

184. Hermann Wende: Ueber Trimethylanthragallol.
(Eingegangen am 18. März.)

Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Verbindung diente ψ -Cumidin, welches sich nach einmaligem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol als genügend rein zur Weiterverarbeitung erwies. Das ψ -Cumidin wurde zunächst nach Sandmeyer's Methode in Duronitrit übergeführt. Die Ausbeute an Nitril fiel stets sehr gering aus und betrug selten mehr als 15 pCt. der theoretischen, indem sich fast gleich grosse Mengen ψ -Cumenol als Nebenproduct bildeten. Das Nitril wurde mit der 6 fachen Menge Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht im Rohr 3 Stunden auf 160—170° und 1 Stunde auf 190° erhitzt und ergab dabei fast quantitative Ausbeute an Durylsäure. Bei höherer Temperatur, oder allzulangem Erhitzen spaltet sich leicht Kohlensäure aus der Durylsäure ab.

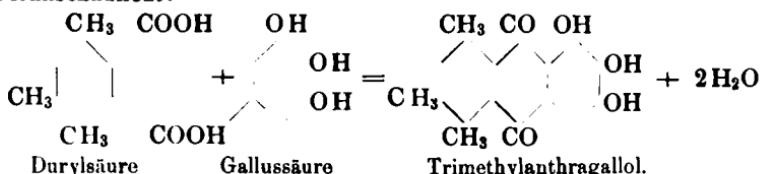
Entsprechend der Darstellung des Anthragallols nach Seubertlich¹⁾ wurde die Durylsäure mit Gallussäure und concentrirter Schwefelsäure condensirt. Zahlreiche Versuche ergaben hierbei, dass folgendes Verfahren das zweckmässigste und ergiebigste ist:

3 Theile Durylsäure, 2 Theile Gallussäure und 30 Theile conc. Schwefelsäure werden in einem Zeitraume von 8 Stunden allmählich von 70 bis auf 115° und dann bei 120° so lange erhitzt, bis eine Probe der tiefvioletrothen Lösung, mit Wasser versetzt, reichliche Mengen dunkelbrauner Flocken abscheidet, ohne dass sich nach einiger Zeit noch viel unveränderte Durylsäure in Gestalt einer weissen Haut auf der Oberfläche absetzt. Bei allzu langem Erhitzen oder Steigerung der Temperatur über 200° steigen bald Blasen von Kohlensäure aus der Flüssigkeit auf und die mit Wasser behandelte Flüssigkeit scheidet eine Masse ab, die um so mehr verkohlt ist, je höher und je länger man erhitzt hat. Das erhaltene Product wurde zur Entfernung überschüssiger Durylsäure und der Schwefelsäure wiederholt mit viel Wasser ausgekocht, alsdann mit verdünntem Alkohol und schliesslich mit Benzol extrahirt, wobei Rufigallussäure zurückbleibt und Trimethylanthragallol in Lösung geht. Letzteres nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet glänzende, braune Nadeln, die leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol löslich sind und bei 244° schmelzen.

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_9(CH_3)_3 \cdot O_3 \cdot (OH)_3$
C	68.79	68.46 pCt.
H	5.33	4.70 ▶

¹⁾ Diese Berichte X, 39.

Der Vorgang bei der Condensation wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Das Trimethylanthragallol löst sich in conc. Schwefelsäure mit violettröther Farbe; die Lösung zeigt das Spectrum des Anthragallols, nur bedeutend nach Roth hin verschoben¹⁾. Es färbt auch Beizen in denselben Tönen wie Anthragallol, nur mit einem stärkeren Stich in's Orange. In Kalilauge ist es mit grüner, in verdünntem Ammoniak mit violetter Farbe löslich; die Färbungen verschwinden aber beim Schütteln mit Luft wieder oder gehen in eine Missfarbe über.

Triacetyltrimethylanthragallol, $\text{C}_{14}\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_3$, erhält man beim Acetylieren des Farbstoffs mittelst Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron und Umkristallisiren aus Eisessig in Gestalt hellgelber rhombischer Tafeln vom Schmelzpunkt 174° .

	Gefunden	Berechnet
C	65.30	65.09 pCt.
H	5.12	4.72 ,

Sehr interessant gestaltete sich die Untersuchung des dem Trimethylanthragallol zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs. Bei der Destillation des Trimethylanthragallols über Zinkstaub durfte man erwarten, zu denselben Trimethylanthracen zu gelangen, welches Gresly²⁾ auf anderem Wege erhalten, und von welchem er auch das Chinon und eine durch Oxydation sich ableitende Dimethylanthrachinonkarbonsäure bereits in Händen hatte. —

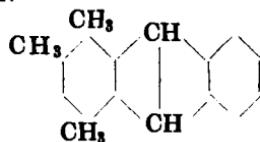
Zur Erlangung des Kohlenwasserstoffs wurden 4 gr. Farbstoff in mehreren Portionen über Zinkstaub destillirt. Dabei entstanden gleichzeitig zwei deutlich verschiedene Kohlenwasserstoffe, ein fester, anthracenähnlicher und ein flüssiger, von annähernd gleich hohem Siedepunkte, da er sich in dem liegenden Rohr, in welchem die Zinkstaubdestillation vorgenommen wurde, unmittelbar hinter dem festen Kohlenwasserstoff absetzte. Beide Kohlenwasserstoffe liessen sich übrigens leicht durch Aether trennen. Da von jedem kaum $1/4$ g vorlag, musste die Untersuchung mit grosser Vorsicht ausgeführt werden.

Der feste Kohlenwasserstoff schmolz bei 236° und zeigte eine schöne grüne Fluorescenz. Da er, um Verluste zu vermeiden, nicht

¹⁾ Anu. Chem. Pharm. 234, 239.

²⁾ Siehe Liebermann und v. Kostanecki: diese Berichte XIX, 2331.

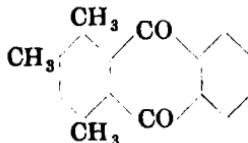
besonders weitgehend gereinigt werden konnte, dürfte er wohl mit dem Trimethylantracen:



welches nach Gresly bei 243° schmilzt, identisch sein.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ergab er eine durch Wasser fällbare Masse, welche aus zwei Substanzen bestand, die mittelst kaltem Ammoniak getrennt werden konnten. Der in Ammoniak lösliche Theil fiel aus diesem durch Säuren in weissen Flocken aus, krystallisierte aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 150° , gab mit Zinkstaub und Alkali die Anthrachinon-reaction und verhielt sich demnach ganz wie eine homologe Anthrachinonkarbonsäure, die auch als Oxydationsproduct aus Trimethyl-antracen entstehen sollte.

Der in Ammoniak unlösliche Theil krystallisierte aus verdünntem Alkohol in langen, hellgelben Nadeln und zeigte ausgesprochenen Anthrachinoncharakter. Trotz seines einheitlichen Aussehens besass er aber keinen konstanten Schmelzpunkt, was auf ein Gemenge hindeutete. Bei näherer Untersuchung fand sich diese Vermuthung bestätigt, denn es gelang, durch fractionirte Sublimation und mehrmaliges Behandeln mit kaltem Eisessig ihn in zwei Körper zu zerlegen, von denen der eine in kaltem Eisessig leicht lösliche, bei $157-160^{\circ}$ schmolz und somit wohl als identisch mit dem von Gresly erhaltenen Trimethylanthrachinon vom



Schmelzpunkt 161° , anzusehen ist. Der andere, in kaltem Wasser schwer lösliche Theil, schmolz weit über 200° und dürfte vielleicht ein theilweise entmethylirtes Anthrachinon gewesen sein, da es aus früheren Untersuchungen von Liebermann¹⁾ und von Wachendorff und Zincke²⁾ bekannt ist, dass sich die Methylgruppen der methylierten Anthracene bei den hohen Temperaturen der Zinkstaubreaction zum Theil abspalten.

Der flüssige Kohlenwasserstoff aus der Zinkstaubreaction konnte möglicherweise ein Hydrür des Trimethylantracens sein³⁾. Dies be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 168.

²⁾ Diese Berichte X, 1484.

³⁾ Die Schmelzpunkte der Hydrüre liegen beim Anthracen bekanntlich sehr niedrig. Ihre Bildung in der Zinkstaubreaction ist hier sehr wahr-

stätigte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig. Es wurde eine aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Nadeln krystallisirende, in Ammoniak unlösliche, anthrachinonähnliche Substanz erhalten, welche bei 155° schmolz und die Zahlen für Trimethylanthrachinon lieferte. Dasselbe ist höchst wahrscheinlich mit dem oben angeführten Chinon identisch.

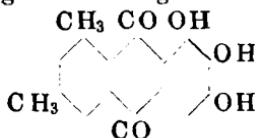
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_5(CH_3)_3O_2$
C	82.02	81.60 pCt.
H	5.63	5.60 »

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

185. W. Birukoff: Ueber Dimethylanthragallol.

(Eingegangen am 18. März.)

Bei der Condensation von *m*-Xylylsäure mit Gallussäure ist ein einziges Dimethylanthragallol von folgender Constitution zu erwarten:



Um dasselbe darzustellen kam es darauf an, leichter als es bisher der Fall war, grössere Mengen der als Ausgangsproduct benutzten *m*-Xylylsäure zu gewinnen.

Hierfür ging ich vom *m*-Xyridin $C_6H_2(CH_3)_2NH_2(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$ aus. Um dasselbe aus dem etwa gleiche Mengen *m*- und *p*-Xyridin enthaltenden käuflichen Xyridin rein zu gewinnen, sind bereits verschiedene Wege (Trennung durch die Acetverbindungen, Trennung mittelst der Xyridinsulfosäuren und Rückzersetzung der letzteren im Rohr mit rauchender Salzsäure¹⁾) angegeben worden. Sie eignen sich aber für die Trennung im grösseren Maassstabe viel

scheinlich, insofern die Hydrürung der Anthracenhomologen wahrscheinlich wie die der Benzolhomologen, um so leichter verläuft, je mehr Alkyle sich im Anthracen befinden. Bei den homologen Anthracenen ist übrigens der Schmelzpunkt der Chinone, welcher beträchtlich niedriger als der der zu gehörigen Kohlenwasserstoffe liegt, sehr auffallend.

Liebermann.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2665.