

**87. Heinrich Brunner und Ernest Chuard: Ueber  $\beta$ -Amidoalizarin.**

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Hoffnung, durch Einwirkung mehratomiger Alkohole auf  $\beta$ -Nitroalizarin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure dem Alizarinblau verwandte Körper zu erhalten, haben wir die von dem Einen <sup>1)</sup> von uns begonnene Untersuchung gemeinschaftlich weiter geführt. Dieselbe hat ergeben, dass beim Erhitzen von Erythrit, Mannit, Glycose und Saccharose mit Nitroalizarin und concentrirter Schwefelsäure ein und dasselbe Produkt:  $\beta$ -Amidoalizarin entsteht, dass demnach diese mehratomigen Alkohole mit dem Nitroalizarin nicht in ähnlichem Sinne wie das Glycerin reagiren, und der Verlauf des Vorganges sich wesentlich auf eine Reduktion der Nitrogruppe des Alizarinorange beschränkt, eine Ansicht, die schon von G. Auerbach <sup>2)</sup> ausgesprochen wurde.

Da die erwähnten mehratomigen Alkohole beim Erhitzen mit Nitroalizarin und concentrirter Schwefelsäure fast ganz dieselben Erscheinungen hervorrufen, so werden wir die verschiedenen Darstellungsweisen zusammenfassen und heben nur hervor, dass für Mannit die Temperatur auf 150° gesteigert werden muss, was bei den anderen Alkoholen nicht der Fall ist.

1 Theil Nitroalizarin wurde mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, das Gemenge auf 90 — 100° erwärmt und nun 5 Theile Erythrit, Mannit, Glycose oder Saccharose eingetragen. Es beginnt sofort eine lebhafte Reaction. Die Masse schäumt auf, verdickt sich, wird dunkelbraun und es entweicht schweflige Säure. Man lässt die Reaction so lange andauern, bis eine Probe mit Kalilauge eine rein blaue Farbe giebt; dann wird in Wasser gegossen, das sich ausscheidende Pulver bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, getrocknet und mit Alkohol extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Alkohols sich ausscheidenden Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt und zeigten alle Eigenschaften des  $\beta$ -Amidoalizarins: Metallglänzende, dunkelrothe Prismen, die theilweise unzersetzt sublimiren. In ätzenden Alkalien lösen sie sich mit blauer Farbe und geben diese Lösungen die für  $\beta$ -Amidoalizarin charakteristischen Absorptionsspectren. In Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 178.

<sup>2)</sup> Das Anthracen und seine Derivate. 2. Aufl., 154.

mit rothgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber und in Natriumcarbonat mit braunrother Farbe löslich. Thonerdebeizen werden dadurch roth, Eisenbeizen grauviolett gefärbt. Bei allen Bereitungsweisen ist die Ausbeute sehr gering.

Angesichts der grossen Uebereinstimmung des aus den verschiedenen Alkoholen gewonnenen Amidoalizarins haben wir uns darauf beschränkt, eine völlige Analyse nur von dem aus Erythrit erhaltenen Produkt auszuführen, und noch Stickstoffbestimmungen des aus Mannit und Saccharose erhaltenen zu machen.

a. Aus Erythrit:

- I. 0.1217 g Substanz gaben 0.2917 g CO<sub>2</sub> und 0.0467 g H<sub>2</sub>O,  
 II. 0.1258 g » » 0.3026 g » » 0.0456 g »  
 III. 0.2230 g » » 10.9 ccm Stickstoff bei 17.5° Temperatur und 724 mm Druck.

b. Aus Mannit:

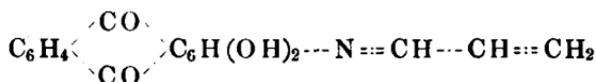
- IV. 0.1380 g Substanz gaben 6.8 ccm Stickstoff bei 23° Temperatur und 719 mm Druck.

c. Aus Saccharose:

- V. 0.1705 g Substanz, in Salmiak verwandelt, erforderten 6.5 ccm <sup>1/10</sup> Silbernitratlösung.

Berechnet		Gefunden				
für C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		I.	II.	III.	IV.	V.
C	65.88	65.34	65.59	—	—	— pCt.
H	3.52	4.26	4.02	—	—	— »
N	5.49	—	—	5.38	5.2	5.33 »

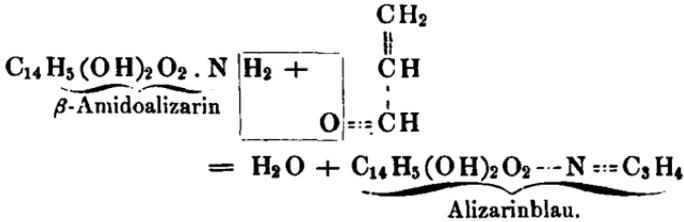
Der Umstand, dass keiner dieser mehr als drei Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohole Alizarinblau oder eine demselben nahestehende Verbindung liefert, legt den Gedanken nahe, dass die Bildung des Alizarinblaus aus Glycerin durch den Rest C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> bedingt wird, und berechtigt zu dem Schlusse, dem Alizarinblau die von Auerbach<sup>1)</sup> vorgeschlagene Formel C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> von der Constitution



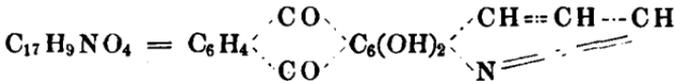
zuzuschreiben, d. h. dasselbe als ein Nitroalizarin zu betrachten, in welchem der Sauerstoff der Nitrogruppe durch den Acroleinrest C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> vertreten ist. Demnach würde --- was ja mit unseren Beobachtungen übereinstimmt — das Nitroalizarin zuerst zu Amidoalizarin reducirt

<sup>1)</sup> Das Anthracen und seine Derivate. 2. Aufl., 156.

werden, welches sodann unter Wasseraustritt mit dem aus dem Glycerin entstandenen Acrolein sich verbinden würde:



Auerbach selbst hebt gegen die Formel den Umstand hervor, dass Acrolein mit Amidoalizarin nicht in Alizarinblau übergeht. Wir glaubten der Sache nochmals näher treten zu dürfen, und liessen Allylalkohol auf Nitroalizarin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure einwirken. Die Reaction verläuft, selbst bei vorsichtigem Mischen und Kalthalten, nach einiger Zeit äusserst stürmisch; es entweicht massenhaft Acrolein und bildet sich abermals nur Amidoalizarin. Dieses Ergebniss dürfte nun eine weitere Stütze für Graebe's<sup>1)</sup> Ansicht sein, aus dessen eingehenden Untersuchungen hervorgeht, dass das Alizarinblau als Chinolin des Anthrachinons,



aufzufassen ist.

Wir würden in diese Discussion nicht eingetreten sein, wenn es uns nicht gelungen wäre, beim Erhitzen von Nitroalizarin mit Allylalkohol und verdünnter Schwefelsäure ein Einwirkungsprodukt zu erhalten, das wesentlich aus Amidoalizarin besteht, dem aber ein Körper beigemischt ist, der beim Auswaschen der Schmelze sich wie das Alizarinblau dunkel färbt. Das Produkt verhält sich in der That in mancher Beziehung wie ein Gemenge von Alizarinblau und Amidoalizarin. Wir machen diese Mittheilung unter allem Vorbehalt und werden später Bestimmteres darüber berichten.

Lausanne, den 17. Februar 1885.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 201, 333.