

Über eine neue Bildungsweise von Thiazolderivaten der Anthrachinonreihe

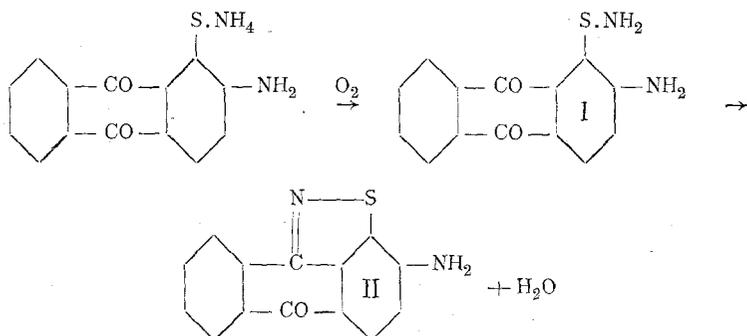
Von

Eduard Kopetschni und Herta Wiesler

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1922)

Im Verlaufe von ausgedehnten Untersuchungen über das 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon machten wir die Beobachtung, daß sich dieses bei Einwirkung von alkoholischem oder wässrigem Ammoniak schnell verändert. Zwar bildet sich zunächst das intensiv violettblau gefärbte Ammoniumsalz obiger Merkaptoverbindung, beim Erhitzen dieser Lösung scheidet sich jedoch ein unlösliches gelbes Produkt ab, welches uns durch die außerordentlich starke Fluoreszenz seiner alkoholischen Lösung auffiel. Wir vermuteten, und dies wurde durch unsere weiteren Untersuchungen bestätigt, in dieser Verbindung das bis nun unbekannte 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol (II), dessen Bildungsweise aus dem Ammoniumsalz des 1-Merkapto-2-aminoanthrachinons durch nachfolgendes Reaktionsschema veranschaulicht wird:



Das bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt anzunehmende 2-Amino-1-anthrachinonylschwefelamid (I)¹ konnten wir zwar nicht isolieren, zweifellos aber läuft, wie wir aus einem zu beobachtenden roten Farbenübergang schließen, die Reaktion über Zwischenprodukte.

Der Grundkörper der beschriebenen Verbindung, das Anthrachinon-1-thiazol, wurde zuerst von L. Gattermann² durch Erhitzen von Anthrachinon-1-rhodanid mit wässrigem Ammoniak unter Druck auf 130° erhalten. Es ist nur schwach gelb gefärbt und zeigt, in organischen Solvenzien gelöst, keine Fluoreszenz. Bei der analogen Umsetzung des 2-Methylantrachinon-1-rhodanids mit wässrigem Ammoniak konnte Gattermann gleichzeitig auch die Bildung eines Nebenproduktes beobachten, welches sich in Alkohol mit grüner Fluoreszenz löste. Vielleicht steht diese von Gattermann nicht näher untersuchte Substanz mit dem vorstehend beschriebenen 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol in einem Zusammenhang, da sich letzteres, wie erwähnt, in Alkohol gleichfalls mit grüner Fluoreszenz löst.

Auch durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf 1-Merkaptoanthrachinon unter Druck wurde Anthrachinon-1-thiazol dargestellt, jedoch ist diese Reaktion an die gleichzeitige Anwesenheit von Alkalipolysulfiden³ gebunden.

Wie aus dem oben skizzierten Reaktionsschema ersichtlich, ist für die Bildung des 2-Aminoanthrachinon-1-thiazols Sauerstoff erforderlich. Dementsprechend bildet sich beim Kochen von 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon mit alkoholisch-wässrigem Ammoniak unter Rückfluß nur zum Teil das Thiazolderivat, während ein Teil der Merkaptoverbindung mit blauer Farbe unverändert in Lösung bleibt. Dampft man jedoch 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon bei offenem Luftzutritt und erhöhter Temperatur (am Sandbade) ab, oder kocht man mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, so ist die Umsetzung eine vollständige. Dies führte uns zur Vermutung, daß die Bildung des 2-Aminoanthrachinon-1-thiazols auch aus dem, bei Luftoxydation aus 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon zunächst entstehenden 2, 2'-Diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid erfolgen müsse. Diese Annahme wurde durch das Experiment bestätigt. Das erwähnte Disulfid wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° glatt in 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol übergeführt. (Siehe nebenstehendes Schema.)

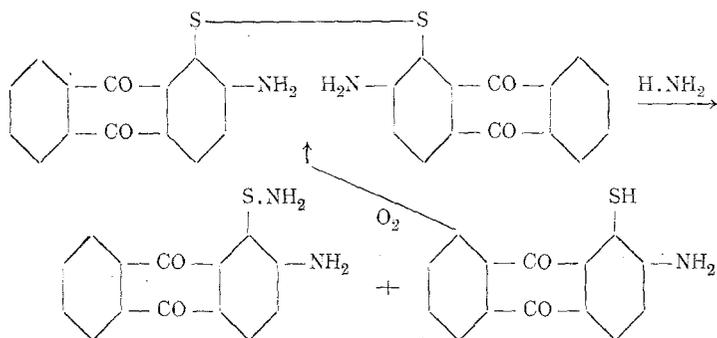
Wir haben in dieser Reaktion einen typischen Kreisprozeß vor uns. Das Disulfid wird durch alkoholisches Ammoniak in 2-Aminoanthrachinon-1-schwefelamid (welches durch Wasserabspaltung in 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol übergeht) und 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon gespalten. Letzteres wird durch den vorhandenen

¹ Hierzu vgl. K. Fries und G. Schürmann, Ber., 52 (1919), 2172.

² Lieb. Ann., 393 (1912), 192.

³ D. R. P. 216306 (Friedl., 9, 743).

Sauerstoff wieder zu Disulfid oxydiert und der geschilderte Prozeß beginnt von neuem bis sämtliches Disulfid in 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol übergeführt ist.



Das 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol löst sich in Alkohol mit intensiv grüner Fluoreszenz die ihrem Charakter und ihrer Stärke nach dem Fluorescein fast gleich kommt. Auf Zusatz von Säure oder Alkali verschwindet die Fluoreszenz. Ebenso zeigt das Acetylderivat keine Fluoreszenz mehr. Von einer salzsauren Suspension des 2-Aminoanthrachinon-1-thiazols wird Wolle oder Seide gelb angefärbt, was als auffallend bezeichnet werden muß. Bemerkenswert ist auch, daß das Thiazolderivat sich mit Hydrosulfit nicht verknüpfen läßt. Beim Erwärmen mit 20 prozentigem Oleum am Wasserbade erhält man eine Sulfosäure, die Wolle aus saurem Bade in intensiv gelben, dem Chinolingelb fast gleichen Tönen anfärbt. Die erhaltenen Färbungen zeigen jedoch nur eine mittlere Lichtechtheit. Wir haben die so erhaltene Sulfosäure nicht näher untersucht, da aber das 3-Chlor-2-aminoanthrachinon-1-thiazol, welches wir nach der eben beschriebenen Methode gleichfalls darstellen konnten, beim Erwärmen mit 20 prozentigem Oleum nicht (und mit 70 prozentigem Oleum nur sehr schwer) sulfiert wird, glauben wir behaupten zu können, daß bei der Sulfierung des 2-Aminoanthrachinon-1-thiazols die Sulfogruppe in die 3-Stellung eintritt. Dies würde auch mit dem Verhalten von β -Aminoanthrachinon, welches bei Sulfierung bekanntlich 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure gibt, übereinstimmen.

Schließlich haben wir unsere Untersuchungen auch auf das unsubstituierte Anthrachinon 1,1'-disulfid ausgedehnt. Ganz analog den beschriebenen Umsetzungen gibt dieses, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, das von Gattermann zuerst dargestellte Anthrachinon 1-thiazol.

Zusammenfassend ergibt sich daher, daß Anthrachinon 1,1'-disulfide beim Erhitzen mit Ammoniak in Anthrachinon 1-thiazole übergehen. Sehr wahrscheinlich erfolgt bei dieser Reaktion eine intermediäre Aufspaltung, was umso bemerkenswerter wäre, als eine Aufspaltung von Disulfiden durch Ammoniak in der Literatur unseres Wissens noch nicht beschrieben ist.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon.

Als Ausgangsmaterial wurde das durch Chlorierung¹ von β -Acetaminoanthrachinon leicht erhältliche 1-Chlor-2-aminoanthrachinon verwendet. Dieses geht, analog anderen Halogenanthrachinonen² beim Kochen mit polysulfidhaltiger Natriumsulfhydratlauge in die entsprechende Merkaptoverbindung über. Da, wie wir konstatieren konnten, für diese Umsetzung einzig der Polysulfidgehalt entscheidend ist, haben wir die Reaktion in der Weise vereinfacht, daß wir nur mit Polysulfid arbeiteten. Während bekanntlich³ 1-Chloranthrachinon hierbei in normaler Reaktion Dianthrachinon-1,1'-disulfid gibt, erhielten wir aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon glatt das entsprechende Merkaptosalz.

30 g 1-Chlor-2-aminoanthrachinon wurden mit 400 cm^3 Alkohol am Wasserbad rückfließend zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 10 g Schwefel in einem Gemisch von 40 g krystallisiertem Natriumsulfid und 40 cm^3 Wasser zugefügt. Nach etwa einstündigem Kochen wurde das in blauvioletten, kupferglänzenden Nadeln abgeschiedene Natriumsalz des 1-Merkapto-2-aminoanthrachinons abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. Zumeist, namentlich bei größeren Mengen, enthält es jedoch noch etwas unangegriffenes 1-Chlor-2-aminoanthrachinon mechanisch eingeschlossen. In diesem Falle wird das erhaltene Merkaptosalz in einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Alkohol und Wasser (eventuell unter Zusatz von etwas Natriumsulfhydratlauge) siedend gelöst, filtriert, das blauviolette Filtrat mit gesättigter Kochsalzlösung gefällt, abgesaugt und das zurückbleibende Merkaptosalz abermals mit Alkohol und Äther gewaschen. Durch Umsetzung mit verdünnter Salzsäure erhält man daraus das bekannte 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon, während beim Einleiten von Luft in die heiße alkoholische, alkalisch-wässrige Lösung das entsprechende Disulfid krystallinisch ausgeschieden wird.

II. Umsetzung von Ammoniak mit 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon.

0,5 g 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon wurden mit alkoholisch wässrigem Ammoniak in einer Porzellanschale am Sandbade wiederholt (bis auf Zusatz von Ammoniak keine Violettfärbung mehr auftrat) zur Trockene gedampft. Es hinterblieb schließlich ein olivgelber Rückstand, der zur Entfernung etwa noch unveränderter

¹ W. Junghans, Lieb. Ann., 399 (1913), 319.

² D. R. P. 206536 (Friedl., 9, 703).

³ Ber., 52, (1919), 2176 und Ber., 49 (1918), 793.

Merkaptoverbindung mit verdünnter Natriumsulphydratlauge ausgekocht und abgesaugt wurde. Ausbeute: 0.48 g gleich 97.14% der Theorie.

Das erhaltene 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol wurde aus Aceton in Form mikroskopischer Nadelchen krystallisiert erhalten.

2.898 mg Substanz gaben 0.299 cm³ N (26°, 736 mm).

5.794 » » 0.593 cm³ N (25°, 734 mm).

6.375 » » 5.990 mg BaSO₄.

C₁₄H₈ON₂S (252.2) ber.: N 11.11, S 12.72;

gef.: N 11.40, N 11.32, S 12.90.

In Alkohol und Aceton ist es in der Wärme ziemlich leicht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz löslich. In siedendem Toluol ist es nur schwer mit gelber, in Nitrobenzol ziemlich leicht mit olivgelber Farbe, jedoch ohne Fluoreszenz löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv kirschroter Farbe auf Zusatz von Wasser fällt es in gelben Flocken wieder unverändert aus. Der Schmelzpunkt liegt unter Dunkelfärbung und Zersetzung unscharf bei ungefähr 285°.

Mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure erhält man daraus das β-Acetylaminoanthrachinon-1-thiazol. Letzteres wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und daraus in langen olivgelben, bei 294° schmelzenden Nadeln erhalten.

3.407 mg Substanz gaben 0.292 cm³ N (24°, 732 mm).

C₁₆H₁₀O₂N₂S (294) ber.: N 9.52 0/10; gef.: N 9.48,

ber.: C 65.26 0/10; gef.: C 65.58,

ber.: H 3.43 0/10; gef.: H 3.64.

In siedendem Alkohol oder Toluol ist es nur sehr schwer mit schwachgelber Farbe ohne Fluoreszenz löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangegelb mit grünlicher Fluoreszenz. Durch einstündiges Erwärmen am Wasserbade tritt unter Farbenumschlag von orange in kirschrot Verseifung ein und man erhält beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken von reinem 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol. Da letzteres im Gegensatz zu der eben beschriebenen Acetylverbindung nur ungern krystallisiert, haben wir das rohe 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol zumeist über die Acetylverbindung gereinigt.

III. Umsetzung von 2,2'-Diaminodianthrachinon-1,1'-disulfid mit Ammoniak.

3.8 g 2,2'-Diaminodianthrachinon-1,1'-disulfid wurden mit alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr 3 Stunden 100° erhitzt. Das in Form gelber Nadeln erhaltene Reaktionsprodukt (2.9 g)

abgesaugt, nach dem Trocknen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Es hinterblieben 3·1 g der in Form hellgelber Nadeln kristallisierten Acetylverbindung, aus der durch Verseifung 2·6 g (68·97 % der Theorie) reines 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol gewonnen wurden. Ein zweiter Versuch ergab eine Ausbeute von 81 % der Theorie.

IV. Umsetzung von 3, 3'-Dichlor-2, 2'-diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid mit Ammoniak.

Analog der früher beschriebenen Umsetzung läßt sich aus dem bekannten 1, 3-Dichlor-2-aminoanthrachinon das entsprechende Disulfid gewinnen, jedoch genügt hier zur Überführung der Merkaptoverbindung in das Disulfid nicht mehr der Luftsauerstoff, sondern man muß mit Hilfe von Oxydationsmitteln (Ammonpersulfat, Ferricyankalium) arbeiten.

2·3 g 3, 3'-Dichlor-2, 2'-diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid wurden mit alkoholischem Ammoniak (auf dessen Zusatz; wahrscheinlich infolge sofort eintretender Aufspaltung, vorübergehend eine violettblaue Lösungsfarbe auftritt) im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einem Aggregat von langen, glänzenden, bläulich-grün schimmernden Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Ausbeute: 1·6 g gleich 69·9 % der Theorie.

Aus Nitrobenzol kristallisiert die Verbindung in großen bläulich-metallisch glänzenden (unter dem Mikroskop olivgrün gefärbten) Prismen, die bei 322 bis 324° unter Dunkelfärbung schmelzen.

3·690 g Substanz gaben 0·318 cm³ N (23°, 736 mm).

C₁₄H₇ON₂Cl₂ (286·5) ber.: N 9·77; gef.: N 9·62.

In Alkohol ist die Verbindung sehr schwer mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich. Siedendes Xylol löst schwer, Nitrobenzol ziemlich leicht mit olivgrüner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv fuchsinroter Farbe und auf Zusatz von Wasser fällt die unveränderte Verbindung in bräunlichen Flocken, welche beim Stehen oder kurzem Erwärmen hellgrünlichgelb (kristallinisch?) werden, wieder aus.

Im Gegensatz zum 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol wird es beim Erwärmen mit 20 prozentigem Oleum am Wasserbade nicht sulfiert.

V. Umsetzung von Dianthrachinon 1,1'-disulfid mit Ammoniak.

4 g Dianthrachinon 1,1'-disulfid wurden mit alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr (halb gefüllt) 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das erhaltene hellgelbe kristallinische Reaktionsprodukt wurde

von der dunklen, schwach grünlich fluoreszierenden Mutterlauge abgesaugt und zuerst mit heißer alkalisch-wässriger Hydrosulfidlösung, dann mit Alkohol gewaschen.

Ausbeute: 3·4 g gleich 88 % der Theorie.

Durch Krystallisation aus Nitrobenzol oder Eisessig erhält man reines Anthrachinon 1-thiazol in Form hellgelber, mikroskopischer Prismen, welche in Übereinstimmung mit den Angaben Gattermann's, bei 221° schmelzen. Das Anthrachinon 1-thiazol läßt sich, gleich den früher beschriebenen Derivaten, mit Hydrosulfit nicht verköpen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe und schwach grünlicher Fluoreszenz.

Dem hochverehrten Vorstand des hiesigen Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal, bin ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes sowie das stets bewiesene weitgehende Entgegenkommen zu größtem Danke verpflichtet. Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, den Höchster Farbwerken für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial für vorliegende Untersuchungen auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Eduard Kopetschni.
