

452. Heinrich Brunner und Philippe Chuit: Ueber die durch Einwirkung von Königswasser und Brom-Königswasser auf Phenole entstehenden Dichroïne.

(Eingegangen am 25. Juli.)

1. *Resorcin und Königswasser.*

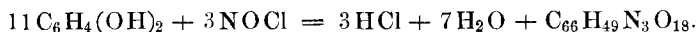
Monochlor- α -pentaresorcindichroïnäther, $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$.

15 g Resorcin, 60 g Wasser, 20 ccm Salpetersäure von 1.39 und 60 ccm Salzsäure von 1.2 spec. Gewicht wurden in einem geräumigen Kolben unter häufigem Umschwenken eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst roth, dann violett; sobald sich ölige, violette Streifen darin zeigen, wird in kaltes Wasser gegossen, filtrirt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Die anfangs voluminöse Masse wird, um das Austrocknen zu erleichtern, unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, dann in Aether, obgleich sie in demselben nicht sehr löslich ist, wieder aufgenommen und der Aether abdestillirt. Der Farbstoff bildet eine dunkel violette, metallglänzende Masse; er ist unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Alkohol und Aether löst er sich mit gelbbrauner, in Wasser mit violetter, in Alkalien mit rein blauer Farbe und brauner Fluorescenz. Mit Schwefelammonium entsteht ein Leukokörper, der an der Luft sich schnell roth färbt.

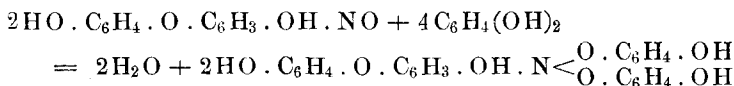
Die Analysen führen zu der Formel $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$.

	Berechnet	Gefunden				
für $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	65.69	65.3	—	—	—	— pCt.
H	3.98	4.14	—	—	—	»
N	3.48	—	2.69	2.84	—	»
Cl	2.94	—	—	—	2.46	2.39 »

Das in Königswasser entstehende Nitrosylchlorür reagirt daher mit dem Resorcin nach der Gleichung:



Es wird ähnlich wie bei nachstehendem Farbstoff Nitrosodiresorcinäther, $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot NO$, entstehen, von welchem zwei Moleküle mit vier Molekülen Resorcin reagieren:

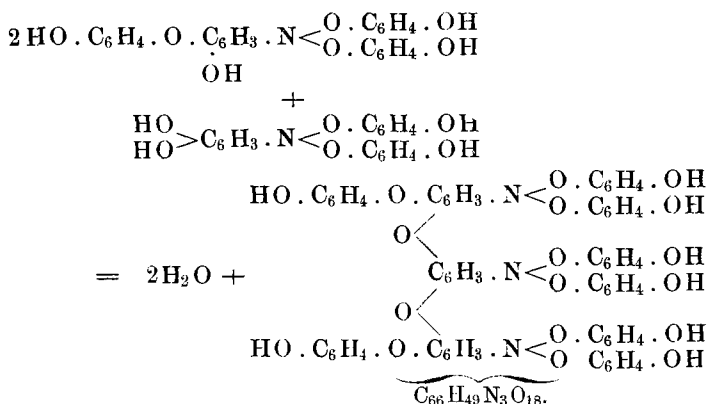


und dann mit dem früher beschriebenen¹⁾ als α -Resorcindichroïn

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 375.

zu bezeichnenden Farbstoff $\text{HO} > \text{C}_6\text{H}_3\text{N} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ zusammen-

treten:



Dieser Formel entsprechend liegt dem Farbstoff ein Pentaresorcinäther zu Grunde; er enthält acht Hydroxylgruppen, was durch sein

Acetylderivat, $\text{C}_{66}\text{H}_{40}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_8\text{ClN}_3\text{O}_{18}$,

bestätigt wird. Zur Darstellung desselben wurden 1 Theil Farbstoff mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen völlig entwässertem Natriumacetat zwei Stunden lang auf 120° erhitzt und das Einwirkungsproduct in Wasser gegossen. Die sich ausscheidenden, gelbbraunen Flocken wurden mit Wasser gewaschen und durch Lösen in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gereinigt. Die Substanz bildet eine rothe, amorphe Masse, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol. Mit Alkalien tritt in alkoholischer Lösung sofort, in wässriger Lösung langsam Verseifung unter Bildung einer blauen, braun fluorescirenden Lösung ein.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{66}\text{H}_{40}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_8\text{ClN}_3\text{O}_{18}$		
C	63.83	64.13 pCt.
H	4.14	3.82 »
N	2.72	2.53 »
Cl	2.30	1.70 »

Wendet man bei der Bereitung des Farbstoffes concentrirtes Königswasser an, so entsteht ein Körper, der sich in Alkalien mit rother Farbe und zinnberrother Fluorescenz löst.

2. Resorcän und Brom-Königswasser.

Monobrom- α -tetraresorcindichroinäther, $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{O}_{13}$.

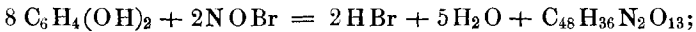
15 g Resorcän wurden in 70 ccm Wasser gelöst, mit 60 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 und 20 ccm Salpetersäure von 1.39 spec. Gewicht versetzt und in einem geräumigen Kolben auf dem

Wasserbade unter öfterem Umschwenken erwärmt. Das Gemisch färbt sich erst roth, dann violett; sobald sich braune Flocken darin abscheiden, wird in kaltes Wasser gegossen. (Bei längerem Erhitzen färbt sich der Kolbeninhalt wieder roth, es scheidet sich eine grössere Menge Substanz ab, die sich dann in Ammoniak nicht mehr mit rein blauer, sondern mit violetter Farbe löst.) Das Rohproduct wurde mit Wasser gewaschen, unter Zusatz von Alkohol ausgetrocknet, dann mit Benzol, welches eine braune Masse löst, extrahirt; darauf wurde der Farbstoff in heissem Aether, dessen er ziemlicher Mengen bedarf, gelöst und blieb, nach dem Abdestilliren des Aethers, als eine braunviolette, metallglänzende Masse zurück. In Alkohol und Aceton löst er sich leicht mit brauner Farbe, weniger in Aether, fast gar nicht in Chloroform und Benzol; heisses Wasser sowie Alkalien lösen ihn mit königsblauer Farbe und brauner Fluorescenz, so dass dieser Farbstoff mit dem vorhergehenden grosse Aehnlichkeit besitzt. Auch in concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure löst er sich mit blauer Farbe.

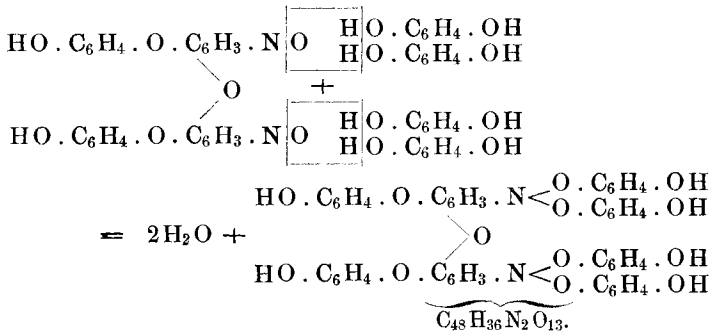
Die Analysen ergaben der Formel $C_{48}H_{35}BrN_2O_{13}$ entsprechende Zahlen:

	Ber. für $C_{48}H_{35}BrN_2O_{13}$	Gefunden
C	62.13	61.66 pCt.
H	3.78	3.92 »
N	3.02	3.02 »
Br	8.63	8.47 »

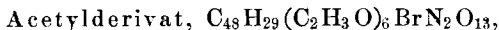
Es entspricht die Bildung dieses Dichroïns derjenigen des vorigen:



durch Condensation zweier Moleküle Diresorcinäther entsteht wahrscheinlich das Dinitrosoderivat des Tetraresorcinäthers, welches weiter mit vier Molekülen Resorcin reagirt:



Auch diese Constitutionsformel findet in dem



eine Stütze. Darstellung desselben der des vorigen identisch. Es

3. Orcin und Königswasser.

Monochlor- α -Orcindichroïn, $C_{21}H_{20}ClNO_6$.

Reymann¹⁾, der diesen Farbstoff zuerst beschrieb, gelangte zu der Formel $C_{21}H_{17}ClN_2O_6$ und betrachtete ihn als das Chlorderivat des Liebermann'schen Orcinfarbstoffes $C_{21}H_{18}N_2O_6$, dessen eingehendes Studium uns jedoch zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ führte, und den wir als α -Orcindichroïn bezeichnet haben²⁾. Nach Reymann's Vorschrift arbeitend, war es uns nicht möglich befriedigende Resultate zu erzielen, wohl aber nach folgendem Verfahren: 10 g Orcin, 10 ccm Salpetersäure und 30 ccm Salzsäure, von oben angegebenen Concentrationen, wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse färbt sich erst roth, dann violett; sobald eine lebhaftere Reaction eintritt, giesst man in kaltes Wasser. Das Product bildet eine harte Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser in Aetznatron oder Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Der braune, flockige Niederschlag nimmt nach dem Auswaschen und Trocknen eine grünliche, metallglänzende Farbe an; er löst sich in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, und zeigen besonders die alkoholischen Lösungen in Alkalien eine schöne, braune Fluorescenz. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether und Aceton, in Benzol und Chloroform ist er unlöslich. Die zu den Analysen verwandte Substanz war durch nochmaliges Lösen in Aether gereinigt.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{21}H_{20}ClNO_6$	I.	II.	III.	IV.
C	60.35	60.59	—	—	— pCt.
H	4.78	4.94	—	—	— »
N	3.36	—	3.60	—	— »
Cl	8.50	—	—	8.65	8.66 »

Der Farbstoff ist daher das Monochlorderivat des α -Orcindichroïns

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot N < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$$
, dessen

Acetylderivat, $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_4ClNO_6$

wie die vorhergehend beschriebenen dargestellt wurde. Er bildet eine braune, leicht in Benzol und Chloroform, schwierig in Alkohol lösliche Masse. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_4ClNO_6$	I.	II.	III.
C	59.43	59.23	—	— pCt.
H	4.78	5.13	—	— »
Cl	6.06	—	6.13	6.06 »

¹⁾ Diese Berichte XIII, 809.

²⁾ Diese Berichte XXI, 251.

4. Orcin und Brom-Königswasser.

Die zwischen Orcin und Brom-Königswasser verlaufenden Reactionen sind von allen hier angeführten die complicirtesten und geben, je nach der Art des Operirens, zu den verschiedensten Farbstoffbildungen Veranlassung, von denen die schönsten leider in geringster Menge entstehen. Vor allem hat die Concentration der Säuren einen wesentlichen Einfluss. In allen Fällen erhält man einen in Schwefelkohlenstoff mit rothbrauner, in Alkohol, Aether und besonders in Aceton mit grünlichgelber, ganz prachtvoll blutrother Farbe fluorescirenden Körper, mit dem sich gleichzeitig farblose, strahlig gruppirte, prismatische Krystalle ausscheiden, die wir aber bisher durch kein Mittel vom Farbstoff trennen konnten und daher einem weiteren Studium vorbehalten müssen. Die Ausbeute dieser beiden Substanzen scheint am günstigsten zu sein, wenn man das Säuregemisch mit dem vierten Theil Wasser versetzt. Zur Bereitung der nachstehend beschriebenen Farbstoffe fand folgendes Verfahren Anwendung:

4 g fein gepulvertes Orcin wurden in ganz wenig heissem Wasser gelöst, dann mit 10 ccm Salpetersäure von 1.39 und 30 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gew. in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbt sich bald dunkelroth, wird dann heller und verdickt sich; darauf entstehen dunkle Streifen in der Masse und, sobald Entwicklung von Gasblasen eintritt, wird in kaltes Wasser gegossen, worauf sich eine harzige Masse ausscheidet. Zur Reinigung und Trennung wurde die Substanz nach dem Auswaschen in Soda gelöst, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Lösen des Rückstandes in Wasser wurde der Farbstoff mit Salzsäure ausgefällt, gewaschen, getrocknet und mit Aether extrahirt, bis derselbe sich nicht mehr gelb färbte. Wird der Aether verjagt, so hinterbleibt eine rothe Masse, die sich in Alkalien mit pfrsichblüthrother Farbe und wundervoll feuerrother Fluorescenz löst. Aus der Analyse berechnet sich die Formel $C_{48}H_{27}(CH_3)_8BrN_2O_{13}$.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{48}H_{27}(CH_3)_8BrN_2O_{13}$		
C	64.6	64.79 pCt.
H	4.9	5.25 »

Es entsteht dieses Dichroïn in gleicher Weise aus Orcin, wie der oben beschriebene α -Tetraresorcindichroïnäther aus Resorcïn und Brom-Königswasser, ist daher als das Monobromderivat des α -Tetraorcindichroïnäthers aufzufassen.

Nach dem Ausziehen mit Aether hinterbleibt ein brauner, in Alkohol löslicher Farbstoff, der sich in alkoholischen Alkalien mit rothvioletter

Farbe und brauner Fluorescenz löst, der aber noch nicht näher untersucht wurde.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Theil des Natronsalzes wurde in Wasser gelöst und wieder mit Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag besteht aus einem in Alkohol löslichen und einem in Alkohol unlöslichen Farbstoff; der lösliche ist das Monobrom- α -Orcindichroïn, $C_{21}H_{20}BrNO_6$, welches dem oben beschriebenen, aus Orcin- und Königswasser erhaltenen Monochlor- α -Orcindichroïn entspricht. Es ist ein braunes, in Alkohol und heissem Wasser lösliches, in Aether und Benzol kaum lösliches Pulver, das in Alkalien mit rothvioletter Farbe und brauner Fluorescenz übergeht.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{21}H_{20}BrNO_6$	
C	54.54	54.61 pCt.
H	4.33	4.55 »
N	3.03	2.95 »
Br	17.32	17.79 »

Der in Alkohol unlösliche Farbstoff ist ein Oxychroïn, das sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe ohne Fluorescenz löst.

Zum Schlusse theilen wir noch mit, dass durch Einwirkung von Königswasser und Brom-Königswasser auf α - und β -Naphthol keine Dichroïne entstehen. Thymol liefert in Alkalien mit grüner Farbe lösliche Farbstoffe. Diphenylamin giebt mit Königswasser schon in der Kälte einen blauen Farbstoff, während mit Brom-Königswasser, das ebenfalls energisch reagirt, keine Dichroïne sondern wahrscheinlich Nitroproducte entstehen.

Aehnlich verhält sich Phenol. Wirkt Königswasser darauf ein, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein rother Farbstoff, der sich in Alkalien mit tief blauer Farbe löst. Mit Brom-Königswasser verläuft die Reaction jedoch ganz anders. Es bildet sich kein Dichroïn¹⁾, sondern ein gelber, stark riechender, in kleinen prismatischen Krystallen anschliessender Körper, der sich in jeder Beziehung wie das Dibrom-*o*-Nitrophenol verhält. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 115°; sein Bleisalz ist gelbroth, das Baryumsalz orange-gelb, das Kaliumsalz bildet glänzende, rothe Nadeln, das Natriumsalz ist gelb und das Silbersalz roth. Es bestätigt auch diese Reaction, dass die Dichroïne nur dann sich bilden, wenn das Stickstoffatom in die

¹⁾ Nur bei Verwendung von ganz wenig Salpetersäure und viel Bromwasserstoffsäure gelingt es, einen in Alkalien sich mit blauer Farbe lösenden Farbstoff zu erhalten.

Parastellung eingreift. Ferner geht aus obiger Untersuchung hervor, dass die aus Resorcin und Orcin durch Einwirkung von Königswasser und Brom-Königswasser entstehenden Dichroïne der α -Reihe, mit der chromophoren Gruppe $C_6 \cdot N < \begin{matrix} O \\ \cdot \\ C_6 \\ \cdot \\ C_6 \end{matrix}$, angehören.

Die hier angeführten, aber noch nicht vollendeten Reactionen werden von uns weiter verfolgt.

Lausanne, im Juli 1888.

453. G. S. Turpin: Ueber Septdecylamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. I. No. DCCXIX.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Gelegentlich seiner Versuche über die Umwandlung der Amide einbasischer Säuren in Amine durch Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung hat Prof. Hofmann auch das Stearamid in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und daraus das Amin der 17. Reihe gewonnen. Er hat sich aber, da die Ausbeuten wenig befriedigende waren, damit begnügt, die Zusammensetzung des Septdecylamins durch die Analyse des Platinsalzes festzustellen.¹⁾

Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen, und es ist mir gelungen, durch eine Modification in der Umwandlung des Harnstoffs der Reihe das Septdecylamin in hinreichender Menge zu erhalten, um verschiedene Abkömmlinge desselben darzustellen und zu studiren.

Das Stearamid war zunächst durch Erhitzen von Stearinsäure-äthylester mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 220⁰ bereitet worden; diese Methode erwies sich aber für die Beschaffung grösserer Quantitäten des Amids wenig bequem; ausserdem war die Ausbeute keine befriedigende, denn auch nach achtstündigem Erhitzen waren nur ungefähr 50 pCt. umgewandelt. Unter diesen Umständen habe ich meine Zuflucht zu dem für die kohlenstoffreicheren Säuren sich wohl eignenden Verfahren der Einwirkung des Säurechlorids auf wässriges Ammoniak genommen. Für den hier vorliegenden Fall ist diese Methode auch schon von Krafft und Stauffer²⁾ benutzt und empfohlen worden. Sie ist in der That leicht und schnell ausführbar; man braucht nur Stearinsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphor-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XV, 774.

²⁾ Krafft und Stauffer, ebend., 1730.