

war, und dass auch Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind.¹⁾ Weiter sei hier bemerkt, dass die hier beschriebene Base durch eine vollständige Synthese erhalten wurde, da ja das α -Picolin kürzlich von Hrn. stud. Lange in meinem Institut aus Pyridin erhalten wurde und letzteres bekanntlich nach verschiedenen Methoden synthetisch gewonnen werden kann.

Selbstverständlich kann die Frage nach Identität resp. Verschiedenheit dieser synthetischen Base mit dem Coniin nur tatsächlich entschieden werden, und ich wiederhole deshalb diesen Versuch mit chemisch reinem Material und in grösserem Maassstab.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Laun meinen aufrichtigen Dank für seine eifrige Unterstützung aus.

102. Otto N. Witt: Ueber die Eurhodine, eine neue Klasse von Farbstoffen.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Als »Eurhodine« bezeichne ich eine Gruppe von Farbstoffen, über welche ich vor kurzem vorläufig berichtete²⁾. Dieselben entstehen, wenn salzsaures α -Naphtylamin³⁾ der Einwirkung beliebiger Orthoamidoazokörper unterworfen wird, an Stelle der aus Paramidoazokörpern bei gleicher Behandlung gebildeten Induline. Unterwirft man Diamidoazokörper, welche eine Amidgruppe in der Para- die andere in der Orthostellung enthalten, also irgend eines der Chrysoidine, der gleichen Behandlung, dann gewinnt die Eurhodinbildung die Oberhand und es entsteht kein Indulin: Aus diesem Grunde ist das Eintreten der Eurhodinreaction bei einem beliebigen Amidoazokörper ein sicheres Kennzeichen von dem Vorhandensein der Orthostellung zwischen einer Amido- und der Azogruppe.

Als Prototyp der Eurhodine habe ich den aus Orthoamidoazotoluol vom Schmelzp. 118.5^o und salzsaurem α -Naphtylamin entstehenden

¹⁾ Jedenfalls ist die synthetische Base kein α -Isopropylpiperidin, da dessen Jodeadmiumdoppelsalz bei 132^o schmilzt.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1119.

³⁾ Salzsaures Amidochinolin, welches in seinem Bau dem α -Naphtylamin sehr ähnlich ist, reagirt ganz wie dieses.

Farbstoff näher untersucht. Die Darstellungsweise dieses Körpers habe ich in der Weise abgeändert, dass ich gleiche Molecüle Amidoazotoluols und salzsauren α -Naphtylamins in Phenollösung solange auf etwa 130° erwärmte, bis die smaragdgrüne Farbe des Amidoazotoluolchlorhydrates der scharlachrothen des Eurhodins gewichen war. Aus dem Reaktionsgemisch wurde durch reichlichen Zusatz von Toluol das Eurhodinchlorhydrat in krystallisirtem Zustande gefällt; dasselbe wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und aus siedendem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt. Aus dem so erhaltenen Chlorhydrat fällt Ammoniak die freie Base in eigelben Flocken, welche sich beim Kochen in flimmernde Blättchen verwandeln. Die freie Base lässt sich aus siedendem Anilin, in welchem sie schwerlöslich ist, umkrystallisiren. Doch behält die so gereinigte Substanz gern etwas Anilin zurück, es empfiehlt sich daher zur Darstellung eines ganz reinen Präparates eine letzte Krystallisation aus Phenol, aus welchem die Base auf Zusatz von Alkohol vollständig rein in goldglänzenden Kryställchen sich abscheidet. Obgleich die Eurhodinbildung ziemlich glatt verläuft, so ist doch die Darstellung grösserer Mengen reiner krystallisirter Eurhodinbase eine mühsame und zeitraubende Arbeit.

Wie ich bereits mitgetheilt habe, erinnert das Eurhodin durch das Farbenspiel seiner Lösung in Schwefelsäure an die Saffranine; durch die Fluorescenz seiner ätherischen Lösung an das Phosphin. Ich kann als weitere charakteristische Eigenschaft dieser Körper heute noch ihre grosse Sublimationsfähigkeit anführen. Die meisten Eurhodinderivate verdampfen fast unzersetzt und sublimiren in voluminösen, wolligen Krystallaggregaten von glänzend gelber oder orange Farbe, ganz ähnlich wie manche Anthrachinonderivate.

Für das typische Eurhodin habe ich auf Grund einiger vorläufigen Analysen, welche mit aus Anilin krystallisirter Base unternommen wurden und mit Rücksicht auf die an die Saffranine erinnernden Eigenschaften, die saffraninartige Formel



als wahrscheinlich bezeichnet. Ein genaueres Studium der Substanz hat mich indessen belehrt, dass die einfachere Formel



besser geeignet ist, die Ergebnisse sowohl der Analyse als auch der sonstigen Untersuchung des Körpers zu erklären.

Die Analysen eines sehr sorgfältig gereinigten, aus Phenol krystallisirten Präparates ergaben:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3$	I.	II.	III.
C	78.8	78.53	78.7	— pCt.
H	5.0	—	6.4	— „
N	16.2	—	—	15.8 „

Von den Salzen wurde das Chlorhydrat analysirt. Dasselbe wird durch Versetzen einer essigsäuren Eurhodinlösung mit verdünnter Salzsäure in schimmernden granatrothen Nadeln erhalten, welche sich beim Filtriren verfilzen. Es ist wasserhaltig, aber das Wasser kann nicht durch Erhitzen ausgetrieben werden, ohne dass gleichzeitig auch Salzsäure abgespalten würde.

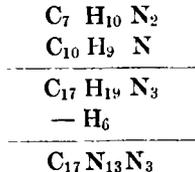
	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{17}H_{13}N_3 \cdot HCl + H_2O$	I.	II.	III.
C	65.71	65.0	—	— pCt.
H	5.15	5.1	—	— >
N	14.02	—	14.4	— >
Cl	11.20	—	—	11.3 >

Auch der Gehalt des Salzes an freier Base entsprach der angenommenen Formel.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3$	Gefunden
82.60	82.77 pCt.

Das schwefelsaure und oxalsaure Eurhodin sind dem salzsauren Salze sehr ähnlich. Das salpetersaure Salz ist selbst in siedendem Wasser fast unlöslich.

Einen Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_3$ kann man sich aus dem Zusammentritt von Orthotoluyldiamin und α -Naphthylamin unter Wasserstoffverlust entstanden denken.



Das bei der Spaltung des Amidoazotoluols entstehende Paratoluidin würde somit an der Eurhodinbildung keinen Antheil haben. In der That lässt sich Paratoluidin unschwer aus den Mutterlaugen der Eurhodinbereitung isoliren.

Die leichte Bildung eines Acetylderivates beim Erwärmen der Eurhodinbase mit Essigsäureanhydrid liess das Vorhandensein einer intacten Amidogruppe im Molekül des Eurhodins vermuthen. Weitere Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Das Eurhodin lässt sich diazotiren.

Eine besonders glatte Umsetzung erleidet das Eurhodin durch die

Einwirkung von Säuren.

Erhitzt man das Eurhodin oder eines seiner Salze mit mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Druckrohr während

3 Stunden auf 180°, so findet man dasselbe in eine gelbe Krystallmasse verwandelt. Die überstehende wässrige Flüssigkeit enthält reichliche Mengen von Ammoniak. Die gelben Krystalle sind das Salz einer neuen Base, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe löst. Wasser fällt aus dieser Lösung gelbe Flocken des Sulfates.

Diese Base ist aber gleichzeitig auch ein Phenol, denn sie löst sich mit orangerother Farbe in Natronlauge. Aus dieser Lösung fällt Essigsäure den freien Körper als rothen Niederschlag, welcher durch längeres Erhitzen krystallinisch wird.

Der neue Körper, welchen ich als Eurhodol bezeichne, ist, ebenso wie das Eurhodin, in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Anilin und Phenol, sehr schwer löslich. So lange er sich im anorphen Zustande befindet, wird er von Aether mit gelber Farbe aufgenommen. Diese Lösung zeigt keine Spur einer Fluorescenz. Im krystallisirten Zustande bildet das Eurhodol ein schimmerndes Pulver von fahl orange-gelber Farbe. Die Krystalle sind dichroitisch, sie besitzen gelbe und rothe Flächen, welche sich bei der Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark ausbilden. Man erhält daher bei der Krystallisation aus Anilin ein gelbes Präparat, während Krystalle, welche durch rasches Abkühlen einer Phenollösung erhalten werden, mennigroth erscheinen.

Das Eurhodol sublimirt ganz ebenso wie das Eurhodin in eigelben, wolligen Krystallaggregaten.

Die Analyse bestätigte, dass das Eurhodol aus dem Eurhodin durch Ersetzung der Amido- durch die Hydroxylgruppe entsteht.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78.5	78.6	78.2	— pCt.
H	4.6	5.1	4.9	— >
N	10.7	—	—	10.5 >
O	6.2	—	—	— >

Das Eurhodol ist ein wahrer Farbstoff, es färbt die thierische Faser orange.

Einwirkung von Amylnitrit.

Ich habe versucht, durch Einwirkung von Amylnitrit die Amidgruppe des Eurhodins durch Wasserstoff zu ersetzen und so die diesem Farbstoff zu Grunde liegende Substanz zu isoliren. Dies gelingt ziemlich leicht. Die scharlachrothe Lösung des Eurhodinchlorhydrats in absolutem Alkohol wird auf Zusatz von Amylnitrit beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Stickstoffentwicklung entfärbt.

Den entstandenen Körper isolirte ich, indem ich die alkoholische Lösung mit Wasser fällte, die amyalkoholische Schicht abhob und zur Entfernung von gleichzeitig entstandenem Eurhodol mit verdünnter Natronlauge durchschüttelte und mit Wasser wusch. Alsdann wurde der Amylalkohol mit Wasserdämpfen abgetrieben und der abgeschiedene feste Körper in mässig verdünnter Salzsäure gelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit Natronlauge gefällt und die abgeschiedene Base aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

So bereitet stellte der Körper ein blassgelbes Krystallpulver dar, welches bei 156° schmolz und sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön carminrother Farbe löste. Beim Verdünnen wird die Lösung gelb. Die Lösung in Salzsäure ist ebenfalls gelb, bei sehr starkem Verdünnen entsteht eine Trübung, offenbar durch Zerfall des salzsauren Salzes. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

Die Eigenschaften dieses Körpers erinnern auf das Lebhafteste an das von Hinsberg¹⁾ aus Orthotoluylendiamin und β -Naphtochinon dargestellte Naphtyltoluchinoxalin und in der That braucht man in der Formel des Eurhodins $C_{17}H_{13}N_3$ blos Amid durch Wasserstoff zu ersetzen, um zu der Formel des Naphtyltoluchinoxalins $C_{17}H_{12}N_2$ zu gelangen. Freilich sind der von mir beobachtete Schmelzpunkt und die Schwefelsäurereaction meines Körpers von den Angaben Hinsbergs etwas verschieden, doch mag dies vielleicht auf eine verschiedene Reinigung der beiden Präparate zurückzuführen sein. Eine Aufklärung dieser Differenz für später verschiebend, habe ich zunächst versucht, durch Darstellung eines Amidochinoxalins von bekannter Constitution die Frage nach der Constitution der Eurhodine endgültig zu entscheiden. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher namentlich aus dem Phenantrenchinon Chinoxalinderivate sich bilden, habe ich meine Versuche mit diesem Diketon angestellt. Nach den Untersuchungen von Hinsberg musste aus dem Phenantrenchinon ein Amidochinoxalin entstehen, wenn man dasselbe auf ein Triamidobenzol einwirken liess, in welchem zwei Amidogruppen die Orthostellung einnehmen. Ein solcher Körper ist das 1. 2. 4. Triamidobenzol, welches sich bei der Reduction des Chrysoindins bildet.

Ich habe mich nun überzeugt, dass es durchaus nicht nöthig ist, dieses Triamidobenzol zu isoliren, um die beabsichtigte Umsetzung mit demselben vorzunehmen. Es lässt sich vielmehr ein sehr befriedigendes Resultat in nachfolgender Weise erzielen.

Es werden einerseits 2 g Chrysoidin, andererseits 1 g Phenantrenchinon in je 50 g Eisessig gelöst. Die Lösung des Chrysoindins

¹⁾ O. Hinsberg, diese Berichte XVIII, 1228.

wird in der Wärme bis zur vollständigen Entfärbung mit Zinkstaub behandelt und alsdann nach einigem Abkühlen vom Zinkstaube ab in die Lösung des Phenanthrenchinons gegossen. Das Gemisch färbt sich sofort intensiv purpurroth. Man versetzt mit viel Wasser, wobei die neue Verbindung als gelbbraunes, schleimiges Gerinnsel gefällt wird. Durch Kochen wird dasselbe eigelb und filtrirbar. Man erhält so 1.5 g eines fast reinen Körpers, welcher durch Krystallisation aus Phenol und Alkohol in Form eines braunen, schimmernden Krystallpulvers gewonnen wird.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{20}H_{13}N_3$:

Ber. für $C_{20}H_{13}N_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	81.4	81.4	— pCt.
H	4.4	4.7	— >
N	14.2	—	14.5 >

Die Eigenschaften dieses Körpers zeigen, dass derselbe ein echtes Eurhodin ist. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist carminroth, beim Verdünnen geht dieselbe durch gelbgrün wieder in roth über. Die Salze sind äusserst schwerlöslich, von carminrother Farbe. Zusatz von Natronlauge fällt die freie Base in eigelben Flocken, welche von Aether mit der für das Eurhodin so charakteristischen gelben Farbe und grünen Fluorescenz aufgenommen werden. Die freie Base ist in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich und sublimirt genau wie das Eurhodin in wolligen Krystallaggregaten.

Genau wie das Phenanthrenchinon wirkt auch das β -Naphthochinon auf 1. 2. 4. Triamidobenzol.

Eurhodine von etwas gelberen Nuancen entstehen ferner bei der Einwirkung von Benzil und Isatin auf 1. 2. 4. Triamidobenzol.

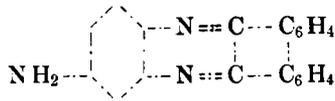
Aber auch Diketone der Fettreihe erzeugen aus dem Reductiionsproducte des Chrysoïdins Farbstoffe von dem unverkennbaren Character der Eurhodine.

Derartige Körper entstehen z. B. aus Glyoxal sowie aus der Dioxycweinsäure (Carboxytartronsäure). Der letztere geht, wie zu erwarten war, aus seiner gelben, alkalischen Lösung nicht in Aether über, weil er seiner Bildung nach das Carboxylderivat eines Eurhodins sein muss.

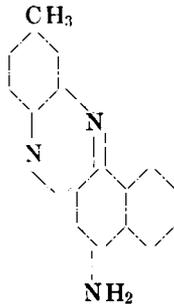
Auch Polyketone geben ähnliche Reactionen. Aus der Lenkonsäure, welche ja nach den neuesten Untersuchungen von Nietzki ein Pentaketopentamethylen ist, wurde ein violetter Farbstoff erhalten, welcher sich auf Alkalizusatz gelbbraun färbt.

Constitution der Eurhodine.

Dem aus Phenanthrenchinon und 1. 2. 4-Triamidobenzol entstehenden Eurhodin kommt unzweifelhaft die rationelle Formel

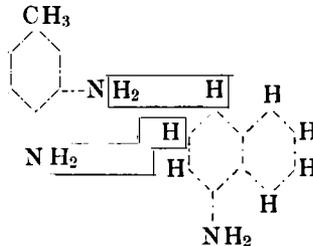


zu. Das ursprüngliche Eurhodin hingegen, für welches aus Vorstehendem hervorgeht, dass dasselbe ein Amidonaphtyltoluchinoxalin ist, dürfte wohl am wahrscheinlichsten nach dem Schema



zusammengesetzt sein.

Die leichte Ersetzbarkeit der Amido- durch die Hydroxylgruppe macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass diese Amidogruppe am Naphtylrest des Moleküls sich befindet. Das Zustandekommen eines solchen Moleküls erklärt sich ungezwungen aus dem entwasserstoffenden Einfluss des Amidoazokörpers auf schon entstandenes Orthotolulendiamin und vorhandenes α -Naphtylamin:



Nur bei dieser Auffassung wird es begreiflich, weshalb aus dem β -Naphtylamin kein Eurhodin sich bildet, was, wie ich mich ausdrücklich überzeugt habe, in der That der Fall ist.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich, dass die Chinoxaline chromogene Körper sind, deren schlummerndes Färbvermögen bloß der Einführung salzbildender Gruppen bedarf, um

wachgerufen zu werden.¹⁾ Die chromophore Gruppe ihres Moleküls ist die doppelte, in Orthostellung befindliche — C \equiv N — Kette. Sie erinnern in dieser Beziehung an das Anthrachinon, dessen chromophore Gruppe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{—} \\ \text{CO} \\ \text{—} \end{array}$ ebenfalls ihre stark färbenden Eigenschaften nur durch Beihülfe salzbildender Gruppen zu entfalten vermag.

Das weitere Studium der Eurhodine bleibt vorbehalten.

Berlin, den 22. Februar 1886.

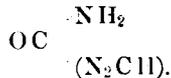
Organ. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Berlin.

103. A. Wunderlich: Ueber Carbamincyanide.

[Auszug aus einer Inauguraldissertation²⁾ als vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Die von Hallwachs³⁾ im Anschluss an die Berichtigung über den Cyanharnstoff von Poensgen dargestellte und untersuchte Amidodicyansäure — vergl. auch Baumann⁴⁾ — verhält sich in allen ihren Eigenschaften wie ein Cyanamid, worin ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CONH₂ ersetzt ist, und kann demnach als Carbamincyanid bezeichnet und ihre Constitution durch folgende Structurformel ausgedrückt werden:



Sie ist nämlich eine einbasische Säure, weil der, durch die ihm anhaftende Gruppe CONH₂ noch stärker sauer gewordene Cyamidrest ein einziges Wasserstoffatom enthält; sie entsteht aus cyansaurem Kali und Cyanamid in wässriger Lösung, d. h. also auch aus Kaliumcyanamid und Cyansäure, wie Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak, und spaltet sich auch leicht in Cyansäure und Cyanamid; sie geht durch Wasseraufnahme in Biuret, Carbaminharnstoff, über, wie Cyanamid unter gleichen Bedingungen in Harnstoff.

¹⁾ Otto N. Witt, diese Berichte IX, 522.

²⁾ Ueber Carbamincyanide. Inauguraldissertation von A. Wunderlich. Würzburg 1886.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 293.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 708.