach Georgievics.

Unterläßt man bei dieser Methode nach dem Abdunsten des überschüssigen flüssigen Ammoniaks das Erhitzen auf 130 bis 150° und entfernt etwa dessen Reste durch Waschen mit verdünnter Säure, so bildet sich Anthragallol zurück, ein Beweis dafür, daß sich anfänglich nur ein Ammonsalz des Anthragallols bildet und der Eintritt der Aminogruppe erst beim nachfolgenden Erhitzen auf höhere Temperatur stattfindet.

Weitere Versuche ergaben, daß sich dieses Ammonsalz auch ohne Anwendung von flüssigem Ammoniak beim Überleiten des Gases über feingepulvertes Anthragalloi bildet, welches von demselben unter ziemlicher Erwärmung langsam aufgenommen wird. Erhitzt man gleichzeitig im Luftbade auf 120° , so kann der ganze Prozeß in einer Operation beendet werden. Ein anfängliches ganz schwaches Benetzen des Anthragallols mit Alkohol beschleunigt die Bildung des primär entstehenden Ammonsalzes. Da letztere, wie später erkannt wurde, auch schon beim Stehen von feingepulvertem Anthragalloi über der gewöhnlichen konzentrierten wässerigen Ammoniaklösung eintritt und dabei natürlich weder einer eigenen Apparatur noch einer besonderen Aufsicht bedarf, bediene ich mich in letzter Zeit ausschließlich dieser Methode, welche auch in größerem Maßstabe bequem und billig zum gewünschten Amid in sehr reinem Zustande führt. Man läßt nach derselben das feingepulverte, vorher durch scharfes Trocknen bei 150° von noch anhaftenden Spuren des Kristallisationsmittels — meist Nitrobenzol — befreite Anthragalloi, je nach dessen Menge, ein oder mehrere Tage unter einer großen Exsikkatorglocke über konzentriertem Ammoniak, welches eventuell mehrmals erneuert wird, in einer flachen Schale stehen und erhitzt hernach das entstandene schwarzgrüne Ammonsalz, mit einer Glasplatte lose bedeckt, so lange in einem Trockenschrank auf etwa 130° , bis es nicht mehr nach Ammoniak riecht und kein Wasser mehr abgibt. Bei Innehaltung dieser Vorschrift erhält man leicht ein reines, mit schön blauer Farbe in Ätzlauge lösliches Produkt; andernfalls führt eine Wiederholung des ganzen Vorganges zu diesem Ziel. Angestellte Versuche über den quantitativen Verlauf dieser Reaktionen ergaben, daß bei der Bildung des Anthragalloi-ammonsalzes nur ein Molekül Ammoniak aufgenommen wird, welches beim Erhitzen mit der Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung reagiert und als Aminogruppe in den Kern tritt. Die bezüglichen Gewichtsveränderungen bei Verwendung reinsten, durch rasches Sublimieren im Vakuum in Form leuchtend zinnoberroter Flocken feinst verteilten Anthragallols waren folgende:

0·2900 g Substanz wogen nach zweistündigem Stehen über wässrigem Ammoniak und einstündigem späteren Verweilen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure 0·3082 g. Bei nochmaligem zwölfstündigen Verweilen in der Ammoniakatmosphäre und nach Absorption des mechanisch noch anhaftenden Gases im Vakuumexsikkator trat bereits eine Gewichtabnahme auf 0·3070 g ein und färbte sich die Substanz bereits deutlich braunviolett, so daß die Annahme, daß die Substitution der Hydroxylgruppe durch die Aminogruppe langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, möglich erscheint. Nach zweistündigem Trocknen bei 150° wog die Substanz 0·2899 g.

Diese Gewichtsänderungen betragen demnach in 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
Zunahme für die Addition:		
von 1 Molekül NH_3	6·28	6·64
für 2 Moleküle NH_3	—	13·28
Gewichtsverlust für Austritt von 1 Molekül H_2O aus $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\cdot(\text{OH})_2\text{ONH}_4$	6·31	6·59
Ausbeute an Anthragallolamid aus Anthragallol	99·96	99·61

Der Verlauf der Reaktion kann — die Reinheit des Ausgangsmaterials vorausgesetzt — also als quantitativ angesehen werden.

Für meine weiteren Untersuchungen diente stets ein nach der »trockenen Methode« gewonnenes Anthragallolamid, wie nach dem Vorschlage Georgievics' die Verbindung auch hier genannt werden soll. In Alkalien löst sie sich mit schön blauer Farbe, während ihr Baryt- und Kalksalz tief dunkelblaue, nach dem Trocknen fast schwarze Niederschläge bilden, welche in Wasser nur sehr wenig löslich sind. Beide — Alkali- und Erdalkalisalze — scheinen jedoch mit reinem Wasser eine Dissoziation zu erleiden, indem die blauen Lösungen der ersteren beim starken Verdünnen violett bis rot werden, letztere, frisch gefällt mit viel Wasser zusammengebracht, mit einem bräunlichen Farbenton in Lösung gehen. Die ge-

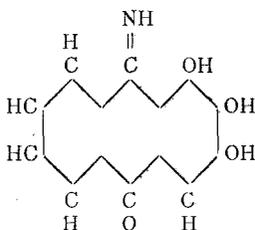
wöhnlichen organischen Solventien nehmen die Substanz durchwegs ziemlich schwer auf, kochendes Pyridin, Nitrobenzol und Anilin lösen jedoch ziemlich leicht.

Der basische Charakter des Amides ist stark zurückgedrängt. Verdünnte Mineralsäuren lösen nur sehr geringe Mengen mit gelbbrauner Farbe, während im Rückstand unverändertes Amid bleibt. Erst beim längeren Stehen mit konzentrierter Salzsäure oder rascher beim Erhitzen mit derselben schlägt die Farbe in ein helles Gelbbraun um und es bildet sich in feinen Nadeln das Chlorhydrat der Base, welches von der überschüssigen Salzsäure durch Absaugen über Asbest oder Glaswolle befreit und erst im Schwefelsäureexsikkator in einer Chlorwasserstoffatmosphäre, sodann über Ätzkalk getrocknet werden kann, ohne sich zu zersetzen.

Mit reinem Wasser und auch schon mit stark verdünnter Salzsäure tritt sofort Dissoziation zur freien Base ein, welche sich in rotbraunen Flocken ausscheidet.

Beim Erhitzen des Chlorhydrates spaltet dasselbe bei etwa 120° Chlorwasserstoff ab und das Amid bleibt zurück, doch verläuft dieser Prozeß, wie aus einem diesbezüglichen Versuche hervorging, nicht quantitativ.

Die großen Schwierigkeiten, welchen Georgievics und auch ich während langer Zeit bei den Diazotierungsversuchen begegneten, ließen in mir den Verdacht aufkommen, daß die beschriebene Verbindung nicht ein Anthragalloloidamid, sondern ein Imid von der Konstitutionsformel



sei, welches sich in seiner quantitativen Zusammensetzung von dem Amid $C_{14}H_8O_2 \cdot NH_2 \cdot (OH)_2$ nicht unterscheidet, wahrscheinlich jedoch infolge der sauren Natur des Imidwasserstoffs vierbasische Salze zu bilden vermag.

Eine Analyse der Alkalisalze hatte von vornherein wenig Aussicht, da mit Rücksicht auf die Dissoziation derselben beim Auswaschen auch mit Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, ihre Reindarstellung unmöglich war. Die Salze kristallisierten nicht.

Das Barytsalz wurde durch Fällung der alkoholischen oder Pyridinlösung des Amides mit konzentriertem Barytwasser in geringem Überschuß, rasches Absaugen und nur flüchtiges Auswaschen annähernd rein erhalten. Die Analyse der exsikkator-trockenen Substanz ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2 \cdot NH_2 \cdot (O_2Ba)$
Ba	34·48	32·63

Die angegebene Imidformel läßt die Bildung der Salze $C_{14}H_5O_4NBa_2$ oder $(C_{14}H_5O_4 \cdot NH)_2Ba_3$ erwarten, welchen jedoch ein weit höherer Barytgehalt entspricht:

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$C_{14}H_5O_4 \cdot N \cdot Ba_2$	$(C_{14}H_5O_4 \cdot NH)_2Ba_3$
Ba	50·72	44·88

Diazotierung des Anthragallolamides.

Die Versuche, durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die kochend alkoholische Lösung des Anthragallolamides zu dem entsprechenden Dioxyanthrachinon zu gelangen, hatten in Übereinstimmung mit den Angaben Georgievics' nur geringen Erfolg. Der notwendige große Überschuß an salpetriger Säure, welche zum Teil auch oxydierend wirken kann, hat die Bildung von Nebenprodukten zur Folge, welche nur schwer von dem Dioxyanthrachinon zu trennen sind. Überdies erfolgt auch keineswegs eine glatte Reaktion zwischen dem intermediär gebildeten Diazoprodukt und dem Alkohol, da dem ersteren, wie später erkannt wurde, nicht die erwartete Formel zukommt.

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man in die kochende Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure oder verdünnter

Schwefelsäure langsam Natriumnitritlösung einfließen läßt, von dem jedoch ein bedeutender Überschuß notwendig ist. Nach dem Ausfällen durch Wasser und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bewies die Inkonstanz des Schmelzpunktes das Vorliegen mehrerer Produkte, von denen der in Barytwasser mit roter Farbe lösliche Teil recht gering war.

Ich vermutete als Ursache dieses abnormalen Verhaltens des vorliegenden Amins seine geringe Basizität und versuchte nun die Diazotierung teils direkt in konzentriert schwefelsaurer Lösung, teils in stark saurer alkoholischer Lösung durchzuführen. Beispielsweise wurden nach ersterer Methode 5 g trockenes Anthragallolamid mit 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in einer Reibschale innig bis zur homogenen sirupdicken Lösung verrieben und sonach langsam unter Kühlung eine Auflösung von 1.6 g Natriumnitrit in 10 cm^3 Schwefelsäure zugegeben. Die früher rotbraune Farbe schlägt dabei in gelbbraun um.

Nach einer halben Stunde wurde in 120 cm^3 absolutem Alkohol unter Kühlung eingegossen und sodann ohne Rücksicht auf etwaige Ausscheidungen eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde von den anorganischen Salzen abfiltriert und mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt. Die beim Abkühlen ausfallende orangefarbene, zum Teil fein kristallisierte Masse wurde nach dem Waschen mit wenig Alkohol und Eisessig mehrere Male umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt der glänzend braunen Nadeln von 250 auf 257° stieg. Eine durch Sublimation weiter gereinigte Probe schmolz bei 258°.

Die aus Eisessig erhaltenen Kristalle lösten sich leicht mit blutroter Farbe in Alkali, schwerer in Barytwasser. Die Substanz enthielt Kristallessigsäure, und zwar wurden von 0.7431 g desselben beim Trocknen bei 120° 0.0989 g oder 13.31%, während dem Entweichen der Kristallessigsäure aus dem von Plath¹ beschriebenen Essigsäurepurpuroxanthin $3C_{14}H_8O_2 \cdot 2C_2H_4O_2$ ein Trocknungsverlust von 14.28% entsprechen würde.

¹ Berichte, 10, 615.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·2433 g der bei 120° getrockneten Substanz lieferten 0·6142 g Kohlensäure und 0·0745 g Wasser;
- II. 0·2651 g Substanz 0·6663 g Kohlensäure und 0·0803 g Wasser.
- III. 0·2722 g nochmals aus Eisessig umkristallisierter Substanz (Schmelzpunkt 258°) gaben 0·6858 g Kohlensäure und 0·0815 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{14}H_5O_2 \cdot (OH)_2$
C	68·84	68·55	68·72	70·00
H	3·40	3·37	3·33	3·33

Die Substanz war stickstofffrei und konnte demnach nichts anderes als ein wohl noch nicht ganz reines Dioxyanthrachinon sein. Ihr Schmelzpunkt lag noch 5° unter dem von Plath mit 262 bis 263° angegebenen.

Die Diazotierung in stark mineralaurer alkoholischer Lösung wurde mittels Amylnitrit durchgeführt und gestattete nach vielfachen Versuchen, auch den entstandenen Diazokörper in ziemlich reinem Zustande zu fassen und in recht befriedigender Ausbeute auf das Dioxyanthrachinon zu verarbeiten.

Mit absolutem Alkohol verdünnte Lösungen des Anthragallolamides in konzentrierter Schwefelsäure ändern auf Zusatz von Amylnitrit ihre Farbe und lassen bald einen goldgelben flimmernden Körper ausfallen, welcher sich unter dem Mikroskop als zu kleinen Sphärokristallen vereinigte Nadelchen erwies.

Es war naheliegend, in diesem Produkte das gesuchte Diazosulfat, eventuell die freie Diazobase zu erkennen, welche Annahme sich jedoch durch die Analyse nicht bestätigte. Die Versuche, durch Erhitzen dieser Reaktionsmasse in ihrer alkoholisch-schwefelsauren Mutterlauge die gewünschte Reduktion zum Dioxyanthrachinon durchzuführen, lieferten ein schwer trennbares Substanzgemisch, in welchem neben Dioxy-

anthrachinon wahrscheinlich äthylierte Dioxyanthrachinone vorlagen. Auch die in vielen Fällen bei anderen Diazokörpern beobachtete Erscheinung, daß bei ihrer Reduktion durch Alkohol ein Ersatz der Stickstoffgruppe durch Äthoxyl statt durch Wasserstoff eintritt, war anzunehmen. Da in diesem Falle aus dem gebildeten Monoäthyläther des Anthragallols auf die Stellung der Aminogruppe im ursprünglichen Anthragallolamid kein Schluß gezogen werden kann, unterließ ich eine weitere Trennung und Aufklärung dieser Substanzen und versuchte, die Reduktion mittels Kupferpulver möglichst bei gewöhnlicher Temperatur durchzuführen. Der Arbeitsvorgang war folgender: 10 g Anthragallolamid wurden am Wasserbad in 40 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach dem Erkalten in 450 cm^3 Methylalkohol (um allenfalls statt der Äthoxyl- die besser bekannten Methoxylverbindungen zu erhalten) langsam eingerührt. Eine geringe Menge schwarzen Schlammes wurde entfernt und das Filtrat nach dem Abkühlen auf etwa 25 bis 30° mit 5 g frisch destilliertem Amylnitrit (Fraktion von 95° Siedepunkt) versetzt. In wenigen Minuten erfolgt eine sehr reichliche Ausscheidung rotgelber flimmernder Sphärokristalle. Nach einstündigem Stehen wurde die Reduktion durch Zugabe von 3 bis 4 g frischgefälltem Kupferpulver in der Kälte eingeleitet und schließlich durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt, bis die übrigens ziemlich mäßige Stickstoffentwicklung aufhört. Die Diazoverbindung löst sich dabei langsam auf.

Nach neuerlichem Filtrieren wurde Wasserdampf eingeleitet und die während des Abdestillierens des Alkohols ausfallende dunkelbraune Masse gesammelt. Behufs weiterer Reinigung wurde sie zunächst in wenig Kalilauge gelöst und die tief dunkelrote Lösung in etwa 1 l siedenden Barytwassers gegossen und nach kurzer Zeit abgesaugt und mit heißem Wasser der Rückstand ausgewaschen. Aus dem blutrot gefärbten Filtrate fällt durch Ansäuern ein gelber Niederschlag, der aus Weingeist in verfilzten gelben, feinen Nadeln kristallisierte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 266°, also etwas höher als der des früher erhaltenen Dioxyanthrachinons und sogar noch höher als die Literaturangabe Plath's. Im übrigen glich der Körper ziemlich genau dem früher beschriebenen.

Der große Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure sowie die Tatsache, daß das abfiltrierte Diazoprodukt für sich allein beim Kochen mit absolutem Alkohol erst nach vielen Stunden vollständig zersetzt war, wobei sich eine schwarzbraune, anscheinend amorphe Masse bildete, ließ die beschriebene Methode für die Konstitutionsbestimmung unzweckmäßig erscheinen. Ich versuchte nunmehr, das Diazoprodukt selbst einer Analyse zu unterziehen. Zu diesem Zwecke wurde aus reinstem Anthragallolamid eine bei etwa 40° gesättigte alkoholische Lösung derselben hergestellt und so lange rauchende Salzsäure zugegeben, bis der Farbenschlag in rotgelb die Bildung des Chlorhydrates anzeigte. Nach dem Abkühlen wurde mit wenig überschüssigem reinen Amylnitrit diazotiert, die ausfallenden, goldgelb glänzenden Kriställchen abfiltriert und mit ganz schwach angesäuertem Alkohol gründlich gewaschen. Unter dem Mikroskop erkennt man hellgelbe, sehr kleine und dünne Plättchen mit abgerundeten Ecken, manchmal gewölbt und zu blumenartigen Aggregaten vereinigt.

Die Substanz erschien einheitlich und wurden aus 2 l der alkoholischen Lösung etwa 2 g derselben erhalten. Durch vier-tägiges Stehen im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure wurde sie getrocknet und in diesem Zustande analysiert, da sie ein Erhitzen auf 100° nicht ohne beginnende Zersetzung verträgt. Beim raschen Erhitzen verpufft der Körper unter starkem Aufblähen und löst sich mit roter Farbe in Alkali auf, um sich darin bald unter Gasentwicklung zu zersetzen.

In Wasser ist die Substanz nur spurenhweise löslich und erteilt ihm eine ganz schwache, rosenrote Färbung. Auch in Alkohol, Äther, Benzol etc. ist sie sehr schwer mit gelber Farbe löslich und verträgt langes Kochen mit ihnen, bevor eine Zersetzung deutlich wird. Aus Essigäther konnte sie sogar umkristallisiert werden, ohne dabei jedoch an Reinheit zu gewinnen.

Diese Widerstandsfähigkeit steht im Gegensatz zu den voraussichtlichen Eigenschaften eines Diazoproduktes und überdies war die Substanz so gut wie chlorfrei. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·1989 g Substanz (exsikkatortrocken) gaben, mit CuO gemischt verbrannt, 0·4599 g Kohlensäure und 0·0447 g Wasser.

0·1505 g derselben Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 15·3 cm³ Stickstoff bei 19° C. und 739·6 mm (korr.).

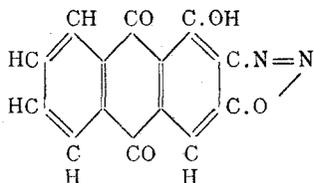
II. 0·1796 g Substanz gaben 17·5 cm³ Stickstoff bei 18° C. und 745·3 mm (korr.).

In 100 Teilen:

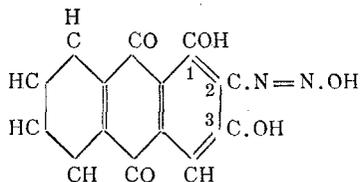
	Gefunden		Berechnet für		
	I	II	C ₁₄ H ₇ O ₄ N ₂ Cl	C ₁₄ H ₈ O ₅ N ₂	C ₁₄ H ₆ O ₄ N ₂
C	63·06	—	55·54	59·16	63·16
H	2·50	—	2·31	2·82	2·26
N	11·34	11·01	9·26	9·86	10·53
Cl	0·0	0·0	11·74	0·0	0·0

Die Substanz konnte demnach weder das erwartete Diazochlorid noch die freie Diazobase sein, sondern stimmt recht gut auf die Formel C₁₄H₆O₄N₂.

Die derselben zu Grunde liegende Konstitution kann folgende sein:



Sie erklärt sich leicht aus der inneren Anhydrisierung der intermediär entstehenden freien Diazobase



mit einer der Stickstoffgruppe benachbarten Hydroxylgruppe der Stellung 1 oder 3. Ein zweites Isomeres konnte ich nicht auffinden.

Auf Grund dieses Diazoanhydrides erklärt sich leicht das abweichende Verhalten meines Produktes von den gewöhnlichen Diazoreaktionen, namentlich beim Kochen mit nur schwach angesäuertem Alkohol. Bei Gegenwart eines großen Säureüberschusses ist wohl die Existenz des normalen Diazosulfates wahrscheinlich, während aber andererseits eben dadurch die Reduktion mit Alkohol anormal verläuft.

Bei anderen ähnlichen Anhydriden der Diazogruppe mit benachbarten Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppen wurde schon öfters die Aufspaltung der Sauerstoff-Stickstoffbindung beim Auflösen in Alkalien beobachtet und dieselbe Erscheinung war hier zu erwarten. Gelingt es, gleichzeitig die Diazogruppe unter Ersatz derselben durch Wasserstoff zu reduzieren, so mußte ich in meinem Falle zum Dioxyanthrachinon (1, 3), dem Xanthopurpurin gelangen. Tatsächlich ist dies mittels alkalischer Zinnchlorürlösung möglich.

Doch erschien es mir hiebei wegen der Gefahr einer Kuppelung der nunmehr aufgelösten Diazogruppe mit einem Kernwasserstoff oder einer Bildung von Azoxyverbindungen tunlich, folgendermaßen zu verfahren.

15 g fein gepulvertes Anthragallolamid werden mit konzentrierter Salzsäure zu einem dünnen Brei verrieben und am Wasserbade solange bedeckt erhitzt, bis die Farbe gleichmäßig gelb geworden ist. Dann gießt man in etwa 2 l, mit ungefähr 100 cm^3 konzentrierter Salzsäure angesäuerten Alkohol und verteilt das zum Teil ungelöst bleibende Chlorhydrat durch energisches Rühren. Nach Zugabe der hinreichenden Menge¹ Amylnitrit läßt man unter zeitweisem Rühren mehrere Stunden stehen.

Übrigens schadet ein Überschuß von Nitrit nicht. Nach beendigter Diazotierung saugt man den feinen Kristallbrei auf großem Filter ab, wäscht mit angesäuertem Alkohol mehrere Male nach und trocknet über Kalk und Schwefelsäure oder auf

¹ Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß das käufliche Amylnitrit meist nur zu einem recht mäßigen Prozentsatz wirkliches Nitrit enthält und daher darauf, wenn man es nicht fraktionieren will, Rücksicht genommen werden muß.

der Tonplatte. Das Filtrat kann ohne weiteres nach dem Eintragen neuer Chlorhydratmengen und Zugabe von Amylnitrit für eine wiederholte Darstellung benützt werden.

10 g des trockenen Diazoanhydrids wurden sodann feinst zerrieben (eine Explosionsgefahr besteht hierbei nicht) und mit 200 cm^3 Wasser und mit überschüssigem Zinnchlorür (etwa 7 bis 8 g) innigst verrührt. Diese Aufschlammung läßt man dann in eine kalte Lösung von 15 g KOH in 200 cm^3 Wasser unter starkem Rühren langsam einfließen und beseitigt die starke Schaumbildung durch einige Tropfen Äther. Nach zweistündigem Stehen wird stark mit Salzsäure angesäuert und erwärmt. Es fällt ein dicker, schleimiger, gelbbrauner Niederschlag, welcher nach dem Absaugen erst mit heißer verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen wird. Eine weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig nur schwer erfolgen, besser auf dem Wege über das Barytsalz. Die Substanz wurde zu diesem Behuf in der gerade zureichenden Menge verdünnter Kalilauge gelöst und in etwa 1 l kochend heißen, verdünnten Barytwassers gegossen und rasch filtriert. Der Rückstand wird mit heißem verdünnten Barytwasser, solange dasselbe noch stark rot abläuft, nachgewaschen und im Filtrate die Substanz durch Salzsäure bereits ziemlich hellgelb gefällt. Eventuell wiederholt man diese Methode und kristallisiert schließlich aus Eisessig, der in der Kälte nur wenig löst, um. Die Substanz erschien hierbei je nach der Schnelligkeit des Abkühlens in hellbraun bis gelben, glänzenden Nadeln, welche im reinen Zustand einen Schmelzpunkt von 270° C. aufwiesen, der auch bei einer sublimierten Probe konstant blieb. Auch eine von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. stammende Probe von chemisch reinem Xanthopurpurin schmolz glatt bei 270°, der Verreibungsschmelzpunkt zwischen beiden war ebenfalls genau 270°, während Plath an seinem Materiale 263° fand (siehe Beilstein, III. Bd., III. Aufl., p. 425). Bekanntlich gelingt ja die vollkommene Trennung der Polyoxyanthrachinone nur zu oft äußerst schwer.

Die Analyse meines Präparates, bei 150° getrocknet, ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2181 g Substanz lieferten 0·5556 g Kohlensäure und 0·0667 g Wasser.
 II. 0·2093 g Substanz lieferten 0·5314 g Kohlensäure und 0·0634 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_6O_2(OH)_2$
C	69·48	69·25	70·00
H	3·40	3·36	3·33

Das Produkt löst sich sehr leicht mit blutroter Farbe in Ätzalkalien sowie in Natriumcarbonat, mit gelblich roter in Ammoniak. In Barytwasser ist es ebenfalls rot löslich, doch nicht so leicht, als es nach verschiedenen Literaturstellen den Anschein hat. In Aceton und heißem Eisessig ist es leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit verdünnter Natriumacetatlösung bildet sich das Natriumsalz. Die von Plath angegebene Löslichkeit in siedender Alaunlösung konnte ich an meinem und am Vergleichspräparat der B. A. S. F. nur in sehr geringem Maße beobachten.

Ein durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestelltes Diacetylprodukt kristallisierte in gelben Nadeln aus Eisessig und schmolz bei 179 bis 181°. Liebermann¹ gibt 183 bis 184° an. Bei der Analyse wurden gefunden:

0·3253 g Substanz, bei 140° getrocknet, lieferten 0·7905 g Kohlensäure und 0·1100 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{14}H_6O_2(O·C_2H_3O)_2$
C	66·27	66·66
H	3·76	3·70

Zur weiteren Identifizierung wollte ich nunmehr den Dimethyläther meines Dioxyanthrachinons darstellen. Nach Plath entsteht der Dimethyläther des Xanthopurpurins beim

¹ Liebermann, *Annalen*, 183, 215.

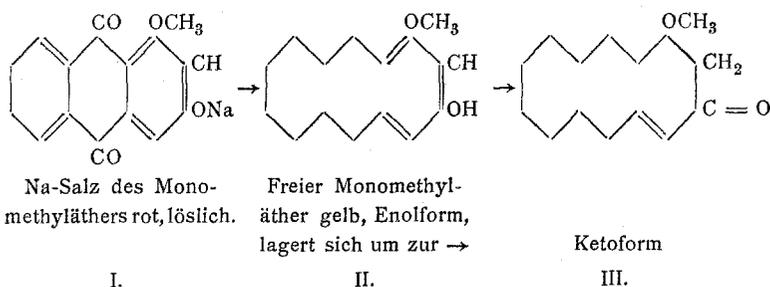
Erhitzen desselben mit äquivalenten Mengen von Kaliumhydroxyd und Jodmethyl auf 120° . Nach seiner Vorschrift trennt man denselben von eventuell gebildetem Monomethyläther und unangegriffenem Xanthopurpurin durch Waschen mit verdünnter Lauge. Ich beobachtete in meinem Falle, daß hierbei nicht eine gelbe, sondern eine orangerote Substanz im Filter blieb, welche mit heißer Lauge sich hochrot färbte und schwer löslich war. Beim Ansäuern wurde sie gelb. Ich vermutete eine ungenügende Methylierung und wiederholte dieselbe mit derselben Substanz mehrmals, bis ich zu einem Körper gelangte, welcher in alkoholischer Lösung mit Barytwasser keine rote Fällung mehr gab und erhielt ihn aus Eisessig in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 153° . Diese Substanz färbte sich auch beim Kochen mit Lauge nicht mehr, konnte aber mit dem Xanthopurpurindimethyläther von Plath, der den Schmelzpunkt mit 179 bis 180° angibt, nicht identisch sein.

Ich wiederholte zunächst an meinem Vergleichsxanthopurpurin der B. A. S. F. die Methylierung genau nach den Angaben Plath's und erhielt als Rückstand beim Waschen mit sehr verdünnter Lauge eine Substanz, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 187° schmolz und trotz des etwas höheren Schmelzpunktes mit dem Dimethyläther Plath's (Schmelzpunkt 180°) identisch zu sein schien. Jedoch auch diese Substanz zeigte das Verhalten, welches mir bei meinem methylierten Xanthopurpurin auffiel, beim Erwärmen mit Alkalilauge, mit roter Farbe in Lösung zu gehen und beim Abkühlen in Form tiefroter, sehr schwer löslicher Flocken wieder auszufallen. Es muß also auch der Dimethyläther Plath's befähigt sein, ein Alkalisalz zu bilden, obwohl ihm keine freie Hydroxylgruppe mehr zukommt.

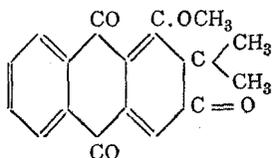
Ein Versuch, mit Dimethylsulfat den gewünschten Äther darzustellen, hatte ebenfalls bei beiden zu identifizierenden Präparaten den gleichen Erfolg. Beim Schütteln ihrer alkoholischen Lösungen mit Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Temperatur fällt ein fein verteilter, roter Niederschlag, in Wasser ziemlich schwer löslich, welcher nach dem Ansäuern aus Eisessig umkristallisiert, bei 185 bis 187° schmolz und ebenfalls

in kalter, sehr verdünnter Kalilauge unlöslich, beim Erwärmen mit ihr rot in Lösung ging. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates dieses Niederschlages (vom Xanthopurpurin B. A. S. F. stammend), welches, aller Voraussicht nach, unverändertes Xanthopurpurin und dessen Monomethyläther enthalten mußte, entstand zunächst eine orangerote Fällung, welche auf Zusatz von mehr Salzsäure gelb wurde, um aber nach einigen Stunden sich langsam grün zu färben.

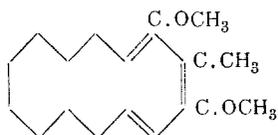
Auch bei meinem Dioxyanthrachinon wurde einmal beim längeren Stehenbleiben des von der Methylierung stammenden, ursprünglich alkalischen, dann aber angesäuerten Filtrates eine derartige Grünfärbung des Niederschlages beobachtet. Mein Material reicht leider gegenwärtig nicht aus, diese, erst während des Abschlusses dieser Arbeit wahrgenommenen, auffallenden Tatsachen näher zu studieren. Doch kann ich nicht umhin, schon jetzt einer Vermutung Raum zu geben, nach welcher die Erklärung in der Existenz tautomerer Formen des Xanthopurpurins respektive seiner Methyläther zu suchen wäre. Die Grünfärbung beim Ansäuern des monomethylätherhaltigen, alkalischen Filtrates würde etwa durch folgende Formelbilder erklärt werden können.



Die beiden Wasserstoffe einer Methylengruppe, wie in Formel III, sind jedoch unter Umständen auch methylierbar und man könnte zu einem trimethylierten Derivat von der Formel



gelangen. Möglicherweise besitzt der früher beschriebene, alkalibeständige Methyläther meines Dioxyanthrachinons diese oder die entsprechende Enolformel



Ohne Rücksicht auf die besprochene Grünfärbung des, wie schon erwähnt, nur vermuteten Monomethyläthers konnte allerdings die Bildung eines dieser letzten Formel entsprechenden Produktes durch die Annahme erklärt werden, daß dem im normalen Xanthopurindimethyläther zwischen beiden Methoxylgruppen stehenden Kernwasserstoff saure Eigenschaften zukommen und ihn demnach befähigen, unter Einwirkung starker warmer Kalilauge durch das Metallatom und sodann unter Einwirkung von Jodmethyl durch eine Methylgruppe substituiert zu werden. Das Resultat einer Methoxylbestimmung nach Zeisel liefert einen Anhaltspunkt für die angenommene Formel, welcher ein β -Methylantracenkern zu Grunde liegt.

0·1718 g meines bei 130° getrockneten alkaliunlöslichen Methyläthers vom Schmelzpunkt 153° lieferten 0·2805 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
Gefunden	$C_{14}H_6O_2 \cdot (OCH_3)_{1,3}$	$C_{14}H_5 \cdot CH_3 \cdot O_2(OCH_3)_{1,3}$
OCH ₃	23·13	21·95
21·56		

Zu weiteren Untersuchungen reichte das Material nicht aus und möchte ich mir dieselben vorbehalten. Die Zinkstaubdestillation müßte demnach ein β -Methylantracene liefern und die Substanz mit dem noch nicht dargestellten Dimethyläther des bereits bekannten β -Methylxanthopurins identisch sein.

Obwohl mit den bisherigen Ausführungen nicht direkt in Bezug stehend, möchte ich noch einige Verbindungen erwähnen,

welche vor Erhalt des oben beschriebenen Diazoproduktes und seiner weiteren Verarbeitung in der Hoffnung, zum Konstitutionsnachweis dienlich zu sein, dargestellt wurden. Um den Einfluß der freien Hydroxyle auf die Aminogruppe und ihr Verhalten bei der Diazotierung zu eliminieren, wollte ich dieselben schützen. Da eine direkte Acetylierung oder Methylierung, ohne letztere zu tangieren, nicht möglich war, versuchte ich zunächst, die Aminogruppe mit Benzaldehyd zu kondensieren, um die gebildete Benzylidenverbindung mittels Jodmethyl und Alkali zu dimethylieren und sodann durch Behandeln mit Säure unter Abspaltung des Benzylidenrestes in ein Dimethoxyamidoanthrachinon überzuführen, welches sich vermutlich leicht und normal diazotieren ließe.

2 g reines Anthragallolamid wurden mit 15 cm^3 Benzaldehyd kurze Zeit gekocht und das in letzterem schwer lösliche Kondensationsprodukt nach dem Verdünnen mit Benzol abgesaugt und mit Benzol, Alkohol und Petroläther gut gewaschen. Glänzende braune Prismen vom Schmelzpunkt 257 bis 258°, der auch nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzaldehyd konstant blieb. Ausbeute 2·5 g. Die Analyse ergab: 0·2067 g Substanz, bei 140° getrocknet, lieferten 0·5537 g Kohlensäure und 0·0717 g Wasser.

0·3713 g Substanz gaben nach Dumas 12·9 cm^3 Stickstoff bei 16° C. und 758 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2 \cdot (OH)_2N=CH \cdot C_6H_5$
C	73·06	73·47
H	3·85	3·79
N	4·05	4·08

Die Substanz hatte demnach die erwartete Zusammensetzung und war durch Säuren und durch Alkalien leicht spaltbar. In letzteren anfangs rot löslich, schlug die Farbe beim Erwärmen rasch über Rotviolett in Blau um, während Benzaldehydgeruch auftrat. Die Spaltung durch Alkali stand im Widerspruch zu dem analogen Verhalten bei Amidophenolbenzylidenverbindungen und machte die Verwendung der

Substanz zur Methylierung an beiden Hydroxylen leider illusorisch. Auffallend ist, daß diese Spaltung auch schon beim Erwärmen mit Pyridin eintrat, in welchem sie in der Kälte mit gelbbrauner Farbe schwer löslich, beim Erwärmen mit tieferer Farbe aufgenommen wird. Nach dem Ausfällen durch Wasser ist die Substanz sofort mit blauer Farbe in Alkali löslich.

In kaltem Essigsäureanhydrid ist die Verbindung sehr schwer löslich, beim Kochen damit tritt ebenfalls Spaltung ein. Dagegen löst sich die feingepulverte Benzylidenverbindung beim Schütteln mit einem kalten Gemisch von Essigsäureanhydrid und trockenem Pyridin nach und nach mit gelbbrauner Farbe auf.

Setzt man nach etwa 2 Stunden vorsichtig unter Kühlung Wasser bis zur Trübung zu, dann bildet sich nach kurzer Zeit eine grügelbe Kristallmasse vom Schmelzpunkt 158° , die sich anscheinend wieder unter Benzaldehydabspaltung schon beim Kochen mit Alkohol zersetzt und wohl als Acetylverbindung anzusehen ist.

Auch die *p*-Nitrobenzylidenverbindung war gegen Alkali nicht beständig und ich versuchte daher auf umgekehrtem Wege durch

Amidierung des Anthragalloldimethyläthers,

welchen ich in einer früheren Abhandlung beschrieben habe,¹ zu einem Dimethoxyaminoanthrachinon zu gelangen, in welchem Falle nach Eliminierung der Aminogruppe die Konstitution des Anthragallolamides und gleichzeitig des genannten Anthragalloldimethyläthers erwiesen gewesen wäre, wenn jenes nach dem Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure ein mit dem Anthragallolamid identisches Produkt gegeben hätte.

3 g des l. c. beschriebenen Anthragalloldimethyläthers (Schmelzpunkt 160°) geben beim sechs- bis achtstündigen Erhitzen mit 20 *cm*³ wässrigem oder alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° eine tiefrote Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen oder schon früher reichliche Mengen feiner

¹ Monatshefte für Chemie, 1902, p. 1012.

braunvioletter Nadeln ausscheiden. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit ammoniakalischem Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft. Ausbeute 3 g. Schmelzpunkt 230° , nach dem Umkristallisieren aus 500 cm^3 Benzol 231° . Auch in Alkohol ist die Substanz mit rotvioletter Farbe schwer löslich, in Wasser fast gar nicht.

Verdünnte, kalte Salzsäure löst sehr leicht mit gelber Farbe und läßt nach einigem Stehen rostrote Nadeln ausfallen, welche wohl das Chlorhydrat der Base vorstellen. Beim Erwärmen derselben oder der Lösung tritt Trübung ein und es scheiden sich quantitativ ein in hellgelben, seidenartigen Nadeln kristallisierter Körper aus, welcher mit Kali- oder Natronlauge in ein sehr schwer lösliches, hochrotes Salz übergeht und genau den Schmelzpunkt des Anthragaloldimethyläthers von 160° zeigt. Durch diesen und das rote Natriumsalz ist die Identität beider bewiesen. In der salzsauren Lösung ist Chlorammon enthalten und hat daher die warme Salzsäure auf das Amid einfach verseifend unter Rückbildung zum Ausgangsmaterial gewirkt. Gelegentlich der Diazotierung trat dasselbe ein.

Kalilauge löst das beschriebene Anthragaloldimethylätheramid erst gelbrot, während beim Erhitzen die Lösung tiefrot wird, um bald, unter Ammoniakentwicklung, die charakteristischen, hochroten, schwerlöslichen, feinen Nadelchen des Kalisalzes des Anthragaloldimethyläthers ausfallen zu lassen. Mit konzentrierter Schwefelsäure läßt sich hingegen das Amid ziemlich hoch (150 bis 200°) erhitzen, ohne Verseifung zu erleiden, denn beim Eingießen in kaltes Wasser entsteht danach noch immer eine klare Lösung, welche erst beim Erhitzen wieder den ursprünglichen Anthragaloldimethyläther entstehen läßt. Im Anthragalolamid ist die Aminogruppe sowohl gegen Säuren als Alkalien sehr beständig (erst bei 300° wirkt konzentrierte Salzsäure glatt zu Anthragalol verseifend), so daß wohl in diesen beiden Amidien die Stellung der Aminogruppe eine verschiedene sein dürfte. Eine Entmethylierung des Anthragaloldimethylätheramids zu einem Aminodioxyanthraquinon gelang mir bisher noch nicht. Doch gedenke ich auch diese Versuche noch fortzusetzen und später darüber zu berichten.

Das Resultat dieser Arbeit ist demnach die Auffindung neuer, einfacher Darstellungsmethoden für das Anthragallolamid und das Studium seines Verhaltens bei verschiedenen Diazotierungsmethoden. Mittels Amylnitrit konnte dasselbe in ein Diazoanhydrid übergeführt werden, welches sich durch alkalische Zinnchlorürlösung zum Xanthopurpurin reduzieren läßt, so daß demnach die Stellung der Aminogruppe zwischen beiden Hydroxylen bestimmt ist. Versuche zur Darstellung der Methyläther des Xanthopurpurins lassen die Existenz tautomerer Verbindungen vermuten.

Schließlich werden die Benzylidenverbindungen des Anthragallolamids und ihre Reaktionen sowie die Amidierung des Anthragalloldimethyläthers und das Verhalten dieses Amids beschrieben.
