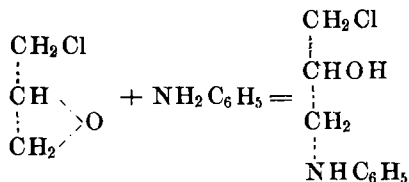


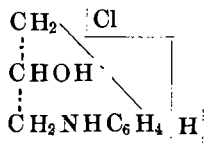
## 310. J. von Hoermann: Ueber neue Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem Demole<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf aromatische Amine Verbindungen erhielt, welche den Würtz'schen Oxyäthylenaminen entsprechen, war es von Interesse, auch das Verhalten des Epichlorhydrins, das ja nichts anderes ist als Chlormethyläthylenoxyd gegen aromatische Basen zu studiren. Man durfte erwarten, dass auch hier der Process in gleicher Weise wie beim Aethylenoxyd verlaufe:



Es schien aber nicht unmöglich, dass unter geeigneten Bedingungen auch das Chloratom in Reaktion trete und in den Benzolkern eingreife:



Erinnert man sich, dass das Glycerin bei der Skraup'schen Synthese des Chinolins wie bei der Bildung des Alizarinblau's nach Graebe verhältnissmässig leicht chinolinartigen Schluss giebt, so hat ein solcher Vorgang nichts Auffallendes.

Anilin verbindet sich mit Epichlorhydrin noch leichter als mit Aethylenoxyd, jedenfalls wird hier die Reaktionsfähigkeit des Anhydridsauerstoffs noch erhöht durch den Einfluss des benachbarten negativen Chloratoms. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus dem anfangs dünnflüssigen Gemenge in Kurzem ein dicklicher Syrup. Erhitzt man die Körper etwas rasch im zugeschmolzenen Rohre, so findet plötzlich eine so energische Reaktion statt, dass leicht Explosion eintritt. Bei vorsichtigem Erhitzen auf circa 120° während 1—2 Stunden erhält man als Reaktionsprodukt einen dicklichen Syrup, der dann weder Epichlorhydrin noch Anilin mehr enthält; er besteht der Hauptsache nach aus dem chlorwasserstoffsäuren Salze einer neuen Base, welche durch die Vereinigung der beiden Körper unter Salzsäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1024 und VII, 635.

abspaltung entstanden ist<sup>1)</sup>. Der neue Körper, der höchst wahrscheinlich eine secundäre Base ist, besitzt nur schwach basische Eigenschaften, denn er wird aus seiner salzsauren Lösung durch essigsäures Natron gefällt. Wenn man die freie Base oder das chlorwasserstoffsäure Salz mit Chloranil oxydirt, so entsteht ein blauvioletter Farbstoff.

Wie mit Anilin verbindet sich das Epichlorhydrin auch mit dessen Homologen und die Reaktionsprodukte geben bei der Oxydation mit Chloranil ebenfalls Farbstoffe von meist blau- bis rothvioletter Nüance, die jedoch alle nicht besonders schön sind.

Ein Molekül Anilin verbindet sich aber auch mit zwei Molekülen Epichlorhydrin und das entstehende Reaktionsprodukt, welches ebenfalls aus dem chlorwasserstoffsäuren Salze einer, wie es scheint, tertiären Base besteht, giebt bei der Oxydation einen blauvioletten Farbstoff von grossem Glanze. Wie Anilin verhalten sich die Homologen desselben und zwar werden mit dem Eintritt von Methylgruppen mehr reinblaue Nüancen erhalten.

Die Basen lassen sich am besten darstellen, wenn man Benzol als Verdünnungsmittel anwendet, 12 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt, dann langsam im Oelbade das Benzol abdestillirt und hierbei bis 130—140° geht. Die Oxydation geschieht am besten mit Chloranil, und zwar entweder in wässriger Lösung oder im trockenen Zustand. In beiden Fällen ist die Abscheidung der Hydrochinone durch rauchende Schwefelsäure oder concentrirte Chlorwasserstoffsäure angezeigt. Orthotoluidin giebt ein roth-, Xylidin aber ein grünstichiges Blau. Das schönste grünstichige Blau wurde durch Oxydation der Verbindung aus 2 Molekülen Epichlorhydrin und 1 Molekül Paratoluidin erhalten.

Die erhaltenen Produkte zeigen vollkommen das Ansehen wahrer Farbstoffe, lebhaften Kupferbronceglanz bei Wasserlöslichkeit. Obwohl ihre Darstellung keine besonderen Schwierigkeiten bieten würde, so sind sie doch technisch nicht verwerthbar, da sie die unangenehme Eigenschaft besitzen, sich in kochendem Wasser zu zersetzen. Deshalb stehen sie auch den Rosanilinfarbstoffen an Färbekraft bedeutend nach, sie färben meist nur etwa  $\frac{1}{3}$  so stark wie die betreffenden Rosanilinfarbstoffe, das Blau aus Paratoluidin nur etwa  $\frac{1}{6}$  so stark als Methylenblau, dem es in Lösung an Schönheit nicht nachsteht. Es ist auf keine Weise gelungen, beständige Produkte zu erhalten; auch durch Einführung von Sulfogruppen wird die Beständigkeit nicht erhöht, wohl aber die Schönheit der Nüance bedeutend beeinträchtigt.

<sup>1)</sup> Man könnte vielleicht glauben, dass das Chloratom zunächst in Reaktion trete; dies ist aber kaum anzunehmen, da weder Monochlorhydrin noch Dichlorhydrin auf aromatische Basen so leicht einwirken wie Epichlorhydrin, erst bei andauerndem Erhitzen findet hier Verbindung statt.

Die Lauth'sche Reaktion, auf die Base aus 2 Molekülen Epichlorhydrin und 1 Molekül Anilin angewandt, giebt neben einem fuchsinrothen Farbstoff ein Blau, das in Lösung von Methylenblau nicht zu unterscheiden ist. Beim Färben kommt jedoch die unangenehme Eigenschaft der Zersetzbarkeit wieder zum Vorschein.

Bei Aminen mit mehr Amidogruppen können mit jeder Amidogruppe 2 Moleküle Epichlorhydrin in Reaktion treten. Die Energie der Reaktion nimmt mit der Basicität der Verbindung bedeutend zu. Wird z. B. Phenylendiamin (Meta) mit Epichlorhydrin (4 Moleküle auf 1 Molekül Diamin) in eine Röhre eingeschlossen und im Wasserbade gelinde erwärmt bis zum Schmelzpunkte des Phenylendiamins (63°), so findet eine so heftige Reaktion statt, dass die stärksten Röhren explodiren. Die aus Phenylendiamin und Toluyldiamin entstehenden Produkte geben bei der Oxydation braune und gelbe Farbstoffe, die nicht besonders schön sind.

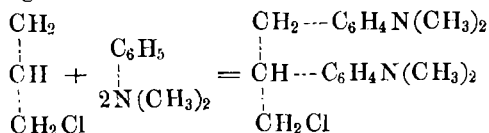
1 Molekül Epichlorhydrin verbindet sich auch mit 2 (und 3) Molekülen Amin, es muss aber das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt werden. Die entstehenden Verbindungen geben ebenfalls Farbstoffe von unansehnlicher rothvioletter bis rothbrauner Nüance.

Wenn die Farbstoffe wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit auch keine praktische Bedeutung haben, so bieten sie jedenfalls theoretisches Interesse. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, einen sicheren experimentellen Beweis für das Vorhandensein eines chinolinartigen Kernes beizubringen, ich glaube aber, dass der oben entwickelte Verlauf des Processes weitaus die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es würden sich dann diese Farbstoffe dem längst bekannten Chinolinfarbstoffe, dem Cyanin, gewissermassen anschliessen, mit dem sie auch die angenehme Eigenschaft der Zersetzbarkeit theilen.

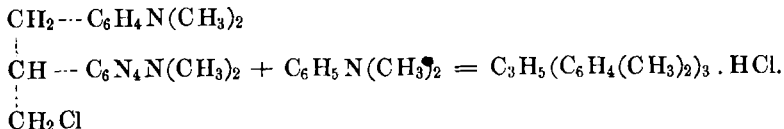
Während das eine Molekül Epichlorhydrin den chinolinartigen Schluss erzeugt, würde dem zweiten etwa eine ähnliche Rolle zufallen, wie dem Amyljodür bei der Bildung des Cyanins. Man dürfte dann erwarten, dass sich statt des zweiten Moleküls Epichlorhydrin auch andere Halogenalkyle einführen lassen. Man erhält in der That ein Aethylderivat, wenn man die aus 1 Molekül Epichlorhydrin und 1 Molekül Anilin entstehende Base mit Aethyljodür erhitzt. Das syrupöse Reaktionsprodukt giebt bei der Oxydation einen schmutzigrothbraunen Farbstoff, der ebenfalls leicht zersetzlich ist.

Noch möchte ich erwähnen, dass das Epichlorhydrin beim Erhitzen mit tertiären Basen bei Gegenwart von Chlorzink Condensationsprodukte bildet, die bei der Oxydation mit Chloranil ebenfalls Farbstoffe geben, welche aber nicht besonders schön und überdiess unlöslich in Wasser sind. Es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, dass der Process hier in der Weise verläuft, wie bei den O. Fischer'schen

Synthesen, indem der Anhydridsauerstoff des Epichlorhydrins in den Benzolkern eingreift:



Wahrscheinlich tritt auch das Chloratom in Reaktion wie bei der Wechselwirkung zwischen Chloral und Dimethylanilin<sup>1)</sup>:



Secundäre Basen wirken auf Epichlorhydrin ebenfalls ein, doch findet die Reaktion bei den schwach basischen Eigenschaften derselben nur bei andauerndem Erhitzen auf höhere Temperatur (150—160°) statt, die entstehenden Verbindungen bieten wenig Interesse.

Da ich in meiner jetzigen Stellung die wissenschaftliche Untersuchung dieser Körpergruppe nicht weiter verfolgen kann, so wird Hr. Professor Erlenmeyer, in dessen Laboratorium ich das Studium dieser Reaktionen begonnen hatte, dieselbe in seinem Laboratorium fortsetzen lassen.

Blaufarbenwerk Marienberg bei Bensheim a. d. Bergstrasse.

### 311. E. Erlenmeyer und A. Lipp: Ueber künstliches Tyrosin.

[Vorgetragen in der Sitzung der k. bayr. Akad. d. Wissensch. vom 1. Juli von E. Erlenmeyer.]

(Eingegangen am 3. Juli.)

Schon vor langer Zeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, das bisher nur als Zersetzungsprodukt von Eiweisskörpern gewonnene Tyrosin künstlich darzustellen. Ich habe deshalb in den letzten Jahren eine Reihe von Experimentaluntersuchungen, welche hauptsächlich den Zweck hatten, die Wege für die Lösung der genannten Aufgabe zu ebnen, in meinem Laboratorium ausführen lassen. Zuletzt habe ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. A. Lipp, einige Versuche angestellt, welche dem gesteckten Ziele näher führten und es schliesslich erreichen liessen.

<sup>1)</sup> O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 206, 119.