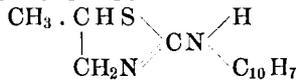


Reinheit des erhaltenen Körpers wurde durch folgende Schwefelbestimmung dargethan:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2S$
S	13.27	13.22 pCt.

Zur Umlagerung dieses Harnstoffs in den isomeren Pseudoharnstoff digerirt man ihn 4—5 Stunden lang mit der fünffachen Menge roher Salzsäure. Aus der klaren Lösung erhält man durch Zusatz von Ammoniak eine weisse Fällung, welche durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung in sehr deutlich ausgebildete rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 134^0 verwandelt wird. Diese bestehen aus

n- α -Naphtylpropylen- ψ -thioharnstoff,



Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2S$
C	69.68	69.42 pCt.
H	6.17	5.79 »
N	11.76	11.57 »
S	13.27	13.22 »

Aehnlich den vorher beschriebenen Basen löst sich dieser Pseudothioharnstoff leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, und nicht in Petroleumäther und Wasser.

Das Pikrat besteht aus länglich rechteckigen Stäbchen. Schmelzpunkt 192^0 .

Das Chloroplatinat ist ein orangefarbenes, krystallinisches Salz, welches bei $205—206^0$ unter Aufschäumen schmilzt. Es kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden.

535. K. Heumann und Hermann Rey: Ueber Farbstoffe aus der Gruppe der Benzoeine.

(Eingegangen am 14. November.)

Die von O. Döbner im Jahre 1878 aus Benzotrichlorid und Phenolen zuerst dargestellten Benzoeine besitzen zwar gewisse Aehnlichkeit mit den Phtaleinen, sind aber so schwache Farbstoffe, dass sie keine Bedeutung in der Technik erlangt haben. Da indess das Phtalein des Dimethylmetaamidophenols (das Rhodamin) dem Fluor-

escein in tinktorialer Beziehung so sehr überlegen ist, so war es nicht unwahrscheinlich anzunehmen, dass auch das Benzein des Dimethylmetaamidophenols im Gegensatz zum Resorcinbenzein ein schöner Farbstoff sein dürfte. Diese Vermuthung veranlasste den Einen von uns (H.) Ende Mai d. J. jenen Körper darzustellen.

Die bei Einwirkung von Benzotrichlorid auf Monoalkyl- und Dialkyl-*m*-Amidophenole entstehenden Producte erwiesen sich in der That als schöne rothe bis violette Farbstoffe, welche an Stärke, Aechtheit und in der Nüance grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Rhodaminen zeigen, aber etwas blanstichiger sind und röthere Fluorescenz besitzen.

Eine ausführliche Untersuchung dieser neuen Farbstoffe, welche wir als Rosamine bezeichnen wollen, ist von uns begonnen worden; einstweilen mögen folgende Mittheilungen dazu dienen, dass uns das erwähnte Arbeitsfeld einige Zeit überlassen bleibt¹⁾.

Die »Gesellschaft für chemische Industrie in Basel« hat uns das zur Untersuchung nöthige Material freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir zu bestem Dank verpflichtet sind.

Tetramethylrosamin.

Benzotrichlorid (1 Mol.) wirkt auf Dimethyl-*m*-Amidophenol (2 Mol.) bei 50—60° ein; die Reaction ist aber von so starker Wärmeentwicklung begleitet, dass es um Harzbildung zu vermeiden vorthellhaft scheint, Sand oder Benzol als Verdünnungsmittel hinzuzufügen. Man hält die Temperatur bei ca. 60° und vollendet schliesslich die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Aus der dunkelrothen Masse werden durch Einleiten von Wasserdampf etwaige Rückstände an Benzotrichlorid und seinen Verunreinigungen abgetrieben, worauf man durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser den Farbstoff in Lösung bringt. Durch Kochsalz wird er hierauf ausgesalzen und scheidet sich in Form dunkelrother Flocken ab.

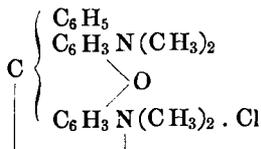
Zur Reinigung des Farbstoffes ist Lösen in Wasser und theilweises Fällen mit Soda von Vortheil, weil hierbei zunächst harzige Producte niedergeschlagen werden. Aus dem Filtrat fällt man die Farbstoffbase mit Soda oder Ammoniak und erhält sie als dunkelrothen flockigen Niederschlag.

Das zur Analyse dienende Material wurde aus diesem Niederschlag gewonnen, indem man denselben nach dem Trocknen mit

¹⁾ Bezügliche Patentanmeldungen sind Anfangs Juli d. J. von der Gesellschaft für chem. Industrie in Basel eingereicht worden. Wie uns nachträglich bekannt wurde, sind in Deutschland noch von zwei anderen Seiten Patentgesuche über Benzeinderivate des *m*-Amidophenols eingesandt worden.

Benzol behandelte, worin sich harzige Stoffe zuerst (nebst etwas Base) lösten. Aus der Lösung der rückständigen Base in Salzsäure kristallisierte das Chlorhydrat in Form schwarzzrother Nadeln mit stahlblauem Reflex.

Die Formel:

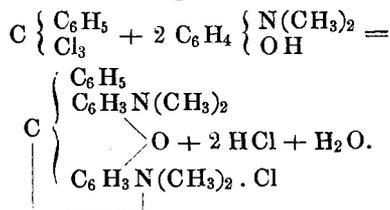


verlangt 9.37 pCt. Chlor und 7.40 pCt. Stickstoff. Gefunden: 9.43 pCt. Chlor und 7.89 pCt. Stickstoff.

Das Platindoppelsalz fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrates als dunkelrother, in Wasser etwas löslicher Niederschlag aus.

Berechnet für $[\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OCl}]_2\text{PtCl}_4$; beträgt der Platingehalt 17.75 pCt. Gefunden 17.78 pCt.

Darnach lässt sich der zwischen Benzotrichlorid und Dimethyl-*m*-Amidophenol stattfindende Vorgang durch die Gleichung ausdrücken:



Die starke Fluorescenz der Rosamine in saurer oder neutraler Lösung steht mit der Annahme einer inneren Anhydridbildung im vollen Einklang.

Von anderen Salzen des Tetramethylrosamins haben wir noch das Oxalat und das Nitrat dargestellt. Ersteres bildet dunkelgrüne, letzteres stahlblaue Nadeln.

Die Salze des Tetramethylrosamins lösen sich in Wasser und Alkohol sehr leicht mit prachtvoller blauröthlicher Farbe und sehr lebhafter gelbrother Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum ist dem des Rhodamins zum Verwechseln ähnlich; es zeigt einen intensiven Streifen im Grün und daran anschliessend schwache Absorption bis zum Blau.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist orange-gelb; Zusatz von Wasser ändert die Farbe in Roth um.

Seide und Wolle werden von Tetramethylrosamin im schwach angesäuerten Bad rosa bis dunkelblauröthlich gefärbt. Jute färbt sich ebenfalls direct aus neutralem Bad. Die Färbungen auf Seide und

Jute zeigen gelbrothe Fluorescenz, welche durch Aviviren mit Schwefelsäure noch feuriger wird. Tannirte Baumwolle färbt sich bläulicher als obige Fasern. Die Farbbäder werden vollständig ausgezogen.

Durch Zinkstaub werden die Rosamine sowohl in saurer als alkalischer Lösung entfärbt. Die Flüssigkeit röthet sich an der Luft nicht wieder.

Zusatz von Natronlauge erzeugt in den Farbstofflösungen meist keine sofortige Fällung; die Flüssigkeit ändert ihre Farbe in bläulicheres Roth und verliert etwas an ihrer Fluorescenz. Es scheint sich ein Natriumsalz des Benzeins zu bilden, welches ja noch Hydroxylgruppen enthält, deren Wasserstoff durch Natrium ersetzbar sein dürfte. Diese alkalische Rosaminlösung färbt ungebeizte Baumwolle leicht intensiv rosaroth; es können sogar tief dunkelrothe Töne erzielt werden, aber durch kochende Seifenlösung, ja durch lange dauerndes Behandeln mit Wasser lässt sich der Farbstoff mehr und mehr abziehen. — Bei längerem Stehen der alkalischen Flüssigkeit tritt Abscheidung der Base ein.

Zum Zweck der Analyse wurde aus der Lösung des schön krystallisirten Chlorhydrats die Tetramethylrosaminbase durch Zusatz von Natronlauge und Ausschütteln mit Benzol gewonnen. Das beim Verdunsten der Benzollösung hinterbleibende Product gab im Vacuum getrocknet folgende Zahlen bei der Verbrennung:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{23}N_2(OH)_3$
C	73.21	73.03 pCt.
H	7.23	6.87 »

Ob diese Formel in der That die richtige ist, oder ob analog wie bei Resorcinbenzein eine wasserärmere anzunehmen ist, wollen wir vorerst noch unentschieden lassen, da bei dem grossen Moleculargewicht die Zahlendifferenzen nur klein sind.

Tetraäthylrosamin wird in analoger Weise wie die Methylverbindung aus Diäthyl-*m*-Amidophenol und Benzotrichlorid erhalten. Die Salze des Tetraäthylrosamins färben bedeutend blautichiger als die des Tetramethylrosamins.

Analog erzeugt *m*-Oxydiphenylamin mit Benzotrichlorid einen schön violetten Farbstoff. Derselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Ohne Zweifel ist er als ein Diphenylrosamin aufzufassen.

Ueber einige weitere Bildungsweisen der Rosamine und über Derivate der letzteren gedenken wir später zu berichten.

Zürich. Technisch-chemisches Laborat. des Polytechnikums.