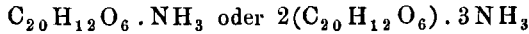


111. C. Liebermann und H. Troschke: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Um uns einen besseren Einblick in die complicirte Wirkung des Ammoniaks auf Orcin bei der Orcëinbildung zu verschaffen, sahen wir uns veranlasst, zunächst die einfachere desselben Reagens auf einen gut bekannten Farbstoff genauer zu untersuchen. Diese Reaction ist schon deshalb von Interesse, weil sie bei hydroxylhaltigen Farbstoffen eine ziemlich allgemeine und von anscheinend gleichem Verlauf ist, trotzdem aber und obgleich eins der Produkte dieser Reaction, die „Ammoniakkochenille“ seit lange technische Verwendung findet, bisher nur sehr unsicher erforscht wurde.

Die Umwandlung des Alizarins durch Ammoniak ist bereits von Schützenberger und Paraf¹⁾, die des Purpurins gelegentlich von Stenhouse²⁾ und von Schützenberger³⁾ untersucht worden. Schützenberger nennt die Produkte zwar Amide, nimmt aber das des Alizarins nach der Formel:



zusammengesetzt an, wonach die Verbindung aus Alizarin und Ammoniak ohne Wasseraustritt zu Stande käme. Diese sehr unwahrscheinliche Art der Reaction soll nach ihm auch für die Einwirkung des Ammoniaks auf Querontin und Hämatoin Platz greifen. — Stenhouse giebt dem Purpurëin die Formel $C_{33}H_{20}N_2O_{10}$, Schützenberger fasst es als eigentliches Amid mit der Formel $C_{20}H_{13}NO_6$ auf.

Es mag hier vorweg bemerkt werden, dass Schützenberger und Paraf's Angaben betreffs des Alizarinamids unrichtig sind, sie haben offenbar mit unreiner Substanz, wie auch aus der Beschreibung derselben hervorgeht, gearbeitet.

Um scharfe Resultate zu erhalten, muss man vor allen Dingen von reinem Alizarin ausgehen. Die Schwierigkeit solches zu beschaffen ist grösser als gewöhnlich angenommen, da käufliches sowohl natürliches wie künstliches Alizarin stark verunreinigt ist. Dieser Umstand kann für alle einschlägigen Arbeiten nicht stark genug betont werden. Wir gingen vom künstlichen Produkt aus und reinigten es in folgender Weise: Käufliches Alizarin wird warm in verdünnter Natronlauge gelöst, kalt von etwa vorhandenem Anthrachinon abfiltrirt und durch die Lösung anhaltend Kohlensäure geleitet, so lange noch ein reichlicher Niederschlag von Alizarinnatron erfolgt. Dieser wird nach Zersetzen mit Säure und Auswaschen von Neuem in Natron gelöst, wie früher mit Kohlensäure behandelt und mit dem Nieder-

¹⁾ Bullet. soc. industr., T. XXXI, p. 503.

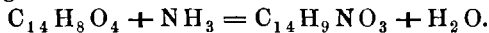
²⁾ Annalen Bd. 130, 337.

³⁾ Bull. soc. chim. [2], IV, p. 12.

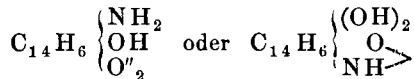
schlage dieselbe Operation ein drittes Mal wiederholt. Das so vom Purpurin befreite Alizarin wird dann durch wiederholtes Auskochen mit überschüssigem Barytwasser von Monooxyanthrachinon befreit; aus dem zurückbleibenden Alizarinbarium kann nun leicht völlig reines Alizarin erhalten werden.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin haben wir meist bei Temperaturen zwischen 150 und 200⁰ einige Stunden verlaufen lassen, bei längerer Dauer des Versuchs erreicht man auch bei 100⁰ denselben Zweck. So lange nicht sehr concentrirte Lösungen angewandt werden, entsteht in der Reaction fast nur ein einziges Produkt. Dieses fällt auf Zusatz von Säure zur purpurnen Lösung in rothbraunen Flocken aus. Um von etwas unverändertem Alizarin sowie von Spuren eines zweiten Einwirkungsprodukts zu trennen, wird der Niederschlag mit Barytwasser behandelt, wobei nur das Baryumsalz der neuen Verbindung mit blauer Farbe in Lösung geht. Die Lösung wird wieder mit Säure gefällt, und der Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem schießt die Verbindung in hübschen braunen, nach dem Trocknen metallglänzenden Nadeln an. Sie sind in Alkohol mit braungelber Farbe verhältnissmässig leicht löslich, werden von Alkalien und alkalischen Erden schon in der Kälte mit Purpurfarbe reichlichst gelöst, schmelzen unscharf bei 250—260⁰ und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_3$ (Gef. C = 70.41 und 70.04, ber. 70.29; H = 3.80 und 3.89, ber. 3.87; N = 5.72; 5.58 und 5.94, ber. 5.86). Sie ist also entstanden nach der Gleichung



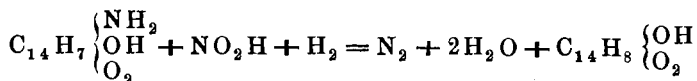
Die empirische Formel lässt es zweifelhaft, ob in der neuen Verbindung ein OH des Alizarins gegen NH_2 oder ein O der Chinongruppe gegen NH ausgetauscht ist, ob ihr also die rationelle Formel:



zukommt. Wir haben festgestellt, dass erstere Formel die richtige ist.

Dies geht schon aus der Zusammensetzung des durch Kochen mit kohlen saurem Baryt erhaltenen Baryumsalzes hervor, welche $(C_{14}H_8NO_3)_2Ba$ (gef. 21.88 pCt. Ba, ber. 22.35 pCt.) ist und nur ein OH in der Verbindung nachweist, während die zweite Formel zwei durch Baryum ersetzbare Wasserstoffatome und daher fast die doppelte Menge Baryum enthalten müsste. Die übrigens geringe Abweichung der gefundenen von der berechneten Zahl erklärt sich durch die Beobachtung, dass das Baryumsalz selbst bei vorsichtigem Verdunsten seiner Lösung Kohlensäure unter Zerlegung des Salz in kohlen sauren Baryt und freie Säure anzieht.

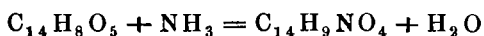
Einen weiteren Beweis für diese Constitution bietet die Zersetzung der Substanz durch salpetrige Säure in heisser, alkoholischer Lösung. Sie geht dabei unter Stickstoffentwicklung vollständig in Oxyanthrachinon über, welches mit dem früher von dem Einen von uns beschriebenen ¹⁾ vollkommen identisch ist. Dasselbe wurde durch alle seine Reactionen ²⁾ und durch die Analyse (gef. 74.66 pCt. C. und 3.68 pCt. H, ber. 75.00 pCt. C und 3.57 pCt. H) erkannt. Die Entstehung von Oxyanthrachinon lässt sich nur nach der ersten Formel erklären, wo sie nach dem Chema:



verläuft. Die neue Substanz ist demnach als Alizarinamid oder Amidooxyanthrachinon zu bezeichnen.

Verdünnte, alkalische Lösungen des Alizarinamids werden beim Kochen nicht verändert, beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin. Bei einstündigem Erhitzen mit Stangenkali und wenig Wasser auf 160° war jedoch erst der kleinere Theil in dieses umgewandelt. Sehr glatt erhält man Alizarin durch die Einwirkung gewöhnlicher, reiner Salzsäure. Diese löst beim Kochen ziemliche Mengen des Amids unverändert auf, erhitzt man aber auf 250°, so wird reines Alizarin gebildet ³⁾, welches das Rohr in langen, orangerothern, sublimirtem Alizarin ähnlichen Nadeln erfüllt ⁴⁾.

Aus den Analysen, welche Stenhouse zu seiner oben erwähnten Formel des Purpureins führten (gef. 65.36 und 65.22 pCt. C; 4.01 und 4.02 pCt. H und 4.62 und 4.58 pCt. N) lässt sich schliessen, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf Purpurin im Wesentlichen in derselben Weise wie beim Alizarin verläuft, so dass nach der Gleichung



Purpurinamid oder Amidobioxyanthrachinon (ber. 65.88 pCt. C, 3.53 pCt. H und 5.49 pCt. N) entsteht. Auch in den Eigenschaften zeigt diese Verbindung mit dem Alizarinamid vollkommene Analogie. Der etwas zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt erklärt sich aus einer

¹⁾ Diese Berichte IV, 108 und V, 868.

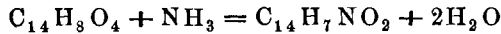
²⁾ Oxyanthrachinon krystallisirt am charakteristischsten in gelben, seideglänzenden Nadeln aus wenig kochendem Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt nicht wie Böttger und Petersen (Ann. 166, 151) angeben bei 202°, vielmehr findet noch bei 285° kein Schmelzen statt.

³⁾ An solchen Krystallen gelingt es den Schmelzpunkt des Alizarins zu ca. 275° festzustellen.

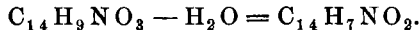
⁴⁾ Auch die beiden bekannten Biomidoanthrachinone lassen sich so mittelst Salzsäure besser als durch die Kalischmelze in Bioxyanthrachinone überführen. Diese Reaction beabsichtige ich demnächst zur Feststellung der Constitution der Binthroanthrachinone ausführlicher zu studiren. L.

geringen Beimengung von Purpurin, welches durch die von Stenhouse eingeschlagene Reinigungsmethode nicht entfernt werden konnte.

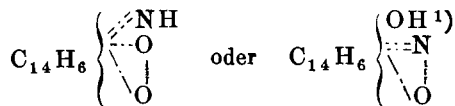
Beschickt man die Röhren, in denen Alizarin der Einwirkung des Ammoniaks unterliegt, nicht mit einer Lösung des Ammoniumsalzes, sondern mit grösseren Mengen flockig gefällten Alizarins unter Zusatz von starkem Ammoniak, so wird neben dem vorwiegend entstehendem ersten ein zweites Produkt gebildet, welches sich im Rohr in dunklen Krystallnadeln abscheidet, während Alizarinamid gelöst bleibt. Wir erwarteten anfangs das Alizarindiamid (Diamidoanthrachinon) vor uns zu haben, wofür auch die Stickstoffbestimmung der Substanz sprach. (Gef. 11.5 pCt. N, ber. 11.67 pCt.). Sie erwies sich jedoch als eine Ammoniakverbindung, da sie beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, beim Erwärmen mit Salzsäure und beim Trocknen auf 120° Ammoniak verliert. Nach Digestion mit verdünnter Salzsäure hat die Verbindung die Zusammensetzung $C_{14}H_7NO_2$ (gef. 6.57 und 6.48 pCt. N; 75.58 pCt. C und 3.58 pCt. H, ber. 6.33 pCt. N, 76.01 pCt. C und 3.17 pCt. H). Sie ist also entstanden nach der Gleichung



oder aus Alizarinamid als Zwischenprodukt durch Wasseraustritt:



Sie krystallisirt in der vorigen Verbindung sehr ähnlichen Formen. Sie ist kaum löslich in Ammoniak, verdünnte Alkalien lösen sie in der Kälte wenig, bei Wasserbadhitze stark mit Purpurfarbe auf. Säuren fällen sie aus dieser Lösung in rothen, dem Alizarinamid gleichenden Flocken. Aber beim Behandeln mit Barytwasser geben letztere kein lösliches, sondern ein dunkelviolettes, unlösliches Baryumsalz. Die Verbindung, welche wir vorläufig Alizarinimid nennen, kann entweder



constituirt sein, worüber spätere Versuche entscheiden müssen.

Dem Alizarin ganz ähnlich verhält sich die isomere Chrysophansäure, indem sie unter denselben Verhältnissen eine in Ammoniak mit Purpurfarbe lösliche und eine schön krystallisirte unlösliche Verbindung bildet. Die in Lösung befindliche, stickstoffhaltige Säure lässt sich sowohl von der Chrysophansäure als der auskrystallisirten Substanz durch ihre Löslichkeit in Barytwasser trennen. Wahrscheinlich ist diese Verbindung, die wir noch nicht analysirt haben, ein isomeres Amidooxyanthrachinon, während die Krystalle ein dem Aliza-

¹⁾ Die Formeln sind wahrscheinlich zu verdoppeln.

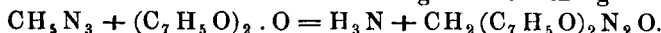
riniimid analoges Verhalten zeigen. Vor Kurzem hat auch Skraup¹⁾ eine wahrscheinlich hiermit identische Veränderung der Chrysophansäure durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

112. David Mc. Creath: Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidin und Derivate desselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLIII; eingegangen am 24. März.)

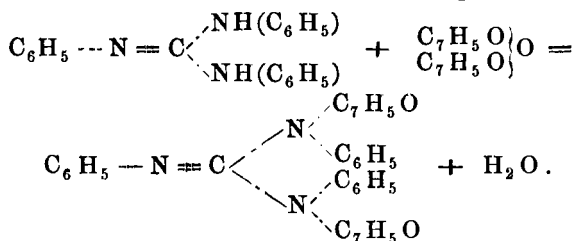
Ich habe vor kurzem der Gesellschaft mitgeteilt, dass ich bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Guanidin einen substituirten Harnstoff erhalten habe nach folgender Gleichung



Bei der weiteren Untersuchung dieser Umsetzung habe ich gefunden, dass, wenn man Säureanhydride auf substituirte Guanidine einwirken lässt, man nicht Harnstoffe, sondern weiter substituirte Guanidine bekommt. An Stelle des Ammoniak bildet sich hier Wasser als Nebenprodukt.

Gleiche Moleküle von Benzoësäureanhydrid und Triphenylguanidin wurden in einem zugeschlossenem Rohr auf 100° mehrere Stunden lang erhitzt. Es bildete sich eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrte. Diese löste sich vollständig in Alkohol und beim Erkalten der Lösung schieden sich Blätter ab, die bei 185° schmelzen. Die Substanz war durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen und erwies sich nach der Analyse als Dibenzoyltriphenylguanidin.

Die Umsetzung würde nach folgender Gleichung auszudrücken sein.



Essigsäureanhydrid wirkt in derselben Weise mit der grössten Leichtigkeit auf Triphenylguanidin ein. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel ausschied, welches aber beim Kochen bald erstarrte.

Um die Substanz rein zu erhalten wurde sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet alsdann prachtvoll ausgebildete, sehr glänzende

¹⁾ Wiener Akad. Berichte Bd. 70, 240.