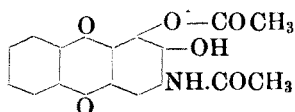


136. G. Schultz und J. Erber: Ueber Derivate
des α -Amidoalizarins.

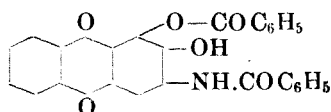
[Mittheil. aus dem chem.-techn. Laborat. der Kgl. techn. Hochsch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Februar 1902.)

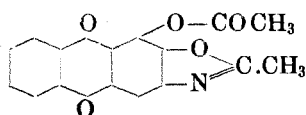
H. Roemer¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf β -Amidoalizarin ein Diacetyl- bzw. Dibenzoyl-Amidoalizarin und die entsprechenden Anhydroderivate:



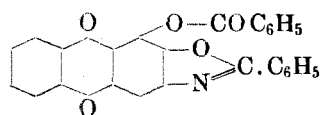
(Diacetyl- β -amidoalizarin).



(Dibenzoyl- β -amidoalizarin).



(Aethenylacetyl-amidoalizarin).



(Benzenylbenzoyl-amidoalizarin).

Das Dibenzoyl- β -amidoalizarin konnte er nicht rein darstellen und analysiren.

Da vom α -Amidoalizarin die analogen Verbindungen noch nicht bekannt waren, versuchten wir diese Lücke auszufüllen und theilen im Folgenden das Resultat unserer Untersuchungen mit.

I. Einwirkung von Essigsäureanhydrid
auf α -Amidoalizarin.

α -Amidoalizarin löst sich in Essigsäureanhydrid in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter mit rothvioletter Farbe. Kocht man α -Amidoalizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, bis die Farbe der Lösung gelblich-braun geworden ist und eine Probe sich in kalter Sodalösung nicht mehr violett färbt, so ist die Acetylierung beendet. Man saugt heiss ab und lässt erkalten. Es scheiden sich dabei rothbraune Blättchen von fast reinem Diacetyl- α -amidoalizarin vom Schmp. 245⁰ aus.

Das Diacetylproduct löst sich am besten in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Chloroform und Toluol, aus welch' Letzterem es am vorteilhaftesten zu krystallisiren ist. Schwer löslich ist es in Aether, Aceton und Benzol.

Wird es mit Alkohol gekocht, so geht es in das isomere, bei 205⁰ schmelzende Diacetyl- α -amidoalizarin (s. u.) über.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1666 [1885].

Durch heisse concentrirte Salzsäure wird es in das salzsaure α -Amidoalizarin übergeführt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Von Sodalösung wird es erst beim Kochen, von Natronlauge dagegen schon in der Kälte zerlegt.

Beim Sublimiren zersetzt es sich vollständig und hinterlässt viel Kohle.

0.3288 g Sbst.: 0.7714 g CO_2 , 0.1196 g H_2O . — 0.3540 g Sbst.: 0.8306 g CO_2 , 0.1288 g H_2O . — 0.2428 g Sbst.: 9.6 ccm N (19° , 721 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 63.71, H 3.83, N 4.13.

Gef. » 63.98, 63.65, » 4.04, 4.04, » 4.32.

Mässigt man die Einwirkung des Essigsäureanhydrids in der Weise, dass man das α -Amidoalizarin, mit geschmolzenem Natriumacetat gemischt, der Reaction des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade unterwirft, bis eben eine Probe mit Sodalösung die vollendete Reaction anzeigt, so erhält man das oben erwähnte zweite Diacetylproduct vom Schmp. 205° . Das Verhalten dieses Körpers zu den oben genannten Reagentien ist das gleiche wie das des bei 245° schmelzenden Körpers, nur mit dem Unterschiede, dass es leichter löslich ist, aus Alkohol unverändert krystallisirt und durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in den zuvor beschriebenen Körper übergeht.

0.2106 g Sbst.: 0.4918 g CO_2 , 0.0799 g H_2O . — 0.2014 g Sbst.: 0.4724 g CO_2 , 0.0708 g H_2O . — 0.1702 g Sbst.: 6.8 ccm N (21° , 725 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 63.71, H 3.83, N 4.13.

Gef. » 63.68, 63.97, » 4.22, 3.91, » 4.33.

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf α -Amidoalizarin.

Die Benzoylirung nach der Methode von Schotten-Baumann führt hier zu keinem Resultat, ebensowenig das Erwärmen mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid. Dagegen kommt man zum Ziel, wenn man das α -Amidoalizarin in kochendem Nitrobenzol löst und langsam Benzoylchlorid zugiebt, nachdem man die Flamme entfernt hat. Zuletzt erwärmt man noch auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat und kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden kann. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Reactionsproductes aus; den Rest kann man durch Zusatz von Alkohol und Aether zur Ausscheidung bringen. Der erhaltene Krystallbrei wird abgesaugt und mit Alkohol und Aether ausgekocht. Einmalige Durchführung dieser Operation genügt, um das Product analysenrein zu erhalten. Dasselbe schmilzt über 310° und bildet rothbraune Nadeln. Es ist in Alkohol und Aether fast unlöslich und in den übrigen anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Nitrobenzol.

Kochende Salzsäure ist ohne Einwirkung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe. Von kochender Soda-lösung wird es nicht verändert, wohl aber von kochender Natronlauge.

Das Benzoylproduct sublimirt unter theilweiser Zersetzung (Ab-spaltung von Benzoësäure) in prachtvollen, rothen, gelbschillernden Nadeln.

Die Analyse lieferte Zahlen für ein Monobenzoylamido-alizarin.

0.2330 g Sbst.: 0.6008 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.2572 g Sbst.: 0.6604 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.1856 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 707 mm).

C₂₁H₁₃O₅N. Ber. C 70.19, H 3.62, N 3.90.
Gef. » 70.32, 70.03, » 3.83, 3.86, » 4.09.

Aus dem Filtrat des Monobenzoyl- α -amidoalizarins scheiden sich nach einigen Tagen feine, hellbraune Nadeln vom Schmp. 255° ab. Dieses Product ist löslich in Chloroform, Toluol und Nitrobenzol und verhält sich im Uebrigen wie der oben beschriebene Körper.

Die Analyse ergab Zahlen, die für ein Dibenzoylproduct stimmen.

0.1432 g Sbst.: 0.3828 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1252 g Sbst.: 3.9 ccm N (16°, 715 mm).

C₂₈H₁₇O₆N. Ber. C 72.57, H 3.67, N 3.03.
Gef. » 72.90, 72.75, » 3.87, 3.71, » 3.42.

III. Einwirkung von Benzoylchlorid auf β -Amidoalizarin.

In Folge der verhältnissmässig leichten Gewinnbarkeit von Benzoylderivaten des α -Amidoalizarins nach der oben beschriebenen Methode haben wir Letztere auch auf das β -Amidoalizarin angewendet. Wir verfahren wie beim α -Amidoalizarin und erhielten dabei als Hauptreactionsproduct ein Dibenzoylderivat, während beim α -Amidoalizarin das Monobenzoylproduct den Haupttheil ausmachte.

Das Dibenzoyl- β -Amidoalizarin bildet gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 252°, die in hohem Grade elektrisch sind und sich sehr gut aus Chloroform und Toluol umkrystallisiren lassen. Den anderen, oben genannten Reagentien gegenüber verhält es sich wie das Monobenzoylderivat des α -Amidoalizarins.

0.2562 g Sbst.: 0.6796 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.2604 g Sbst.: 0.6914 g CO₂, 0.0923 g H₂O. — 0.2512 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 711 mm).

C₂₈H₁₇O₆N. Ber. C 72.57, H 3.67, N 3.03.
Gef. » 72.34, 72.42, » 3.87, 3.71, » 3.41.

München, den 19. Februar 1902.