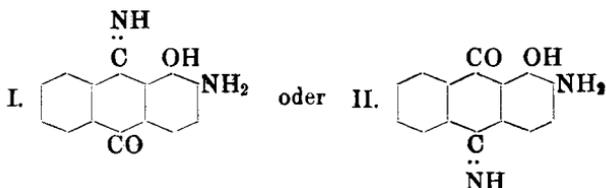


**173. R. Scholl und M. Parthey: Ueber die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Alizarin.**

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingeg. am 12. März 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Im letzten uns zugegangenen Hefte dieser Berichte Seite 637 theilen Noelting und Wortmann Untersuchungen über Diamidoanthrachinone<sup>1)</sup> mit und erwähnen kurz auch das angebliche 1.2-Diamidoanthrachinon aus Alizarin und Ammoniak von v. Perger<sup>2)</sup>, das seit Bekanntwerden des wirklichen 1.2-Diamidoanthrachinons als 1-Amino-2-oxy-anthrachinonimid aufzufassen sei, womit Hr. Noelting, nach einer freundlichen Benachrichtigung des Einen von uns, eine Privatmittheilung aus der Technik wiedergiebt. Wir haben schon vor 3 Jahren Versuche mit dem v. Perger'schen Körper ausgeführt<sup>3)</sup>, und die Beschäftigung mit diesem Gegenstande hat uns schon damals, also lange vor Bekanntwerden des wirklichen 1.2-Diamidoanthrachinons, zu der Ueberzeugung geführt, dass der v. Perger'sche Körper als 1-Oxy-2-amido-anthrachinonimid aufzufassen und ihm eine der beiden Formeln:



zuzuschreiben sei.

Die Gründe dafür sind folgende gewesen: Die Verbindung, deren wichtigste Eigenschaften schon durch v. Perger angegeben worden sind, hat die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  und giebt auch als solche ein Acetylderivat (vergl. unten). Sie ist unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkalien und Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Neutralisiren unverändert wieder abgeschieden. Sie zeigt also die Eigenschaften eines Amidophenols; ihre Formel ist aufzulösen in  $C_{14}H_7ON(OH)(NH_2)$ . Mit siedendem Wasser oder beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren liefert sie Ammoniak und, unter Ersatz von NH durch Sauerstoff, 1-Oxy-2-amido-anthrachinon<sup>4)</sup>, durch hessen

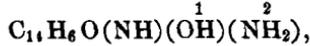
<sup>1)</sup> Der dortigen Aufzählung ist noch beizufügen das 2,3-Diamidoanthrachinon von Scholl und Kačer (diese Berichte 37, 451 [1904]).

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 133 [1878].

<sup>3)</sup> Enthalten in der 1903 eingereichten Diplomarbeit von M. Parthey.

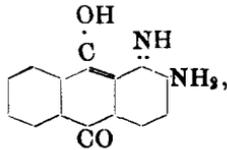
<sup>4)</sup> v. Perger, Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 139 [1878].

Eisessig (vergl. unten) dessen Acetylderivat, mit Aethylnitrit 1-Oxy-anthrachinon<sup>1)</sup>). Diese Umwandlungen sind, was die Stellungen der Hydroxyl- und Amido-Gruppe betrifft, mit der von Noelting und Wortmann mitgetheilten Auffassung aus der Technik nicht vereinbar, führen vielmehr, unter Auflösung der Formel in



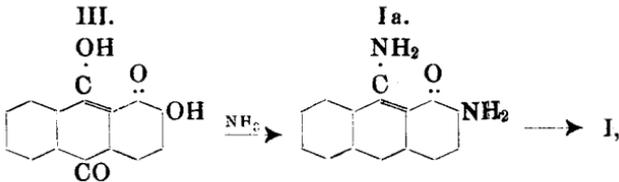
zu einer der beiden oben angegebenen Constitutionsformeln eines 1-Oxy-2-amido-anthrachinon-imids.

Wenn dieser Annahme von unserer Seite seiner Zeit kein schärferer Ausdruck gegeben worden ist<sup>2)</sup>, so geschah es, weil andere Erklärungen, wie z. B. die Formulierung



nicht ganz ausgeschlossen schienen. Durch das Bekanntwerden des wirklichen 1,2-Diamidoanthrachinons sind solche Bedenken hinfällig geworden.

Von den beiden oben angeführten Formeln I und II ziehen wir auf Grund der hier nicht weiter zu erörternden Annahme, dass das Imid aus der orthochinoïden Form des Alizarinammoniums (III) durch Austausch der Hydroxyle gegen Ammoniakreste entstanden sei:



die Formel I oder die damit tautomere Formel Ia vor. Die Unlöslichkeit in Ammoniak gegenüber der Löslichkeit in Alkalien, und die Verschiedenheit der Lösungsfarbe in Alkohol, Aether, Eisessig einerseits (blau), in Chloroform, Benzol andererseits (violett) sind vielleicht darauf zurückzuführen, dass beide tautomere Formen I und Ia, und zwar unter verschiedenen Bedingungen, existenzfähig sind.

Unsere Versuche wurden auch auf das von Liebermann und Troschke<sup>3)</sup> aus Alizarin und Ammoniak erhaltene »Ammoniumsalz

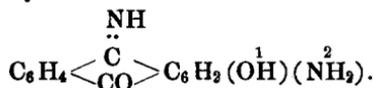
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 147 [1878].

<sup>2)</sup> Vergl. Scholl, diese Berichte 36, 3426 [1903].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 183, 209 [1876].

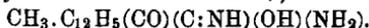
des Alizarinimids« ausgedehnt und haben erkennen lassen, dass diese Verbindung identisch ist mit dem angeblichen 1.2-Diamidoanthrachinon v. Perger's, also gleichfalls nichts anderes ist als 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid, das »Alizarinimid« selbst aber identisch mit 1-Oxy-2-amidoanthrachinon<sup>1)</sup>).

1-Oxy-2-amido-anthrachinon-imid,



Man wird vergebens versuchen, das 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid, das vermeintliche 1.2-Diamidoanthrachinon v. Perger's, nach den Angaben dieses Autors aus Alizarin und Ammoniak bei 170° darzustellen. An seiner Stelle erhält man Amidooxyanthrachinon und andere Producte. Die Ursache dieses Misserfolges liegt, wie wir durch genaue Nacharbeitung insbesondere des v. Perger'schen Versuches No. VIII (a. a. O., S. 131) zuerst im Bombenofen, später zur genaueren Messung der Temperatur unter Anwendung eines Oelbades festgestellt haben, darin, dass die von v. Perger angegebene Reactionstemperatur von 170° etwa 20° oberhalb der Grenze liegt, bei der sich die gesuchte Verbindung weiter umzusetzen beginnt. v. Perger hat also wahrscheinlich in seinem Ofen eine andere Temperatur als die der reagirenden Mischung gemessen. Arbeitet man bei 140° statt bei 170°, so nimmt die Reaction den von v. Perger angegebenen Verlauf. Abgesehen von dieser Temperaturänderung haben wir durch Anwendung eines möglichst concentrirten Ammoniaks an Stelle des 25-procentigen v. Perger's die Menge des nebenher entstehenden Amidooxyanthrachinons stark beschränken können und eine wesentlich höhere Ausbeute an 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid erzielt.

<sup>1)</sup> Das von Liebermann und O. Fischer (Ann. d. Chem. 183, 218 [1876]) als Diamido-chrysophansäure oder Chrysophansäure-imid-ammoniak beschriebene Product  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  entspricht in seiner Darstellung und seinen Eigenschaften vollkommen dem 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid und ist demnach aufzufassen als Imido-chrysophansäure-amid (Amido-oxy-methyl-anthrachinon-imid),



Das Product der Hydrolyse ist denn auch, wie in diesem Falle schon Liebermann und O. Fischer angeben, Chrysophansäureamid (Amidooxymethyl-anthrachinon, sogenannte Amido-chrysophansäure). Auf die Existenz eines dem vermeintlichen Alizarinimid entsprechenden Chrysophanimids haben die Genannten hier nur aus der Existenz eines dieser Formel entsprechenden Acetylderivates  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  geschlossen, dessen Zusammensetzung aber nach den dort mitgetheilten Analysen nicht genügend sicher bestimmt ist.

20 g Alizarin werden, auf mehrere Einschmelzröhren vertheilt, mit 120 ccm 52-procentigen Ammoniaks — erhalten durch Sättigen bei 20° — beschickt und 5 Stunden auf 140° erhitzt. Es wird filtrirt, der Filterrückstand zur Entfernung von Alizarin und Amidooxyanthrachinon erst drei Mal je 5 Minuten mit gewöhnlichem, concentrirtem Ammoniak durchgeschüttelt, dann mit Alkohol ausgewaschen und noch zwei Mal je 1/2 Stunde lang mit 350 ccm Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht. Der Rückstand enthält jetzt ausser dem gewünschten, in Alkohol schwer und mit rein blauer Farbe löslichen Imid höchstens noch geringe Mengen hoch molekularer, in Alkohol unlöslicher Producte. Er wird in einem Extractionsapparate mit je etwa 300 ccm siedenden, absoluten Alkohols erschöpfend extrahirt, was mehrere Tage beansprucht, und der Alkohol alltäglich erneuert. Beim Eindampfen der alkoholischen Extracte auf mindestens 1/3 ihres ursprünglichen Volumens und nach dem Erkalten scheidet sich das Imid in metallglänzenden Krystallen aus. Wir gewannen auf diese Weise aus 20 g Alizarin bis zu 14 g reines 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid.

Die Verbindung ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, löst sich auch in der Hitze sehr schwer in Wasser, Alkohol, Aether, leichter in Eisessig und Essigester, in sämmtlichen mit blauer Farbe, mit violetter Farbe in siedendem Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, in Letzterem ziemlich leicht, aber unter Ammoniakentwicklung. In concentrirter Salzsäure geht sie mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe in Lösung und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder ausgefällt; Natronlauge löst sie fuchsinroth, beim Neutralisiren fällt sie wieder aus. Kocht man die alkalische Flüssigkeit, so entweicht Ammoniak, und es entsteht die blaue Lösung des 1-Oxy-2-amidoanthrachinons. Nach v. Perger soll sich das trockne Imid bei 130° zu zersetzen beginnen und bei höherer Temperatur unter Ammoniakentwicklung schmelzen. Diese Entwicklung von Ammoniak beginnt, wie wir festgestellt haben, bei 250°; Schmelzen tritt gegen 280° ein.

*Kaliumsalz*,  $C_{14}H_9O_2N_2K + CH_3.OH$ . Fein gepulvertes 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid wurde mit kalt gesättigtem, methylalkoholischem Kali 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, das in der Lauge ungelöste Kaliumsalz mit wenig Methylalkohol, dann mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1450 g Sbat.: 0.0365 g  $K_2SO_4$ . — 0.1510 g Sbst.: 0.0368 g  $K_2SO_4$ .

$C_{14}H_9O_2N_2K + CH_3.OH$  Ber. K 11.05. Gef. K 11.28, 10.92.

*Acetylderivat*,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(NH) \\ -CO- \end{array} \right\rangle C_6H_2(OH) \cdot NH \cdot COCH_3$ .

2 g Imid wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der rothen Lösung schied sich der Acetylkörper als krystallinisches Pulver ab. Er wurde aus heissem Eisessig umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1204 g Sbst.: 0.3003 g CO<sub>2</sub>, 0.0523 g H<sub>2</sub>O. — 0.1525 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.57, H 4.28, N 10.0.  
Gef. » 68.03, » 4.82, » 9.5.

Die Verbindung fängt bei 225° an, sich unter Aufblähen zu zersetzen. Wir nehmen den Acetylrest in der Amidogruppe an, entsprechend der Constitution des acetylrten 1-Oxy-2-amidoanthrachinons<sup>1)</sup>.

*Umwandlung in 1-Oxy-2-acetamino-anthrachinon.*

Wird 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid mit Eisessig zum Sieden erhitzt, so geht die anfangs blaue Farbe nach 1/2 Stunde in roth, später in rothbraun über. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Lösung durch Eindampfen concentrirt, der beim Erkalten ausgeschiedene Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1284 g Sbst.: 0.3229 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O. — 0.1504 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 68.33, H 3.92, N 4.98.  
Gef. » 68.58, » 4.39, » 5.12.

Der Körper erwies sich durch den Schmelzpunkt von 242° und sonstige Eigenschaften als identisch mit dem bekannten 1-Oxy-2-acetaminoanthrachinon.

Durch einstündiges Erhitzen des Imids mit 5 Th. Benzoylchlorid bei 100° erhielten wir nach dem Waschen des festen Reactionsproductes mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig kein Benzoylderivat, sondern, wie die Zusammensetzung (gef. C 70.53, H 4.01, N 6.05 pCt) und die Eigenschaften zeigten, lediglich 1-Oxy-2-amidoanthrachinon, an dessen Entstehung möglicherweise der Alkohol oder Eisessig mitbetheiligt sind.

**Identität des sogen. Alizarinimid-ammoniaks mit 1-Oxy-2-amido-anthrachinonimid.**

4 g Alizarin wurden entsprechend den Angaben von Liebermann und Troschke<sup>2)</sup> mit 100 ccm concentrirtem, 28-procentigem Ammoniak 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der reichlich vorhandene Niederschlag wurde mit wässrigem Ammoniak ausgewaschen. Er hatte die von Liebermann und Troschke angegebenen Eigenschaften, zugleich aber auch die des rohen 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimids, enthielt insbesondere noch kleine Mengen von Amidooxyanthrachinon, denen er auch die zunächst violette Lösungsfarbe in Alkohol verdankte, welche die genannten Autoren der reinen Verbindung zugeschrieben haben. Durch Behandeln mit siedendem Alkohol im Ex-

<sup>1)</sup> v. Perger, Journ. f. prakt. Chem. [2] 18, 146 [1878].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 183, 209 [1876].

tractionsapparate, wie oben für die Reinigung des 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimids angegeben, wurde er von den Nebenproducten befreit und in reiner Form gewonnen. Er löste sich nun in Alkohol mit blauer Farbe und entsprach auch in seinen sonstigen Eigenschaften dem reinen 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid. Insbesondere verdient er die Bezeichnung eines Ammoniumsalzes (des vermeintlichen Alizarinimids) nicht, da er von Alkalien und Säuren, selbst concentrirter Schwefelsäure, in der Kälte unter Salzbildung ohne weitere Veränderung gelöst und aus diesen Lösungen durch Neutralisiren bezw. Verdünnen mit Wasser zurückgewonnen werden kann.

0.1205 g Sbst.: 0.3110 g CO<sub>2</sub>, 0.0529 g H<sub>2</sub>O. — 0.1800 g Sbst.: 13.3 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 4.20, N 11.76.

Gef. » 70.38, » 4.87, » 11.56.

Zur Ueberführung dieses Productes in das vermeintliche Alizarinimid verfahren wir nach den Angaben der genannten Autoren, indem wir die Substanz in Alkohol lösten und nach Zusatz von wenig Salzsäure bei Siedehitze zersetzten. Wir erhielten auch wirklich die dort angegebenen rothbraunen Nadeln. Die Analysenwerthe führten aber nicht zur Formel C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N eines Alizarinimids, sondern zur Formel C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N eines Amidooxyanthrachinons. Die Eigenschaften waren die des 1-Oxy-2-amido-anthrachinons.

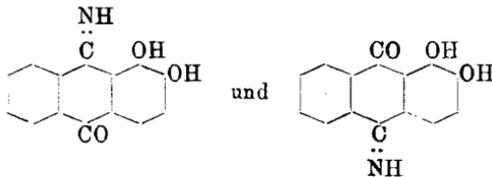
0.1326 g Sbst.: 0.3412 g CO<sub>2</sub>, 0.0459 g H<sub>2</sub>O. — 0.1843 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 70.29, H 3.76, N 5.81.

Gef. » 70.18, » 3.84, » 4.76.

Das sogen. Alizarinimid ist demnach nichts anderes als 1-Oxy-2-amido-anthrachinon<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Während der Correctur erhalte ich Kenntniss von einer Arbeit von Prud'homme über die Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Reductionsproducte des Alizarins und Anthrapurpurins (Bull. soc. chim. [3] 35, 71 [1906]; Chem. Centralblatt 1906, I, 938). Der Verfasser will aus Alizarin zwei isomere Alizarinimide erhalten haben, denen er unter Verwerthung einer Mittheilung der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld vermuthungsweise die Formeln



zuschreibt. Nähere Belege fehlen.

Scholl.