

Autoxydationsproducte des Anthragallols

(I. Mittheilung)

von

Max Bamberger und Arthur Praetorius.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1901.)

Wie bekannt verfärbt sich die alkalische Lösung des Anthragallols beim Stehen an der Luft. Um diese Veränderung zu studieren, leiteten wir durch eine stark alkalische Lösung des Anthragallols längere Zeit atmosphärische Luft hindurch und bedienten uns hiezu eines continuierlich wirkenden Apparates, der aus einer meterlangen, weiten, mit groben Glasperlen beschickten Glasröhre bestand, in welche zugleich Luft und alkalische Lösung eingesaugt wurden.¹

In dem entstandenen Reaktionsgemische konnte nach dem Ansäuern Wasserstoffsuperoxyd in erheblicher Menge nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass der Process mit Sauerstoffactivation verbunden ist.

Aus der alkalischen Lösung ließ sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Äther ein schwefelgelber Körper gewinnen, der sehr gut aus Äther, Alkohol und Wasser umzukrystallisieren ist, und aus diesen Lösungsmitteln

¹ Eine größere Menge des zu diesen Versuchen nöthigen Anthragallols verdanken wir der besonderen Liebenswürdigkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, und sei es uns an dieser Stelle gestattet, dafür den ergebensten Dank auszusprechen.

Das uns übersendete Anthragallol war frei von Rufgallussäure und ergab, der Elementaranalyse unterworfen, nachstehende Zahlen: Gef. C 65·43, H 3·5. Ber. C 65·63, H 3·12.

in schönen tafelförmigen Krystallen erhalten wird, die bei 197° schmelzen und sich mit blutrother Farbe in Alkalien lösen.

Die Analyse der bei 115° getrockneten, von verschiedenen Bereitungen herrührenden Substanz ergab nachstehende Zahlen:

- I. 0·4887 g Substanz gaben 1·1082 g Kohlensäure und 0·1784 g Wasser.
 II. 0·3606 g Substanz gaben 0·8174 g Kohlensäure und 0·1300 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	61·84	61·81
H	4·05	4·00

Aus diesen Analysendaten lässt sich die einfachste Formel $C_{12}H_{10}O_5$ berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5$
C	61·82	61·54
H	4·02	4·20

Das aus dieser Substanz durch Kochen mit frisch bereitetem Silbercarbonat erhaltene Silbersalz ist violettroth, krystallisiert in feinen Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2890 g Substanz gaben 0·1397 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O_5Ag_2$
Ag	48·4	48·2

Um etwas über die Rolle, welche die Sauerstoffatome in der fraglichen Substanz spielen, zu erfahren, versuchten wir, einen Methyläther herzustellen, und zwar wendeten wir zuerst die vorzügliche Methode der Methylierung von F. Ullmann und P. Wenner¹ an.

¹ Berliner Berichte, 33 (1900), S. 2476.

Der gelbe Körper wurde in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, hierauf Dimethylsulfat zugefügt und die Mischung anfangs in der Kälte, später bei gelinder Wärme geschüttelt, worauf nach ganz kurzer Zeit ein Farbenumschlag eintrat und die intensiv blutrothe Lösung sich in eine gelbe umwandelte. Aus letzterer schied sich das Methylderivat sehr reichlich in schönen gelben Nadeln aus, die sich noch in verdünnten Laugen lösten und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 135° zeigten.

Derselbe Körper ließ sich auch durch Methylierung mit Jodmethyl, sowie durch Kochen der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten methylalkoholischen Lösung der Substanz gewinnen.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Resultate:

0.2284 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2027 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9O_5 \cdot CH_3$
CH_3	5.67	5.00

Aus dem eingangs erwähnten, bei 197° schmelzenden Körper erhält man bei Einwirkung von Phenylhydrazin ein prachtvoll krystallisierendes, orangerotes Derivat, das wir erst einem näheren Studium unterziehen müssen.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Constitution des interessanten Oxydationsproductes, das in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit Oxyjuglon und Oxy- α -naphtochinonessigsäure¹ zeigt, aufzuklären, hoffen aber, in Bälde in der Lage zu sein, weitere Mittheilungen machen zu können.

¹ C. Liebermann, Ber. 33 (1900) 572.