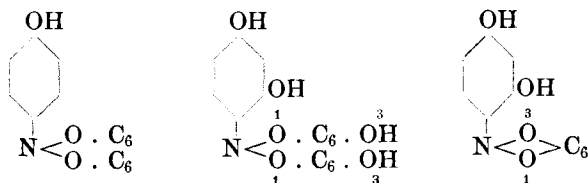


36. Heinrich Brunner und Philippe Chuit: Ueber Dichroïne, Phenoloxychroïn, Thymolchroïn und Thymochinon.
(Eingegangen am 16. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Gemeinschaft mit Charles Krämer¹⁾ hat der Eine von uns nachgewiesen, dass die Liebermann'schen Farbstoffe nicht nur aus Nitrosophenolen, sondern auch durch Einwirkung von Nitrobenzol und dessen Homologen auf Phenole, durch Erhitzen der Paraamidophenolsulfosäuren und durch Einwirkung von Brom-Königswasser auf Phenole entstehen und dass das Weselsky'sche Diazoresorcin und Diazoresorufin den Liebermann'schen Farbstoffen zuzuzählen sind. Es ging ferner aus unserer Untersuchung hervor, dass nur Paranitrosophenole und, von den mehratomigen Phenolen, nur diejenigen der Meta-Reihe diese Farbstoffe bilden, denselben daher folgende Constitution zu Grunde liegt:



Diese, in der ersten Publication niedergelegten Ansichten haben sich im Verlaufe der weiteren Untersuchung bestätigt. Die Zahl der hierher gehörenden Farbstoffe hat sich aber so vermehrt, dass die allgemeinen Bezeichnungen wie: Phenolfarbstoff, Resorcinfarbstoff u. s. w. wohl nicht mehr beibehalten werden können. Die chemische Natur und Structur dieser Verbindungen bietet kaum einen Anhaltspunkt für eine rationelle Nomenclatur wohl aber die physikalischen Eigenschaften derselben. Demnach bezeichnen wir die obigen Constitutionen entsprechenden Farbstoffe wegen ihrer prächtigen Fluorescenz und dichroïtischen Eigenschaften als Dichroïne; diejenigen mit dem Atomcomplex $\text{C}_6 \cdot \text{N} < \text{O} \cdot \text{C}_6$ als α -, die anderen mit der Gruppe $\text{C}_6 \cdot \text{N} < \text{O} > \text{C}_6$ als β -Dichroïne.

Der ersten Reihe gehören der Phenolfarbstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ²⁾, die Resorcinfarbstoffe $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_6$ ³⁾ und $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}$ ⁴⁾ sowie der Orcin-farbstoff $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ ⁵⁾ an. Der Orcin-farbstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ⁶⁾, das

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1847—1884.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1878.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 375.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1874.

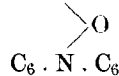
⁵⁾ Diese Berichte XVII, 1881.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 1883.

Azoresorcin $C_{12}H_9NO_4$, Azoresorufin $C_{24}H_{26}N_2O_7$ und der Azoresorufinäther $C_{48}H_{50}N_4O_{13}$ ¹⁾, welche letztere als β -Resorcindichroïn, Di- β -Resorcindichroïn und Tetra- β -Resorcindichroïn zu bezeichnen wären, gehören der β -Reihe an.

Bei den meisten Reactionen, welche zur Bildung der Dichroïne Veranlassung gaben, entstehen gleichzeitig sauerstoffreichere, nicht fluorescirende Farbstoffe, die sich von den Nitrophenolen in gleicher Weise ableiten lassen, wie die Dichroïne von den Nitrosophenolen, und die wir als Oxychroïne bezeichnen.

Die Dichroïn- und Oxychroïn- Reaction geben nur wirkliche Nitrosokörper. Die den Chinonoximen angehörenden Nitrosophenole liefern Farbstoffe mit dem Atomcomplex $C_6 \cdot N \cdot C_6$. Hier tritt die

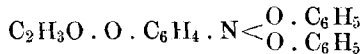


Condensation zwischen Wasserstoffatomen des Benzolkernes und einem Sauerstoffatom einer Oximidgruppe ein, Farbstoffe, die wir als Chroïne bezeichnen möchten.

α -Phenoldichroïn, $C_{18}H_{15}NO_3$.

Dieser zuerst von Liebermann²⁾ durch Einwirkung von salpétrig-säurehaltiger Schwefelsäure auf Phenol dargestellte Farbstoff wurde später im hiesigen Laboratorium von Krämer abermals untersucht und von demselben die Liebermann'sche Formel bestätigt³⁾; es gelang ihm jedoch, neben diesem, den α -Dichroïnen angehörenden, in Aether löslichen Farbstoff, einen zweiten, in Aether unlöslichen, der ein Oxychroïn ist, zu erhalten. Zur Richtigstellung der Formeln bereiteten wir die Acetylderivate beider Körper, welche den angenommenen Constitutionen entsprechen.

Acetyl- α -Phenoldichroïn, $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)NO_3$



1 Theil α -Phenoldichroïn, 3 Theile Essigsäureanhydrid und 2 Theile völlig entwässertes Natriumacetat wurden eine Stunde lang im Druckrohr auf 140° erhitzt; das Einwirkungsproduct mit Wasser gewaschen und zunächst aus der Aceton-, dann aus der Chloroform-Lösung durch Verdampfen wieder abgeschieden. Um noch anhängende Essigsäure zu entfernen, wurde der Rückstand wiederholt mit Alkohol erhitzt. Das Acetylderivat bildet eine braune, amorphe Masse, die

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 580.

²⁾ Diese Berichte VII, 1099.

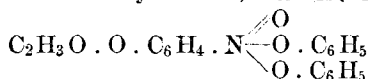
³⁾ Diese Berichte XVII, 1878.

sich in Aether, Alkohol, besonders leicht in Aceton und Chloroform mit derselben Farbe löst.

0.1801 g Substanz gaben 0.4720 g Kohlensäure und 0.0900 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.46 pCt.
H	5.07	5.55 »

Acetyl-Phenoloxychroïn, $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)NO_4$

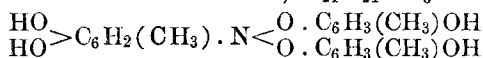


Darstellung wie bei obigem Derivat; auch äusserlich und Lösungsmitteln gegenüber verhält sich der Körper wie der vorige. Nach Krämer enthält der Farbstoff ein Molekül Wasser, eine Beobachtung, die mit dem von uns erhaltenen Acetylderivat übereinstimmt, das der von Krämer aufgestellten Formel minus ein Molekül Wasser entspricht.

0.1594 g Substanz gaben 0.3970 g Kohlensäure und 0.0710 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	68.37	67.94 pCt.
H	4.84	4.95 »

α -Orcindichroïn, $C_{21}H_{21}NO_6$



Hr. Prof. Liebermann war so freundlich, in einem Privatschreiben den Einen von uns auf diese, von Krämer adoptirte, Formel speciell aufmerksam zu machen. — Liebermann, der auch diesen Farbstoff zuerst herstellte¹⁾, berechnete die Formel $C_{21}H_{18}N_2O_6$, und nahm ihn als aus Dinitrosoorcïn und Orcïn entstanden an. Während Krämer zur Darstellung des Farbstoffes so operirte, dass die Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf Orcïn sehr langsam, in 3 bis 4 Stunden verlief, arbeitete Liebermann schneller und vollzog die Reaction in 10—15 Minuten. Diesem Umstande glaubt Liebermann die zwischen Krämer's und seinen Resultaten existirende Differenz zuschreiben zu können und ersuchte uns, den Versuch zu wiederholen, vernuthend, dass bei rascherem Arbeiten wir ebenfalls zu einem Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2O_6$ gelangen würden. Mit Vergnügen sind wir der Aufforderung nachgekommen, ohne jedoch ein von Krämer abweichendes Resultat erzielen zu können: alle

¹⁾ Diese Berichte VII, 1101.

Eigenschaften des Farbstoffs sind dieselben, und eine Stickstoffbestimmung, sowie das Acetylderivat führten abermals zu der Formel: $C_{21}H_{21}NO_6$.

0,2157 g Substanz gaben 6,9 ccm Stickstoff bei 20^0 und 719,5 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	3,65	3,4 pCt.

Acetyl- α -Orcindichroïn, $C_{21}H_{17}(C_2H_3O)_4NO_6$.

Bereitungsweise dieselbe, wie die der vorstehenden Acetyl-derivate. Braune, amorphe Masse, mit gleicher Farbe in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löslich.

I. 0,2090 g Substanz gaben 0,4819 g Kohlensäure und 0,0924 g Wasser.

II. 0,2098 g Substanz gaben 0,4915 g Kohlensäure und 0,0958 g Wasser ¹⁾.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	63,27	62,87	63,87 pCt.
H	5,27	4,91	5,76 »

Thymolchroïn, $C_{40}H_{32}N_2O_5$.

Es ist auch dieser der zuerst von Liebermann dargestellte Phenolfarbstoff, $C_{30}H_{36}N_2O_4$ ²⁾, dessen nähere Untersuchung, obgleich wir uns an Liebermann's Vorschrift hielten, zu einer anderen Zusammenstellung führte. 10 g fein gepulvertes Thymol und 10 g concentrirte Schwefelsäure wurden allmählich mit 40 g salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure gemischt; es bildete sich eine dunkelviolette Masse, die in viel Wasser gegossen, abfiltrirt, gewaschen, bei 100^0 getrocknet und sodann mit Benzol extrahirt wurde, das eine schwarze, in Alkohol lösliche Substanz hinterliess. Diese Reinigung wurde von Liebermann nicht vorgenommen, was unsere abweichenden Resultate genügend erklärt. Auch der nach dem Verdunsten des Benzols bleibende Farbstoff ist noch nicht rein, enthält unzersetztes Thymol, von dem er durch Erhitzen mit Wasserdampf befreit wurde. Nach abermaligem Aufnehmen in Benzol und Abdestilliren des letzteren, hinterblieb das Thymolchroïn als eine dunkelviolette, beim Erhitzen auf dem Wasserbade erweichende, amorphe Masse; in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol mit rother Farbe und schwachgrünlicher Fluorescenz löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Alkalien blau, die wässrige grün. Auf 140^0 erhitzt sublimirt der Körper unter theilweiser

¹⁾ Das Präparat dieser Analyse war nicht durch nochmaliges Lösen in Chloroform gereinigt.

²⁾ Diese Berichte VII, 1100.

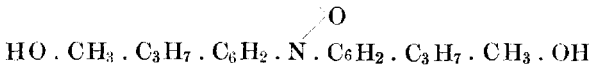
Zersetzung, bildet violette Dämpfe, die sich zu einer rothen, amorphen Masse verdichten.

I. 0.2097 g Substanz gaben 0.5795 g Kohlensäure und 0.1497 g Wasser.

II. 0.1961 g Substanz gaben 0.5355 g Kohlensäure und 0.1362 g Wasser.

III. 0.3040 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 16° und 722.9 mm.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{40}H_{52}N_2O_5$ und der Constitution:



	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	75.00	75.34	74.45	—	pCt.
H	8.12	7.93	7.72	—	»
N	4.37	—	—	4.6	»

Acetyl-Thymolchroïn, $C_{40}H_{48}(C_2H_3O)_4N_2O_5$.

Dieses, durch Erhitzen im Druckrohr von 1 Theil Thymolchroïn, 4 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen wasserfreiem Natriumacetat auf 130° dargestellte Derivat, bestätigt obige Formel des Thymolchroïns. Das braune Einwirkungsproduct wurde mit Wasser gewaschen, in Chloroform gelöst und bildete nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine braune, amorphe Masse, die sich mit derselben Farbe in Aether, Alkohol und Aceton löst.

I. 0.2541 g Substanz gaben 0.6663 g Kohlensäure und 0.1711 g Wasser.

II. 0.2177 g Substanz gaben 0.5657 g Kohlensäure und 0.1705 g Wasser.

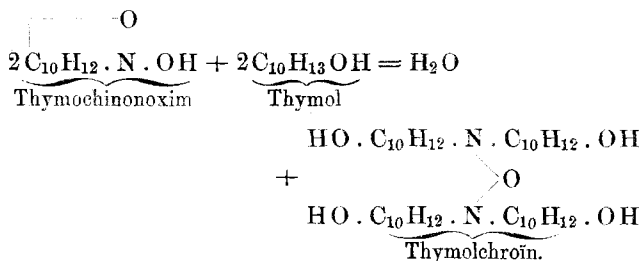
III. 0.2345 g Substanz gaben 0.6110 g Kohlensäure und 0.1606 g Wasser.

IV. 0.2920 g Substanz gaben 9.9 ccm Stickstoff bei 21° und 726 mm.

	Berechnet	Gefunden				
für $C_{40}H_{48}(C_2H_3O)_4N_2O_5$		I.	II.	III.	IV.	
C	71.29	71.50	70.88	71.05	—	pCt.
H	7.43	7.48	8.68	7.61	—	»
N	3.47	—	—	—	3.68	»

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das Thymol nicht, wie zu erwarten war, dem Phenol analog reagirt, die Bildung eines α -Dichroïns mit der Gruppe $C_6 \cdot N \cdot \overset{O}{\diagup} C_6$ erfolgt nicht. In diesem Falle findet die Condensation zwischen dem Sauerstoff einer Oximidgruppe und zwei Wasserstoffatomen zweier Benzolkerne, deren Hydroxyle intact bleiben, statt; gleichzeitig werden die Chinongruppen zweier Moleküle Thymochinonoxim (Nitrosothymol) in Hydroxyle zurück-

verwandelt, und deren Stickstoffatom durch ein Sauerstoffatom der zweiten Oximidgruppe gebunden:



Während daher Nitrosophenol, Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin sich wie wahre Nitrosokörper verhalten, zeigt demnach das Nitrosothymol alle Eigenschaften eines Chinonoxims, was noch ganz besonders aus nachstehender Untersuchung hervorgeht.

Bildung von Thymochinon neben Thymolchroïn.

2 g Nitrosothymol, 2 g Thymol mit 10 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, gaben eine erst grün, dann blau werdende Masse; dieselbe wurde in viel Wasser gegossen und, da beim Behandeln derselben mit Wasserdämpfen, um noch vorhandenes Thymol zu entfernen, Zersetzung einzutreten schien, so wurde dieselbe in Natronlauge gelöst und der Farbstoff mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine dunkelviolette Masse, mit allen, oben angeführten Eigenschaften des Thymolchroïns zurück. Die Analysen des Farbstoffes sowohl als auch seines Acetylderivates, das wie das Acetyl-Thymolchroïn bereitet wurde und demselben in jeder Beziehung gleicht, lassen über die Identität beider Farbkörper keinen Zweifel.

Analysen des Farbstoffes:

0.2372 g Substanz gaben 0.6526 g Kohlensäure und 0.1757 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden
C	75.00	75.00 pCt.
H	8.12	8.23 »

Analyse des Acetylderivates:

0.2095 g Substanz gaben 0.5478 g Kohlensäure und 0.1510 g Wasser.

	Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{48}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden
C	71.29	71.31 pCt.
H	7.43	8.02 »

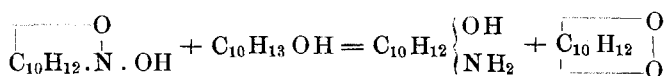
Wie erwähnt, schien beim Erhitzen mit Wasserdampf das aus Nitrosothymol dargestellte Thymolchroïn eine Zersetzung zu erleiden, indem ein gelber, stark riechender, in Wasser kaum löslicher Körper überging. Alle Eigenschaften: Farbe, Geruch, Schmelzpunkt und

schliesslich die Analyse kennzeichneten die Substanz als Thymochinon.

0.2214 g Substanz gaben 0.5950 g Kohlensäure und 0.1500 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	73.17	73.31 pCt.
H	7.32	7.52 »

Wir vermutheten zunächst, dass das Thymochinon ein Spaltungsproduct des Thymolchroïns¹⁾ sei, nähere Untersuchungen konnten jedoch diese Annahme nicht bestätigen. Eine andere Erklärung war die Entstehung des Thymochinons einer Oxydation des Thymols durch salpetrige Säure zuzuschreiben; da aber alle Versuche, auf diesem Wege Thymochinon zu erhalten, scheiterten, so muss die Ursache wohl eine andere sein und sich neben der zum Farbstoff führenden Reaction eine andere, zwischen Thymol und Thymochinonoxim, vollziehen. Sutkowski²⁾ beobachtete, dass durch Einwirkung von kalter, rauchender Salzsäure auf Nitrosothymol sich ein Gemenge von Dichlorthymochinon und Monochloramidothymol bildet, welches, mit Eisessig erhitzt, einen rothen Farbstoff liefert. Wenden wir diese Beobachtung auf die vorliegende Reaction an, so bietet sich die Möglichkeit, dass unter den gegebenen Bedingungen ein Theil des Thymols sich mit Thymochinonoxim in Amidothymol und Thymochinon umsetzt:



Wir suchten in Folge dessen unter den Nebenproducten Amidothymol nachzuweisen. Bisher haben wir dasselbe jedoch direct nicht constatiren können, da selbst beim vorsichtigsten Behandeln der Filtrate des Farbstoffes eine Zersetzung in harzige, farbstoffhaltige Massen erfolgt. Dennoch glauben wir an einer im Sinne obiger Gleichung vor sich gehenden Umsetzung vorläufig festhalten zu müssen, denn: erhitzt man die wässrige Lösung, aus der durch Wasserdampf alles Thymochinon verjagt ist, mit Kaliumbichromat, so entweicht sofort wieder Thymochinon, was auf die Anwesenheit von Amidothymol, das ja durch Oxydationsmittel direct in Thymochinon verwandelt wird, schliessen lässt.

Lausanne, im December 1887.

¹⁾ Auch bei der Bildung des nach Liebermann dargestellten Thymolchroïns tritt Thymochinon, in allerdings sehr geringer Menge, auf.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2314.