

Über Nitroverbindungen des Anthragallols

(I. Mittheilung)

Max Bamberger und Fritz Böck.

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

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

Georgievics¹ hat die Einführung der Nitrogruppe in das Anthragallol auf verschiedene Weise versucht, sämmtliche Versuche gaben aber ein negatives Resultat. Durch Condensation von Gallussäure, einmal mit Meta-, das anderemal mit Parannitrobenzoësäure, erhielt er jedoch Nitroproducte, die zugleich Farbstoffe sind. Strecker² hat bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Alizarin gefunden, dass sich ein leicht zersetzliches, rothes Product bildet, welches sich beim Kochen mit Wasser in einen stabilen gelben Körper umwandelt, den er als ein Nitroalizarin bezeichnet. Brasch³ hat die Reaction von Strecker näher studirt und gefunden, dass ausser Alizarin auch das α - und β -Nitroalizarin, sowie Purpurin selbst, in ein Nitropurpurin, durch die Behandlung mit Salpetersäure in der Kälte übergeführt werden.

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns versucht, die eben erwähnte Reaction von Strecker auf das Anthragallol zu übertragen und gefunden, dass bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure sich ebenfalls ein rothes labiles

Monatshefte für Chemie, VI, 754.

Zeitschrift für Chemie, IV, 264.

Berliner Berichte, 24, 1610.

Product bildet, das erst jetzt einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde.

Das zur Verwendung gelangte Rohanthragallol wurde von den chemischen Fabriken H. Trommsdorf und E. Merck bezogen und zunächst sorgfältig gereinigt, wobei es sich als sehr vortheilhaft erwies, die in dem Rohanthragallol noch vorhandene Benzoësäure durch Wegsublimiren derselben zu entfernen. Zu diesem Zwecke wurde das Anthragallol auf grosse Uhrgläser, die mit einem passenden Trichter überdeckt waren, in nicht zu dicken Schichten ausgebreitet und auf einer dünnen Lage von Asbest auf eine Temperatur von etwa 200° erhitzt. Es liess sich so die Benzoësäure quantitativ entfernen, während die früher angewandte Methode der Reinigung durch Auskochen mit Wasser eine überaus lästige Operation ist.

Das von der Benzoësäure befreite Anthragallol wurde nun zweimal aus Alkohol, der mit etwas Eisessig versetzt war, umkrystallisirt und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen.

0·2952 g Substanz gaben 0·710 g Kohlensäure und 0·0828 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$
C	.65·63	65·63
H	3·12	3·12

Das verwendete Anthragallol war also vollständig gereinigt.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anthragallol.

Da das Anthragallol schon bei gewöhnlicher Temperatur durch rauchende Salpetersäure verbrannt wird, wurde die Einwirkung derselben bei niederer Temperatur vorgenommen. Zu der in einer weiten Eprouvette befindlichen, auf mindestens -18° abgekühlten, rothen, rauchenden Salpetersäure wurde das Anthragallol in ganz kleinen Portionen trocken zugesetzt. Die erste Partie löst sich in der Säure bald vollständig auf, und es muss nun mit der weiteren Zugabe des Anthragallols so lange gewartet werden, bis die Reaction eintritt und ein fein krystallinischer, dunkelrother Körper sich aus der Lösung

ausscheidet. Dabei steigt die Temperatur in Folge der Reactionswärme und fällt erst dann, wenn die Nitrirung der eingetragenen Partie vollendet ist, wieder auf die der umgebenden Kältemischung. Die weitere Eintragung von Anthragallol muss nun so geregelt werden, dass die stets durch ein Thermometer controlirte Temperatur des Reactionsgemisches womöglich nie über -15° steigt. Es kann so viel Anthragallol eingetragen werden, dass ein nicht zu dickflüssiger Brei entsteht. Gewöhnlich wurden 15 g Anthragallol — und es empfiehlt sich, nicht mehr zu nehmen — nitrirt, und nahm die Operation etwa zwei Stunden in Anspruch. Ist Alles eingetragen, so lässt man das Gemisch in der eventuell erneuerten Kältemischung unter zeitweiligem Umrühren einige Zeit stehen. Nachdem nun die Trennung des entstandenen rothen Körpers von der Salpetersäure möglichst rasch geschehen muss, um einer Erwärmung über -10° C. und der dabei eintretenden Oxydation vorzubeugen, erwies es sich als überaus praktisch, sich beim Absaugen des Niederschlages einer Saugplatte mit aufgeschwemmtem, zerschnittenen, feinfaserigen Asbest zu bedienen. Es gelang auf diese Weise, die Trennung des Niederschlages von der Säure ohne Schwierigkeit vorzunehmen. Zweckmässig kühlt man Anfangs auch den Trichter durch eine Kältemischung ab. Das auf dem Filter befindliche Product wird nun zuerst mit gekühltem und mit wenig Salzsäure versetztem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach gelblich abfließt, und sodann noch zwei- bis dreimal mit kaltem reinen Wasser nachgewaschen. Das Verschwinden der Säure zeigt sich dadurch an, dass sich das durchlaufende Waschwasser violett färbt. Nun wird noch möglichst alle Flüssigkeit durch Absaugen entfernt und der erhaltene Körper schliesslich über concentrirter Schwefelsäure und gebrannten Kalk im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 80% des Gewichts des angewandten Anthragallols.

Die so erhaltene Substanz stellt ein leuchtend hochroth gefärbtes, fein krystallinisches Pulver dar, und kann man unter dem Mikroskop recht gut grössere, hellgelbe, rhombische Tafeln von einem feinkörnigen dunkleren Pulver, womit sie stellenweise bedeckt sind, unterscheiden.

In Wasser löst sich das Product mit schön violetter Farbe, die aber nach einiger Zeit verschwindet, wobei sich ein braungelber, äusserst fein vertheilter Niederschlag abscheidet, der beim Aufrühren eigenthümlich flimmert. Im trockenen Zustande hingegen hält sich der Körper Jahre lang ganz unverändert. Alle Versuche, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, schlugen wegen seiner leichten Zersetzlichkeit fehl.

Er löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, mit rother bis gelber, in Alkalien mit schöner grüner Farbe, ist aber nach dem Erhitzen oder in Berührung mit Alkohol und Wasser schon nach längerem Stehen der Lösung nicht mehr in unverändertem Zustande enthalten. Somit zeigt dieser Körper ein sehr labiles Verhalten und wir wollen ihn Pseudonitroanthragallol nennen.

Die Analysenresultate desselben sind folgende:

- I. 0·3062 g Substanz gaben 0·5994 g Kohlensäure und 0·0623 g Wasser.
0·4770 g Substanz gaben 19·6 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 743 mm .
- II. 0·2834 g Substanz gaben 0·5565 g Kohlensäure und 0·0669 g Wasser.
- III. 0·3680 g Substanz gaben 0·7313 g Kohlensäure und 0·0829 g Wasser.
- IV 0·5137 g Substanz gaben 0·9916 g Kohlensäure und 0·1023 g Wasser.
- V 0·3886 g Substanz gaben 0·7494 g Kohlensäure und 0·0787 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C	53·40	53·54	54·20	52·65	52·59
H	2·25	2·62	2·50	2·21	2·24
N	4·65	—	—	—	—
	Gefunden im Mittel			Berechnet für $C_{14}H_7O_5NO_2$	
C.	53·27			55·81	
H	2·36			2·33	
N	4·65			4·55	

Die Substanzen der Analysen I bis IV stammen von verschiedenen Nitrierungen, die der Analysen IV und V beziehen sich auf ein und dieselbe Substanz, welche versuchsweise durch 14 Stunden im Soxhlet mit wasser- und alkoholfreiem Äther extrahirt wurde. In diesem Falle war die Substanz nicht durch Erhitzen auf 100° C., sondern nur durch Stehenlassen über concentrirter Schwefelsäure und gebrannten Kalk im Vacuum getrocknet worden.

Da nun der Kohlenstoffgehalt viel zu niedrig gefunden wurde, ein Reinigen der Substanz durch Umkrystallisiren aber unmöglich ist, dürfte die Differenz in den Zahlen durch eine bei der Nitrierung entstandene Verunreinigung der Substanz begründet sein.

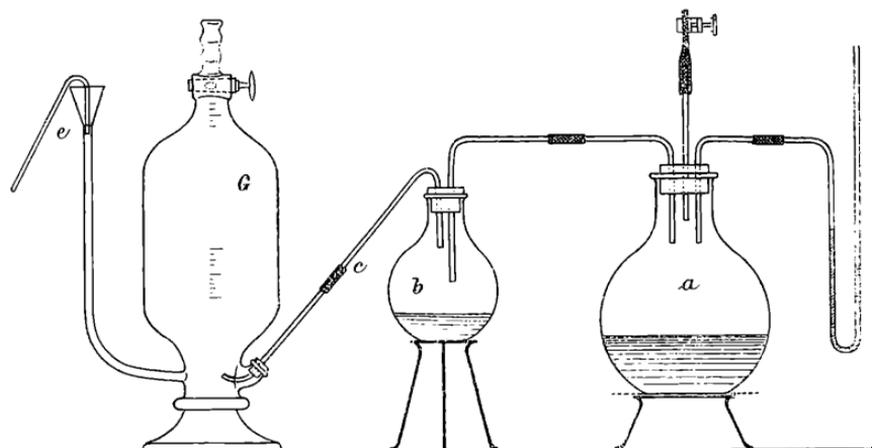
Trockene Nitrierung von Anthragallol.

In analoger Weise wie die Nitrierung von Polyoxyanthrachinonen von den Farbenfabriken¹ »vorm. F. Bayer & Co.« in Elberfeld zur Herstellung von wasserlöslichen Nitrooxyanthradichinon-Farbstoffen im Grossen durchgeführt wird, versuchten wir es beim Anthragallol. Dasselbe wurde in möglichst fein gepulvertem Zustande auf ein grosses Uhrglas in dünner Schichte ausgebreitet und dieses über ein grosses flaches Gefäss mit rauchender Salpetersäure gestellt und mit einer Glasglocke überdeckt. Nach etwa 20 Stunden ist die Nitrierung beendet und muss das entstandene Pseudonitroanthragallol eine feurig rothe Farbe haben. Bei zu langer Einwirkung der Salpetersäuredämpfe entsteht ein gelbgefärbtes Oxydationsproduct, indem wahrscheinlich Salpetersäure durch eine langsame Destillation auf dem Anthragallol sich niederschlägt; wenigstens wird dasselbe stark feucht und zeigen sich auch Tröpfchen von Salpetersäure. Das nitrirte Anthragallol wird dann über Kalk und Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet und erweist sich dem Aussehen und allen Reactionen nach völlig identisch mit dem auf nassem Wege hergestellten Pseudonitroanthragallol. Von Interesse ist auch eine auf diesem Wege quantitativ ausgeführte Nitrierung, welche eine Gewichts-

zunahme des Anthragallols um $24 \cdot 46\%$ ergab, während theoretisch der Anlagerung des Atomcomplexes $\text{OH}-\text{NO}_2$ an dasselbe eine Zunahme von $24 \cdot 61\%$ entspräche.

Einwirkung von Wasser auf das Pseudonitroanthragallol.

Wie schon früher erwähnt, zersetzt sich das Pseudoprodukt bei der Behandlung mit Wasser und anderen Agentien. Diese Reaction vollzieht sich beim Kochen sehr schnell. Die rothe Farbe des mit Wasser übergossenen Pseudokörpers, respective der violette Ton seiner Lösung verschwindet beim



Erhitzen, und es bildet sich unter Schäumen ein gelbbrauner Körper, der sich nicht weiter durch Wasser zersetzt und stickstoffhaltig ist. Die Ausbeute beträgt etwa 80% vom Gewichte des angewandten Nitrokörpers. Dieses Schäumen rührt von einer ziemlich starken Gasentwicklung her. Um nun die Menge und Zusammensetzung des entstehenden Gases zu bestimmen, wurden etwa 15 g in den Kolben *b* des in obenstehender Figur gezeichneten Apparates mit kaltem Wasser übergossen, und, um die Luft aus den Röhren und Gefäßen zu verdrängen, aus dem Kolben *a*, der mit einem Manometer und einem Dampf-ablassrohr armirt war, ein ziemlich starker Dampfstrom durch den Apparat geschickt. Dabei muss eine Erwärmung des Inhaltes von *b* durch Kühlen des Kolbenbodens so lange hintangehalten werden, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt und

durch Wasserdampf ersetzt ist, was ja durch Eintauchen der Glasröhre *c* in kaltes Wasser leicht erkannt werden kann. Ist dies der Fall, so verbindet man *c* mittelst eines kurzen Schlauches mit dem Glasgasometer *G* und erwärmt jetzt vorsichtig den Kolben *b*. Die Gasentwicklung tritt bald ein und der Gasometer füllt sich mit dem Gase. Das Wasser aus demselben läuft durch das Trichterrohr *e* und den eingepassten Schlauch ab. Zum Schlusse lässt man durch den Dampfstrom alles Gas in den Gasometer überführen. Aus 15 g Pseudonitroanthragallol wurden etwa 700 cm^3 eines farblosen Gases erhalten, welches sofort einer Analyse mit der Bunte'schen Bürette unterworfen wurde und folgende Zusammensetzung ergab:

Kohlensäure.	.83% (Volumpercente)
Stickoxyd (NO)	13%
Stickstoff	4%.

Schon Strecker beobachtete bei der Behandlung von Nitrooxyalizarin mit Wasser geringe Mengen von Stickoxydgas, und Brasch bemerkt dazu, dass dasselbe nur bei Anwendung von nicht vollkommen von Salpetersäure befreiter Substanz sich bilde, während sonst sich beim Kochen des Pseudonitropurpurins mit Wasser nur geringe Mengen eines farblosen Gases, jedoch kein Stickoxyd entwickeln. Die übrigens nicht geringe Gasentwicklung bei unserem Pseudonitroanthragallol dürfte von einer Nebenreaction herrühren, deren Mechanismus uns noch nicht bekannt ist.

Das in dem Kolben *b* zurückgebliebene Zersetzungsproduct des Pseudonitroanthragallols mit Wasser wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schied sich der Körper in schwärzlichen Krystallknollen aus. Behufs weiterer Reinigung wurden diese nach Trennung von der Mutterlauge wieder in wenig heissem Alkohol gelöst und so lange heisser Petroleumäther (vom Siedepunkte unter 100°) zugesetzt, bis eine leichte Trübung eintrat. Nun wurde nochmals zum Kochen erhitzt und dann langsam abkühlen gelassen. Nach längerem Stehen scheidet sich der Körper krystallinisch aus und konnte nach

fünfmaligem Umkrystallisiren in schön goldbraunen, leichten Krystallfederchen rein erhalten werden, die sich unter dem Mikroskop betrachtet als homogen erwiesen. Er ist sehr leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform, fast gar nicht in Wasser und Petroleumäther löslich. In Alkalien löst sich die Substanz mit grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit rother bis brauner Farbe. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 224°

Nach dem Trocknen bei $100\text{--}110^{\circ}$ C. wurden bei der Elementaranalyse folgende Werthe gefunden:

- I. $0\cdot2576$ g Substanz gaben $0\cdot5318$ g Kohlensäure und $0\cdot0560$ g Wasser.
 $0\cdot3279$ g Substanz gaben 13 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 736 mm .
 II. $0\cdot2867$ g Substanz gaben $0\cdot5818$ g Kohlensäure und $0\cdot0687$ g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{NO}_2$
C .	.56·30	55·34	55·81
H . .	2·43	2·66	2·32
N .	4·59	—	4·65

Nach diesen analytischen Daten liegt wohl ein Nitroderivat des Anthragallols vor, und wollen wir zunächst dieses Product mit α bezeichnen.

Um nun einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wo sich die Nitrogruppe befinde, wurde eine Oxydation des Körpers mit verdünnter Salpetersäure versucht. Dabei erhielten wir eine gelblich gefärbte, krystallinische Substanz, welche stickstofffrei war und durch Umsublimiren in blendend weissen Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt 128° C. war. Das Oxydationsproduct gab die Fluoresceïnreaction und ist, da auch der Schmelzpunkt mit dem von Phthalsäureanhydrid genau übereinstimmt, als Phthalsäure anzusehen. Demnach befindet sich die Nitrogruppe in demselben Kern wie die drei Hydroxylgruppen.

Einwirkung von Alkohol auf das Pseudonitroanthragallol.

Beim Kochen des Pseudonitroanthragallols mit wenig absolutem Alkohol löst es sich unter Gasentwicklung auf und es scheiden sich sodann entweder gleich oder nach dem Abkühlen der syrupdicken Flüssigkeit goldgelbe, feine Nadeln ab. Nach mehrstündigem Stehen wurden diese abgesaugt, mit ganz wenig kaltem Alkohol gewaschen und dann aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich der Körper in sehr schönen goldgelben, langen Nadeln reichlich aus. Er löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, wenig in Äther Benzol, fast gar nicht in Wasser; die Lösung in Alkalien ist grün, die in concentrirter Schwefelsäure roth. Beim Erhitzen verkohlt die Substanz, ohne zu schmelzen.

Die bei 110° C. getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung nachstehende Resultate:

- I. 0·3243 g Substanz gaben 0·6653 g Kohlensäure und 0·0702 g Wasser.
0·3843 g Substanz gaben 15·8 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 752 mm .
- II. 0·4231 g Substanz gaben 0·8672 g Kohlensäure und 0·0900 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{14}H_7O_5NO_2$
C	.55·95	55·89	55·81
H	2·40	2·36	2·32
N	4·66	—	4·65

Dieses Product, welches wir mit β bezeichnen wollen, und das ebenfalls ein Nitroderivat des Anthragallols ist, wurde gleichfalls einer Oxydation durch verdünnte Salpetersäure unterworfen, wobei sich Phthalsäure als Oxydationsproduct ergab. Auch hier muss sich demnach die Nitrogruppe in demselben Kern wie die Hydroxylgruppen befinden.

Das bei der Einwirkung von Alkohol, wie schon erwähnt, auftretende Gas riecht ganz schwach nach Äthylnitrit und ist, sofern es noch nicht durch Wasser oder Alkohol gewaschen

wurde, schwer, mit einer weisslichen Flamme ähnlich jener des Äthylnitrits brennbar.

Zur Analyse wurde das Gas in demselben Apparate dargestellt und aufgefangen, der bei Product α in Verwendung kam, nur wurde aus dem Kolben a nicht ein Wasserdampfstrom, sondern ein Dampfstrom von absolutem Alkohol durch den Apparat geschickt. Aus 10 g Pseudonitroanthragallol wurden auf diese Weise etwa 300 cm^3 dieses Gases erhalten.

Da dasselbe im Gasometer G , beim Aufsteigen durch das Wasser, respective den sich bildenden, verdünnten Alkohol gewaschen wurde, konnte es kein Äthylnitrit mehr enthalten und war auch nicht mehr brennbar. Es wurde sofort der Untersuchung unterworfen, wobei sich folgendes ergab:

Beim Überfüllen des Gases in die Bunte'sche Bürette zeigte sich, dass durch Wasser ein Theil des Gases absorbiert wurde, indem eine Volumsverminderung von 47 % eintrat; der Rest des Gases nach dieser 47 procentigen Abnahme setzte sich in folgender Weise zusammen:

Kohlensäure.	.39·6 % (Volumpercente)
Stickoxyd. .	0·0
Sauerstoff.	3·0
Stickstoff	.57·0

Wie schon bei der Darstellung des Nitrokörpers β erwähnt, scheidet sich derselbe aus der syrupdicken Lösung des Pseudonitroanthragallois in Alkohol krystallinisch aus. Die Ausbeute beträgt jedoch nur etwa 20 % des angewendeten Pseudoproductes. Bemerkenswerth ist noch, dass diese Reaction mit Alkohol auch schon in der Kälte langsam vor sich geht. Es wurden einmal 50 g Pseudonitroanthragallol mit absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt und dann stehen gelassen. Die Gasentwicklung fing bald an, und dabei stieg die Temperatur von 16° C. auf 26° C. Überdies war in diesem Falle die Ausbeute an Nitroproduct β etwa 30 %.

Es muss sich demnach ein grosser Theil von Substanz in der von den Krystallen des Körpers β abfiltrirten, syrupdicken, schmierigen, dunkelbraunen Flüssigkeit befinden. Es wurde nun versucht, aus diesem Syrup ein krystallisirbares Product

zu gewinnen, allein mit negativem Erfolg. Dagegen gelang es ein amorphes Amidoprodukt, durch Reduction mit Schwefelammonium, daraus zu gewinnen, dessen Absorptionsspectrum denen der beiden anderen Amidoprodukte sehr ähnlich ist. Übrigens ist die Untersuchung dieses Syrups noch nicht abgeschlossen.

Amidierung des Nitrokörpers α .

Die Reduction dieses Nitroproductes zu einem Amidokörper kann am besten durch Schwefelammonium bewirkt werden, indem man die feingepulverte Substanz mit verdünntem Ammoniak übergiesst und in diese Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einleitet. Die grüne Lösung ändert ihre Farbe bald in Rothbraun.

Zur Vollendung der Reaction erwärmt man schliesslich auf $50-60^{\circ}$ am Wasserbade, rührt gut um und leitet dann noch bis zum vollständigen Abkühlen Schwefelwasserstoff ein. Der Amidokörper fällt in mikroskopisch kleinen, braunen Nadeln aus, welche von der gelbbraunen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt werden. Die sattbraune Masse wird erst mit etwas Wasser, dann mit wenig Alkohol, und schliesslich mit Äther und Schwefelkohlenstoff, worin der Körper fast unlöslich ist, zur Entfernung von etwa ausgeschiedenem Schwefel, gewaschen. Der Schwefelkohlenstoff wird schliesslich wieder durch Äther verdrängt. Umkrystallisirt wird das Product am besten mit Essigäther, aus welchem es sich beim Erkalten der tiefrothen Lösung in kleinen, oft sternförmig gruppirten, prismatischen Nadeln abscheidet. Zweckmässig engt man die Lösung etwas ein.

Dieses Amidoprodukt löst sich in Wasser, Alkohol, Essigäther und Benzol mit rother, in Alkalien mit tief blutrother Farbe. Versetzt man seine Lösung mit einer Säure, so wird dieselbe hellroth und es scheidet sich sodann ein rothbrauner Niederschlag in Flocken ab, der sich jedoch in obigen Lösungsmitteln, wenn auch schwerer, wieder löst.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0·2399 g Substanz gaben 0·5419 g Kohlensäure und 0·0738 g Wasser.

0·2594 g Substanz gaben 12 cm^3 Stickstoff bei 19·5 C. und 750 mm .

In 100 Theilen:

		$C_{14}H_7O_5NH_2$
C	.61·61	61·99
H	3·42	3·33
N	5·22	5·17

Amidirung des Nitroproductes β .

Die Reduction dieses Nitrokörpers wurde in ganz analoger Weise durch Schwefelammonium bewirkt, wie dies bei der Amidirung des Nitroproductes α bereits beschrieben wurde. Das Aussehen des ebenfalls in mikroskopischen Nadeln ausfallenden Amidproductes β ist fast genau so wie das von α . Nur scheint seine Löslichkeit im Schwefelammonium noch geringer zu sein, da die abgesaugte Reductionsflüssigkeit meist rein gelb war. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurde der Körper rein erhalten in kleinen Nadelchen, welche zum Unterschiede mit Amidproduct α einen schwachen, grünlichen Metallschimmer zeigten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie bei α .

Die Elementaranalyse der bei 100—110° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0·3289 g Substanz gaben 0·7466 g Kohlensäure und 0·1037 g Wasser.

0·2203 g Substanz gaben 10·4 cm^3 Stickstoff bei 20·2° C. und 744 mm .

In 100 Theilen

		$C_{14}H_7O_5NH_2$
C.	.61·91	61·99
H	3·50	3·33
N	5·25	5·17

Herr Regierungsrath Prof. Eder, der die grosse Güte hatte, die Untersuchung der Absorptionsspectra der Nitro- und Amidokörper auszuführen, theilt darüber Nachfolgendes mit:

»Die Absorptionsspectra wurden mittelst eines Krüss'schen Spectralapparates (mit einem Prisma von Leichtflint) beobachtet, wobei in Anbetracht der grossen Durchlässigkeit der

verwendeten Glaskörper für Blau und Violett die Absorptionsbänder auch in diesen Bezirken gut beobachtet werden konnten.

Um jedoch die Absorption in den stärker brechbaren Bezirken an der Grenze des Ultravioletts, wo das Auge nur unsichere Beobachtung zu liefern vermag, sicher zu stellen, wurden mittelst eines Spectrographen Photographien der Absorptionsspectra hergestellt. Die Resultate sind in der üblichen Art und Weise in der Form von Absorptionscurven auf Tafel I, Fig. 1—9 dargestellt. Die obere Curve in den einzelnen Figuren bezieht sich auf die Absorption der concentrirteren, die untere auf jene der verdünnteren Lösung. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass sämmtliche Nitroderivate eine namhafte Absorption gegen den stärker brechbaren Theil des Spectrums aufweisen.

Die Absorptionscurve des Pseudonitroanthragallols Fig. 3 in alkoholischer Lösung zeigte in entsprechend verdünnter Lösung zwei Absorptionsmaxima, eines nächst *D* im Gelbgrün, ein zweites im Blau.

Bemerkenswerth ist das Absorptionsspectrum des β -Nitroanthragallols Fig. 5 in wässriger, mit wenig Ätzkali versetzter Lösung. Die rein smaragdgrüne Lösung zeigt bei entsprechender Concentration eine ziemlich gleichmässige Absorption von Roth bis Gelb, anderseits von Blaugrün bis Ultraviolett, so dass ein ziemlich eng begrenztes, smaragdgrünes Band im Spectrum bemerkbar ist; bei stärkerer Verdünnung jedoch tritt Durchlässigkeit im Orangeroth auf.

α -Nitroanthragallol Fig. 7, in Alkohol gelöst, zeigt bei grösserer Verdünnung eine sprungweise ansteigende Absorptionscurve gegen Violett.

Am auffallendsten jedoch sind die Absorptionsspectra der Amidoproducte Fig. 8, welche drei Absorptionsstreifen im Gelbgrün, Grün und Hellblau zeigen, jedoch wie dies bei derartigen Farbstoffen häufig der Fall ist, bei stärkerer Concentration in ein geschlossenes Band zusammenfliessen; die Amidoproducte, welche aus α - und β -Nitroanthragallol, sowie das aus der schmierigen Mutterlauge von β -Nitroanthragallol gewonnene zeigen die erwähnten drei Absorptionsstreifen genau an derselben Stelle, wie durch mehrfache Coincidenzversuche dieser Absorptionsstreifen sichergestellt wurde, jedoch scheint die

relative Stärke dieser drei Streifen nicht in allen Fällen vollkommen dieselbe zu sein, obgleich sie sehr ähnlich ist.

Die wässerige Lösung von β -Amidoanthragallol Fig. 9 zeigt gleichfalls getrennte Absorptionsstreifen, jedoch nicht so deutlich wie dies in der alkoholischen Lösung beobachtet werden konnte, vielmehr erscheinen nur bei grösserer Verdünnung zwei Absorptionsstreifen im Grün und Blaugrün, welche eine andere Lage im Spectrum besitzen, als dies bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung der Fall ist. In der alkoholischen Lösung ist die ganze Absorption weiter gegen die rothe Seite des Spectrums verschoben, während sie in der wässerigen Lösung etwas weiter gegen das stärker brechbare Ende des Spectrums zu liegt.

In ähnlicher Weise ist das Absorptionsband der Lösung von β -Nitroanthragallol in concentrirter Schwefelsäure Fig. 6 weiter gegen roth zu verschoben als das Absorptionsband der alkoholischen Lösung, ohne dass jedoch eine wesentliche Änderung des Aussehens der Absorptionsstreifen bei frisch hergestellter Lösung zu bemerken wäre, was übrigens ebenso wie die hier nicht speciell erörterten Absorptionsspectra unmittelbar aus der in Fig. 1—9 gegebenen, graphischen Darstellung hervorgeht«.

Herr Regierungsrath Prof. v. Perger hatte die Güte, die Nitro- und Amidoverbindungen auf die Färbekraft zu untersuchen und theilt uns darüber mit, dass diese Farbstoffe sich gleich den übrigen Alizarinfarbstoffen verhalten, d. h. gefärbte Metallacke bilden. Die Farbtöne, welche die Nitroverbindungen auf Kattun, der mit Aluminium- und Eisenbeizen vorgedruckt ist, hervorrufen, sind lichtbraun.

Die Färbungen der drei Nitroverbindungen sind nicht wesentlich von einander zu unterscheiden, β -Nitroanthragallol zeigt die relativ intensivste, Pseudonitroanthragallol die schwächste Färbung bei gleichem quantitativen Ausfärben.

Die beiden Amidoproducte färben die aluminiumgebeizte Waare rothviolett, und zwar β -Amidoanthragallol intensiver als das α -Amidoproduct. Eisenbeizen werden grauviolett.

Gegen Seife (0·1% Lösung von Marseiller Seife) erwiesen sich die Proben bei 60° C. als echt.

Das Amidoderivat und die Nitroverbindungen wurden auf gebeizter Wolle gefärbt, zu welchem Zwecke Schafwolle mit Kaliumbichromat und Weinstein, Aluminiumsulfat und Weinstein, Eisensulfat, Aluminiumsulfat und Weinstein in bekannter Weise gebeizt wurde. Die derart vorbereiteten und gewaschenen Gewebe wurden mit je 6% Farbstoff (vom Gewicht der Waare) gefärbt.

	Aluminium- lacke	Chromlacke	Eisenaluminium- lacke
β -Amidoderivat färbt	violett	violett	dunkelviolettblau
β -Nitroanthragallol färbt	dunkelbraun	dunkelgrün- braun	dunkelbraun.

Die Farbtöne des Amidoderivates zeichnen sich durch die violette Nüance aus, welche durch Eisenverbindungen wesentlich zu braunviolett geändert wird. Die Farbenintensität ist eine bedeutende, ebenso die Wasch- und Seifenechtheit.

Nach dem Verfahren der Erzeugung von Türkischroth erhielt man mit dem Amidoderivat violette seifenechte Färbungen, welche auch die Verwendbarkeit des Farbstoffes nach dieser Richtung erwiesen.

Benzoyl- und Nitrobenzoylanthragallol.

Bevor wir die früher beschriebenen Zersetzungsproducte des Pseudonitroanthragallols näher studirt hatten, versuchten wir, von einem Anthragallol, dessen Hydroxylgruppen geschützt waren, zu einem Nitroproducte zu gelangen. Da sich das Acetylanthragallol hiezu nicht eignete, stellten wir das bisher noch nicht bekannte Tribenzoylproduct her und nitrirten dieses.

Die Benzoylirung des Anthragallols gelang nach einigen Versuchen ziemlich leicht in folgender Weise: Man übergießt das feingepulverte Anthragallol mit etwas mehr Benzoylchlorid als es eben noch aufsaugen kann und erwärmt den dicken Brei sehr vorsichtig, bis Alles gelöst ist. Dann verbindet man die Eprouvette oder das Kölbchen mit einem Steigrohr und erhitzt mehrere Stunden zum gelinden Sieden. Nach dem Abkühlen und längeren Stehen erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher erst mit etwas Eisessig verrieben und dann abgesaugt wird. Die Krystalle werden mit Alkohol

gewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach gelblich abläuft. Umkrystallisirt wurde der Körper zuerst aus Eisessig, in welchem das Benzoylanthragallol in der Siedehitze ziemlich löslich ist. Er scheidet sich dann in kleinen schwefelgelben Blättchen aus. Der Schmelzpunkt stieg bei mehrmaligem Umkrystallisiren von 200 auf 211° C., während die vorgenommenen Verbrennungen einen mit steigendem Schmelzpunkt stetig fallenden Kohlenstoffgehalt erkennen liessen. Der Grund zu diesem anormalen Verhalten liegt wohl darin, dass durch die lange Einwirkung des kochenden Eisessigs eine theilweise Verseifung des Benzoylanthragallos eintritt. Thatsächlich konnte nach dem freiwilligen Verdunsten eines kleinen Theiles der Mutterlauge von der dritten Krystallisation das Auftreten von Benzoësäure constatirt werden. Um diesem Übelstande abzu- helfen, wurde folgende Krystallisationsmethode versucht und auch geeignet befunden: Das trockene Benzoylanthragallol wird in sehr wenig Benzoylchlorid bei Siedehitze gelöst — es ist in diesem sehr leicht löslich — und dazu kochender Eisessig in ziemlichem Überschuss gegeben. Beim Abkühlen scheidet sich der Körper recht schön in Blättchen aus, welche einen nach zweimaligem Umkrystallisiren constanten Schmelzpunkt von 207° C. zeigten.

Die Elementaranalyse des bei 120° getrockneten Benzoylanthragallos gab folgende Resultate:

- I. 0·3256 g Substanz gaben 0·8754 g Kohlensäure und 0·1028 g Wasser.
 II. 0·3785 g Substanz gaben 1·0495 g Kohlensäure und 0·1191 g Wasser.
 III. 0·3769 g Substanz gaben 1·0138 g Kohlensäure und 0·1221 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3$
C	73·33	73·24	73·36	73·95
H	3·51	3·50	3·60	3·51

Bei einem Benzoylanthragallol, welches drei-, respective viermal aus kochendem Eisessig allein umkrystallisirt war,

wurde ein Kohlenstoffgehalt von nur 72·75%, respective 70·82% gefunden.

Nitrirung des Benzoylanthragallols.

Das Benzoylanthragallol ist gegen Salpetersäure ziemlich widerstandsfähig und wird erst bei längerem Kochen mit derselben vollständig verbrannt, respective in ein Oxydationsproduct verwandelt. Bei der Nitrirung verfährt man auf folgende Weise: In rauchende Salpetersäure, welche auf etwa 30° erwärmt ist, trägt man portionsweise das Benzoylanthragallol ein und wartet immer, bis jede Partie sich gelöst hat. Dann erwärmt man stärker, auf etwa 50—55°, bis Gasentwicklung beginnt und stellt dann beiseite. Nach einiger Zeit erwärmt man wieder schwach und lässt dann ganz abkühlen. Dabei krystallisirt ein rothgelber Körper aus, welcher abfiltrirt wird. Aus der Mutterlauge kann durch Verdünnen mit Wasser eine neue Menge des Körpers gefällt werden. Das Nitrobenzoyl-Anthragallol ist in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig jedoch löslich. Aus letzteren beiden kann es auch umkrystallisirt werden. In kalter Kalilauge ist es unlöslich, beim Erhitzen tritt Verseifung ein, welche sich durch Grünfärbung der Lösung kennzeichnet. Der Schmelzpunkt ist 209°

Der Analyse wurde eine Substanz unterworfen, welche aus Eisessig in schönen goldgelben Krystallblättchen erhalten wurde, und gab folgende Resultate:

0·3388 g Substanz gaben 0·8375 g Kohlensäure und 0·0914 g Wasser.

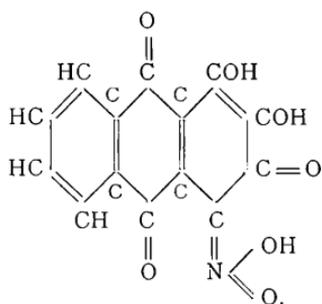
0·3010 g Substanz gaben 6·8 cm^3 Stickstoff bei 20·8° C. und 750 mm .

In 100 Theilen:

		$C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6 \cdot NO_2 \cdot (C_6H_5COO)_3$
C	.67·46	68·51
H	3·00	3·1
N	2·20	2·28

Was nun die Constitution der bisher beschriebenen Körper anbelangt, so kann man bei dem Pseudonitroanthragallol, da

es ein sehr labiler Körper ist, nur die Vermuthung aussprechen, dass es vielleicht nachstehende Constitution besitzt:



Jedoch erklärt diese Formel keineswegs die Gewichtszunahme von 24.4% , welche bei der trockenen Nitrirung gefunden wurde.

Da die beiden stabilen Nitroproducte α und β bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Phthalsäure geben, ist man gezwungen, bei beiden für die Nitrogruppe folgenden Ort anzunehmen:



Das Nitrooxalizarin von Strecker, das jetzige Nitropurpurin von Brasch, gibt mit Kalilauge eine johannisbeerrothe Färbe, unsere Nitroproducte aber, in ähnlicher Weise behandelt, werden grün gefärbt; und so kann wohl auch nicht daran gedacht werden, dass eines unserer Nitroproducte identisch mit dem Nitropurpurin wäre.

Die erwähnten Producte α und β , welche schon ihrem äusseren Ansehen nach vollständig verschieden sind, zeigen auch gegen Kalilauge ein ungleiches Verhalten, und zwar bleibt bei Körper β die schön grüne Farbe der alkalischen Lösung viel länger intact als bei Körper α .

Die weitere Untersuchung wird lehren, ob ein Übergang der einen Modification in die andere leicht möglich ist. Von allen theoretischen Speculationen soll vorderhand abgesehen werden, da wir noch nicht über genügendes experimentelles Beweismaterial verfügen, um die Isomerie der beiden Nitrokörper befriedigend aufzuklären.

Die beiden Amidoproducte dürften wohl als identisch angesehen werden können. Denn erstens sind, abgesehen von

ihrer äusserlichen Ähnlichkeit, die Spectralreactionen für beide identisch, und zweitens ist auch ihr Färbevermögen fast ganz dasselbe.

Wir wollen nun versuchen, eine Nitrogallussäure herzustellen, um durch Condensation derselben mit Benzoësäure zu einem der obigen Nitroproducte zu gelangen. Durch Condensation von Gallussäure mit Paranitrobenzoësäure wurde ein Product erhalten, welches bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Nitrophthalsäure gab. Dann wollen wir noch die Amidoproducte diazotiren, um zu Tetraoxyanthrachinon zu gelangen.

In Kürze zusammengefasst hat sich aus unserer Arbeit Folgendes ergeben:

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anthragallol bei -15° C. wird ein labiler rother Körper gebildet, der Pseudonitroanthragallol genannt wird.

Durch Einwirkung von Wasser auf dieses Product erhält man einen braungelben stabilen Nitrokörper, der die Zusammensetzung $C_6H_4(CO)_2C_6(OH)_3NO_2$ hat und durch Reduction mit Schwefelammon in den Amidokörper $C_6H_4(CO)_2C_6(OH)_3NH_2$ übergeführt wird.

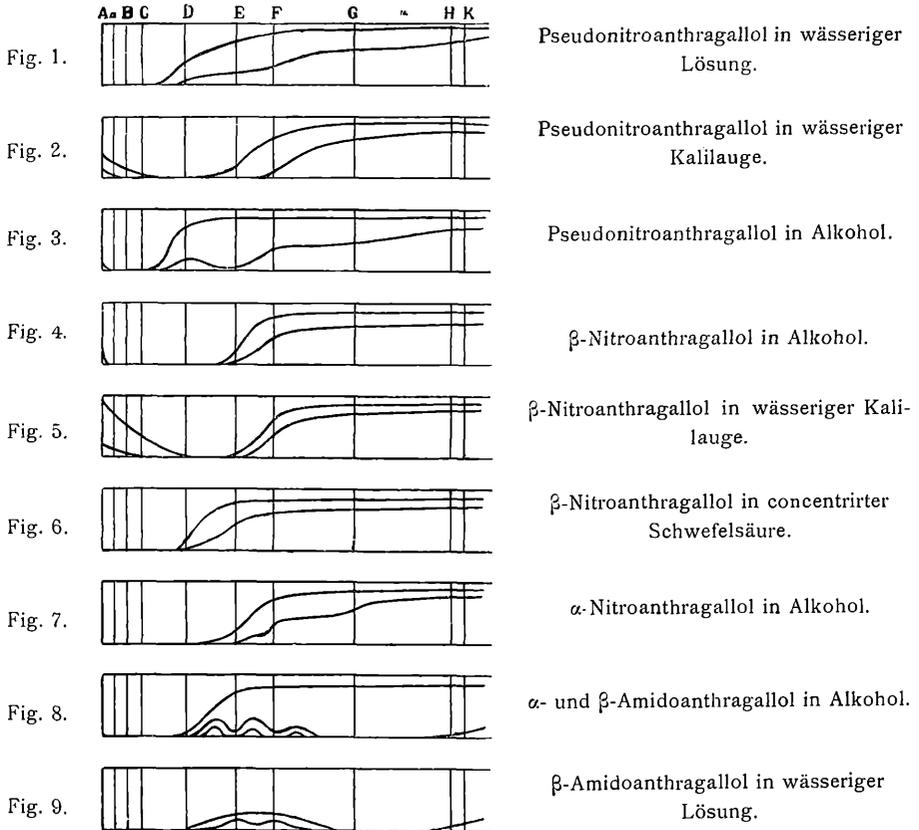
Lässt man Alkohol auf das Pseudonitroanthragallol einwirken, so erhält man einen orangegelben Körper, der ebenfalls als ein stabiles Nitroproduct angesehen werden kann und aus welchem bei der Amidirung gleichfalls ein Amidoprodukt erhalten wird.

Da die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei beiden Nitrokörpern Phtalsäure liefert, befinden sich ihre Nitrogruppen in demselben Kern wie die Hydroxylgruppen.

Ferner wurde das Tribenzoylanthragallol und das Mononitrotribenzoylanthragallol dargestellt.

Zum Schlusse erübrigt uns noch die angenehme Pflicht, Herrn Regierungsrath Prof. v. Perger, sowie Herrn Regierungsrath Prof. Eder für ihre freundlichen Beiträge den wärmsten Dank auszusprechen.

M. Bamberger u. F. Böck: Nitroverbindungen des Anthragallols.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [106_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Bamberger Max, Böck Fritz

Artikel/Article: [Über Nitroverbindungen des Anthragallols. 272-290](#)