

- Bredig, Georg, Markthallenstr. E1, I, Berlin (durch F. Mylius und W. Will);  
 Goldsmith, Byron B., Friedrichstr. 78, II, Berlin (durch M. Freund und M. Koppe);  
 Dufton, S. F.,  
 Trinity College, } Cambridge (Engl.) (durch S. Ruhemann und Ferd. Tiemann);  
 Elliott, W. J., }  
 Christ's College, }
- Blachstein, Dr. Arthur, Friedrich Carl-Ufer 1, I, Berlin (durch S. Gabriel und Paul Krüger);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

583. Hiortdahl, Th., Kortfattet laerebog i anorganisk kemi. 4. Auflage. Kristiania 1888.  
 584. Kossel, A., Leitfaden für medicinisch-chemische Curse. 2. Auflage. Berlin 1888.  
 170. Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society. For the year 1885—1887. Raleigh, N. C.

Der Vorsitzende:  
 C. Scheibler.

Der Schriftführer:  
 I. V.  
 W. Will.

## Mittheilungen.

### 314. R. Nietzki und Richard Otto: Zur Kenntniss der Indamine und Indophenole.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Vor mehr als zehn Jahren hat der Eine von uns die Beobachtung gemacht, dass bei der Oxydation eines Gemenges von Paradiamidoluol und Orthotoluoluidin eine intensiv grüne Färbung auftritt, welche die einzelnen Componenten unter gleichen Bedingungen für sich nicht zeigen<sup>1)</sup>.

Es hat sich später herausgestellt, dass fast allen Gemengen von Paradiaminen mit solchen Monaminen oder Diaminen, deren Parastelle zur Amidogruppe unbesetzt ist, ähnliche Reactionen zukommen.

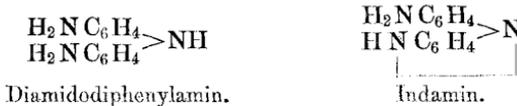
<sup>1)</sup> Nietzki, diese Berichte X, 1157.

Einen beständigen Farbstoff dieser Art lehrte Witt in dem Toluylenblau kennen, und es gelang hier, die Zusammensetzung dieser Körper durch die Analyse festzustellen.

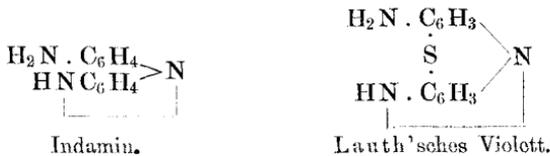
Später erhielt Bindschedler durch Oxydation von Dimethylparaphenyldiamin mit Dimethylanilin eine Verbindung aus dieser Klasse, welche seitdem unter dem Namen des »Bindschedler'schen Grün« bekannt ist. Auch die von Witt entdeckten Indophenole müssen als analoge Körper betrachtet werden.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Safranine<sup>1)</sup> hat der Eine von uns den Nachweis geführt, dass diese Körper, welche bei der Darstellung der Safranine durch Oxydation von Paradiaminen und Monaminen stets als Zwischenproducte auftreten, Derivate des Diphenylamins sind, und hat später für dieselben den Namen »Indamine«<sup>2)</sup> vorgeschlagen.

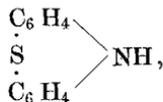
Das einfachste, durch Oxydation gleicher Moleküle von Paraphenyldiamin und Anilin entstehende Indamin steht zu dem Paradiamidodiphenylamin in dem Verhältniss eines Farbstoffes zu seiner Leukobase:



Bernthsen hat später nachgewiesen, dass sich auch die schwefelhaltigen Farbstoffe, wie das Lauth'sche Violett und das Methylenblau, den Indaminen einreihen lassen:



Bernthsen scheint jedoch die in letzteren Körpern enthaltene Gruppe  $\langle \overset{\text{N}}{\text{S}} \rangle$  für das Chromophor derselben anzusehen, er spricht wenigstens wiederholt von dem Thiodiphenylamin:



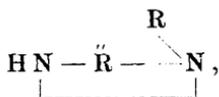
als einem Chromogen, und stellt dasselbe in dieser Hinsicht dem Phenazin, Acridin und Anthrachinon zur Seite.

<sup>1)</sup> Nietzki, diese Berichte XVI.

<sup>2)</sup> R. Nietzki, Organische Farbstoffe. Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie.

Das Thiodiphenylamin kann aber ebensowenig als Chromogen angesehen werden, wie das Diphenylamin, denn seine einfacheren Substitutionsproducte sind ungefärbt und können höchstens als Leukokörper von Farbstoffen fungiren. Man könnte mit demselben Recht das Benzol als das Chromogen der Chinone betrachten.

Die schwefelhaltigen und schwefelfreien Indamine enthalten nach unserer Ansicht dasselbe Chromogen:

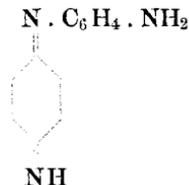


und dieses ist im Grunde nichts anderes als eine »Chinonimidgruppe«, d. h. zwei stickstoffhaltige Reste, welche zu einander in derselben Beziehung stehen, wie die Sauerstoffatome des Chinons.

Man kann das einfachste Indamin von dem noch unbekanntem Chinonimid,  $\text{HNC}_6\text{H}_4\text{NH}$ , ableiten und Letzterem ebensogut eine Formel ertheilen, welche der Auffassung der Chinone als Doppelketone entspricht.



Chinonimid (unbekannt).



Indamin.

Diese Auffassung hat uns nun zur Erklärung einer Thatsache geführt, welche schon bei Gelegenheit der Arbeiten über Safranin wiederholt erörtert wurde.

Oxydirt man einerseits Dimethylparaphenylendiamin mit Anilin, andererseits Paraphenylendiamin mit Dimethylanilin, so erhält man zwei Indamine, welche isomer aber nicht identisch sind.

Obwohl die geringe Beständigkeit der Körper eine genaue Vergleichung kaum gestattet, geht ihre Verschiedenheit deutlich aus dem Umstand hervor, dass dieselben beim Kochen mit salzsaurem Anilin zwei verschiedene Dimethylsafranine bilden. Die Verschiedenheit der beiden Körper findet nun eine passende Erklärung in der Annahme, dass bei der Oxydation der Diamine zunächst die wenig beständigen Chinonimide entstehen und dass diese, jedes in seiner Art, auf das Monamin reagiren.

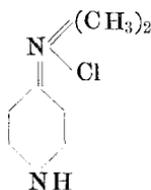
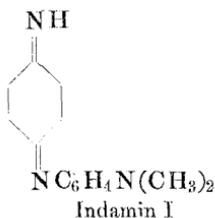
Die Indamine können demnach als paramidirte Chinonanilide aufgefasst werden, in denen der zweite Chinonwasserstoff durch die Imidgruppe vertreten ist.

Diese Reaction wird durch nachfolgende Formeln verdeutlicht:



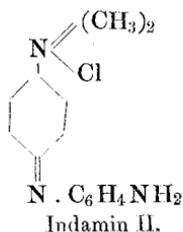
Chinonimid aus Paraphenylendiamin,

+ Dimethylanilin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) giebt:



Chinonimid aus Dimethylparaphenylendiamin,

+ Anilin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) giebt:



Man wäre versucht das hypothetische Dimethylchinonimid in dem von Wurster<sup>1)</sup> durch Oxydation des Dimethylparaphenylendiamins dargestellten rothen Farbstoff zu suchen. In der That rechtfertigen die Reactionen dieses Körpers jene Annahme. Er reagirt auf Amine unter Bildung von Indaminen, auf Phenole unter Bildung von Indophenolen.

Ganz ähnlich verhält sich das Nitrosodimethylanilin, sowie das Chinondichlorimid. Indamine und Indophenole sind an sich unbeständige

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1803 und 2072.

Körper, sie werden durch Einwirkung von Mineralsäuren leicht unter Bildung von Chinonen zerlegt. Es liegt auf der Hand, dass eine nochmalige Verkettung zweier Benzolkerne durch ein mehrwerthiges Radical, z. B. durch ein Schwefelatom, dem Molekül mehr Stabilität verleiht, und hieraus erklärt sich wohl die grössere Beständigkeit der Thioindamine. Witt, Köchlin und Meldola haben die Beobachtung gemacht, dass einzelne Phenole bei der Oxydation mit Paradiaminen oder bei der Einwirkung auf Nitrosodimethylanilin in der Hitze anders reagiren als in der Kälte. Während im letzteren Fall Indophenole entstehen, erhält man beim Erwärmen Körper, welche sich vor jenen durch weit grössere Beständigkeit auszeichnen. Hierher gehört das Naphtolblau, welches Meldola<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf  $\beta$ -Naphtol erhielt, ferner das Gallocyanin von H. Köchlin<sup>2)</sup>.

Bernthsen hat die Vermuthung ausgesprochen, dass in diesen Körpern einem Sauerstoffatom dieselbe bindende Rolle zukommt wie dem Schwefelatom in den Thioindaminen. Die nachstehende Untersuchung einiger dieser Körper scheint die Bernthsen'sche Ansicht zu bestätigen, obwohl ein exacter Nachweis für dieselbe bis jetzt noch fehlt.

#### Gallocyanin.

Im December 1881 liess sich H. Köchlin eine Reihe von Farbstoffen patentiren, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure, Katechusäure, Chinagerbsäure etc. entstehen.

Wohl nur das Reactionsproduct auf Gallussäure hat technische Verwendung gefunden und vermöge seiner Eigenschaft mit metallischen Beizen, namentlich mit Chromoxyd, einen schön violett gefärbten Lack zu bilden, in der Kattundruckerei eine gewisse Bedeutung erlangt.

Der Körper kommt unter dem Namen Gallocyanin oder Violet solide in den Handel.

Die HH. Durand und Huguenin in Basel hatten die Güte uns für unsre Untersuchung eine grössere Menge des nahezu chemisch reinen Farbstoffes zur Verfügung zu stellen.

Das Gallocyanin bildet sich leicht, wenn man salzsaures Nitrosodimethylanilin mit Gallussäure in alkoholischer oder Eisessiglösung einige Zeit erhitzt.

Es zeigte sich, dass bei Anwendung gleicher Moleküle der beiden Componenten die Gallussäure nicht völlig verbraucht wird. Nebenbei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 229.

<sup>2)</sup> D. Patent No. 1958 vom 17. December 1881.

lässt sich in den Mutterlaugen der Reactionsproducte stets Dimethylparaphenylendiamin nachweisen.

Es deutet diese Thatsache darauf hin, dass dem Nitrosodimethylanilin hier gleichzeitig eine oxydirende Rolle zukommt, eine Annahme, welche durch die Analyse des Körpers bestätigt wurde. Das Galloeyanin bildete, wie es in unsre Hände gelangte, grünlänzende Nadeln. Es löst sich in den meisten Lösungsmitteln, aber nur ausserordentlich spärlich, so dass es hier an einem indifferenten Krystallisationsmittel fehlte.

Wasser, Alkohol und Eisessig nehmen nur wenig davon auf. Anilin löst es reichlich, das auskrystallisirende Product ist jedoch kein unverändertes Galloeyanin, sondern das unten beschriebene Anilid desselben.

Mit concentrirten Säuren bildet es durch Wasser zersetzliche, schwierig mit röthlichvioletter Farbe lösliche, Salze.

Freie sowie kohlen saure Alkalien lösen es leicht mit röthlicher Farbe.

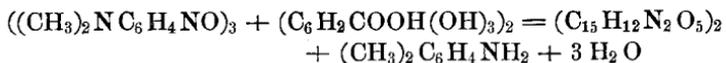
Für die Analyse reinigten wir das Product durch mehrmaliges Auflösen in Natriumcarbonatlösung und Ausfällen mit Essigsäure.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_{15}H_{12}N_2O_5$ .

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	60.00	59.72	59.66	—	— pCt.
H	4.00	4.38	4.37	—	— »
N	9.33	—	—	9.41	9.76 »

Die Substanz enthält demnach zwei Wasserstoffatome weniger als ein aus Dimethylparaphenylendiamin und Gallussäure gebildetes Indophenol, denn diesem müsste die Formel  $C_{15}H_{14}N_2O_5$  zukommen, welche 59.60 Kohlenstoff, 4.62 Wasserstoff und 9.27 Stickstoff erfordert.

Die Bildung des Körpers war demnach nach der Gleichung:



verlaufen.

Erhitzt man das Galloeyanin mit Anilin bis zum Sieden des Letzteren, so krystallisiren beim Erkalten der entstandenen Lösung lange grünlänzende Nadeln, welche durch Waschen mit Alkohol vom anhaftenden Anilin befreit werden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigte, dass hier zwei Anilinmoleküle unter Austritt eines Wassermoleküls reagirt hatten. Der Körper ist der Formel  $C_{27}H_{24}N_4O_4$  gemäss zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	69.23	68.83	69.43	—	— pCt.
H	5.18	5.43	5.72	—	— »
N	11.96	—	—	12.33	12.77 »

Es scheint hier demnach das Anilinsalz eines Anilids  $C_{21}H_{17}N_3O_4$  oder eine Verbindung dieses Körpers mit einem Molekül Krystallanilin vorzuliegen.

Dieser Körper zeigt ausgeprägt basische Eigenschaften und bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Dieselben sind jedoch wenig beständig und das Chlorhydrat verliert schon bei  $100^0$  seinen Salzsäuregehalt. Ausserdem scheint die Säure eine partielle Anilinabspaltung zu bewirken. Alkalien spalten den Körper in Gallocyanin und Anilin, welch' ersteres dabei in Lösung geht. Mit Natriumbisulfit bildet das Gallocyanin eine röthlich gefärbte wasserlösliche Verbindung, welche beim Erhitzen wieder zersetzt wird, und deshalb in der Kattundruckerei Verwendung findet.

Auf Gallussäuremethyläther reagirt das Nitrosodimethylanilin unter Bildung eines dem Gallocyanin ähnlichen Farbstoffes.

Dieser Körper ist durch eine Patentanmeldung der Farbenfabrik von Kern und Sandoz in Basel bekannt geworden, und wird von Letzterer unter dem Namen »Prune« in den Handel gebracht.

Der Güte der Herrn Kern und Sandoz verdanken wir ein Präparat dieses Farbstoffes.

Derselbe ist von dem Gallocyanin durch seinen erheblich stärkeren Basencharakter verschieden, er bildet mit Säuren beständige in Wasser leicht lösliche Salze, und kommt in Form des schön krystallisirbaren Chlorhydrats in den Handel.

Durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Salzsäure konnte dasselbe leicht rein erhalten werden. Natriumcarbonat oder Acetat schied daraus die Base ab. Die Analyse führte zu der erwarteten Formel:  $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_5 \cdot CH_3$ .

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	61.13	61.06	—	—	— pCt.
H	4.45	4.39	—	—	— »
N	8.90	—	8.90	9.10	9.04 »

Das Chlorhydrat entspricht der Formel:  $C_{16}H_{14}N_2O_5 \cdot HCl$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	54.77	55.23	— pCt.
H	4.28	4.47	— »
N	8.00	—	— »
Cl	10.70	—	11.30 »

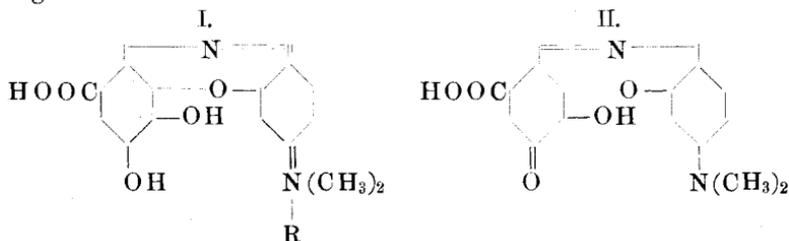
Krystallisirt man diesen Methyläther des Gallocyanins aus Anilin um, so entsteht eine Verbindung, welche der Formel:  $C_{16}H_{14}N_2O_5 + C_6H_7N$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	64.86	64.92	— pCt.
H	5.16	5.32	— »
N	10.32	—	10.24 »

Die Thatsache, dass hier kein Anilid, sondern nur ein Anilin-additionsproduct entsteht, lässt mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass bei der Bildung des ersteren aus dem Gallocyanin die Carboxylgruppe desselben in Reaction tritt. Da diese bei dem Methyläther substituirt ist, so vermag derselbe nur Anilin anzulagern.

Die Thatsache, dass das Gallocyanin zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als ein entsprechender Körper der Indophenolreihe, macht die Annahme wahrscheinlich, dass hier ein Sauerstoffatom die Bindung beider Kerne vermittelt.

Es wären demnach zwei Constitutionsformeln für die Substanz möglich:



Nach unserer am Eingang aufgestellten Hypothese der Indaminbildung müsste ein Körper der ersteren Formel entstehen, während die Abwesenheit eines Ammoniumhydroxyls im Gallocyanin und in seinem Aether, sowie die Existenz einer Bisulfitverbindung, sich eher mit der zweiten Formel in Einklang bringen liesse.

Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass beim Vorhandensein einer quartären Ammoniumgruppe die freie Valenz des Stickstoffes durch das Carboxyl, oder bei dem Aether durch ein Phenolhydroxyl abgesättigt wurde.

Die Bisulfitverbindung kann übrigens als wichtiger Grund gegen die erste Formel kaum gelten, da über das Verhalten der Chinonimide zu Natriumbisulfit bis jetzt nichts bekannt ist.

Die Darstellung eines Acetylderivats musste zwischen beiden Formeln entscheiden, da ein Körper der Constitutionsformel I zwei Acetylgruppen, nach der Formel II jedoch nur ein Acetyl aufnehmen kann.

Kocht man das Galloeyanin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so färbt sich dasselbe grün, es war jedoch schwierig, aus dem Product eine einheitliche Substanz zu isoliren.

Besser gelang dieses, als wir den Methyläther der Acetylrung unterwarfen. Hier wurde eine schwach grünlich gefärbte, aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		I.	Gefunden		pCt.
	für $C_{15}H_{16}N_2O_6$ (1. Acetyl)	für $C_{20}H_{18}N_2O_7$ (2. Acetyl)		II.	III.	
C	60.67	60.30	60.12	—	—	
H	4.49	4.52	4.96	—	—	»
N	7.86	7.03	—	6.90	6.94	»

Beide Formeln sind fast nur in ihrem Stickstoffgehalt von einander verschieden, die gefundene Zahl spricht hier aber deutlich für einen Gehalt an zwei Acetylgruppen, und diese lassen sich nur mit der Formel I in Einklang bringen.

#### Einwirkung von Chinondichlorimid auf $\beta$ -Naphtol.

Vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> untersuchte Meldola einen blauen Farbstoff, den er durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf  $\beta$ -Naphtol erhielt.

Der Körper findet gegenwärtig unter dem Namen »Echtblau« technische Verwendung.

Meldola ertheilt der Verbindung die Formel  $C_{18}H_{16}N_2O$ , und nimmt an, dass dieselbe nach der Gleichung:



entstände.

Nach der oben besprochenen Formel des Galloeyanins lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass dem Körper in Wirklichkeit zwei Wasserstoffatome weniger zukommen. Ein Versuch zeigte in der That, dass die Reaction nicht glatt nach obigem Schema verläuft, und dass stets ein Theil des Nitrosodimethylanilins zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt wird. Durch Anwendung von Chinondichlorimid an Stelle des Nitrosodimethylanilins hofften wir zu einem analogen Körper zu gelangen, dessen Stickstoffatome frei von Methylgruppen sind, und deren Bindungsverhältnisse sich daher durch bekannte Reactionen erkennen lassen. Chinondichlorimid reagirt in alkoholischer Lösung beim Erwärmen unter Bildung eines rothvioletten Farbstoffes, welcher sich aus der alkoholischen Lösung leicht in Form des Chlorzinkdoppelsalzes abscheiden lässt.

<sup>1)</sup> Meldola, diese Berichte XII, 2066.

Löst man das Chlorzinkdoppelsalz in Wasser und fügt Salpetersäure hinzu, so fällt ein schwerlösliches Nitrat aus, welches sich durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten lässt.

Die Analyse führte zu der Formel:  $C_{16}H_{10}N_2O \cdot HNO_3$ .

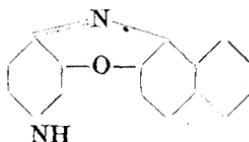
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62.13	62.13	62.25	— pCt.
H	3.56	4.07	4.05	— »
N	13.59	—	—	13.27 »

Die Reaction war somit nach der Gleichung:



verlaufen.

Da das Meldola'sche Blau wohl ohne Zweifel das Dimethyl-derivat dieser Substanz ist, so muss ihm die Formel  $C_{18}H_{14}N_2O$  statt  $C_{18}H_{16}N_2O$  zuertheilt werden. Die Reactionen der Substanz lassen sich gut mit der vermutheten Formel



in Einklang bringen.

Der starke Basencharakter, sowie die Beständigkeit gegen Säuren, unterscheidet ihn hinreichend von den Indophenolen.

Durch salpetrige Säure lässt er sich nicht in eine Diazoverbindung überführen. Essigsäureanhydrid reagirt auf den Körper, nicht aber auf das Meldola'sche Blau.

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz durch Violett und Blau in Roth übergeht.

Auf Wolle und Seide färbt der Farbstoff mit fuchsinrother Nüance an. Aus den Salzen scheidet Ammoniak eine gelbe Base ab, welche in Aether und Alkohol leicht mit derselben Farbe löslich ist. Die ätherische Lösung derselben besitzt keine Fluorescenz.

Die Reactionen des Körpers erinnern in vieler Hinsicht an die des Lauth'schen Violetts, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass er seiner Constitution nach zu diesem in naher Beziehung steht.

Basel. Universitätslaboratorium.