

Berechnet		Gefunden	
Ca	13.74	13.52	13.22 pCt.
C ₃ H ₈ O	61.85	62.19	— »

Die nach hier beschriebenen Methoden dargestellte und untersuchte Verbindung besteht aus kurzen nadelförmigen durchscheinenden Krystallen, deren Dichtigkeit die des Wassers wenig übertrifft.

In kleinen losen Stückchen auf Wasser geworfen, bewegt sich die Substanz auf dessen Oberfläche unter Auflösung und Abgabe des Propylalkohols, welcher letztere bei der Destillation der wässerigen Lösung sich mit dem Wasser verflüchtigt. In compacten Stücken sinkt das Salz im Wasser und löst sich langsamer. An der Luft nimmt die Substanz Wasser auf:

0.8939 g wogen nach 2¹/₂ Stunden 0.9316 g

0.8939 g wogen nach 5 Stunden 0.9552 g

0.8939 g wogen nach 6³/₄ Stunden 0.9610 g

Das Gewicht hatte also in 6³/₄ Stunden um ca. 7.6 pCt. zugenommen. — Nach 24 Stunden war die Substanz in dem aufgenommenen Wasser fast ganz zerflossen.

Im Exsiccator über Schwefelsäure wird der Alkohol allmählich bis zu 50 pCt. des Substanzgewichtes abgegeben, wobei eine undurchsichtige Masse von höherem specifischen Gewicht zurückbleibt, welche sich nicht mehr auf der Wasseroberfläche bewegt.

31. Paul Seidel: Triphendioxazin als Oxydationsproduct des Orthoamidophenols.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Im Jahre 1879 wurde im hiesigen Laboratorium von G. Fischer die Beobachtung gemacht, dass aus salzsaurem Orthoamidophenol in wässriger Lösung durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz neben einem braunen, amorphen, in vorwiegender Menge sich bildenden Farbstoffe ein in granatrothen Krystallen sublimirender Körper entsteht ¹⁾. Dem letzteren wurde damals auf Grund mehrerer Analysen die Formel C₂₄H₁₆N₃O₂ zugeschrieben ²⁾.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2), 19, 317.

²⁾ Im Aufsatz von G. Fischer ist durch einen Druckfehler die Formel C₂₄H₁₀N₃O₂ statt der obigen aus den mitgetheilten Analysen hervorgehenden angegeben.

Beauftragt von Hrn. Professor Schmitt, nahm ich diese Untersuchung wieder auf und theile nun die bisher erhaltenen Resultate mit, welche Aufschluss über die Constitution des rothen Farbstoffes gegeben haben.

Die Oxydation des *o*-Amidophenols wird zur Erzielung besserer Ausbeuten und eines reineren Materiales nicht nach G. Fischer, sondern am besten in der Weise vorgenommen, dass man salzsaures *o*-Amidophenol, in der 30 – 40 fachen Menge Wasser gelöst, in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und dabei einen starken Luftstrom durch die Flüssigkeit treibt. Nach mehreren Stunden hat sich eine ziemliche Menge eines braunrothen, körnigen Niederschlages abgeschieden; doch setzt sich die Bildung desselben noch mehrere Tage hindurch fort. Gegen das Ende der Oxydation wird der Niederschlag schwärzer und enthält dann weniger an reinem Farbstoff. Im Ganzen beträgt das erhaltene Rohproduct dem Gewichte nach ungefähr $\frac{3}{4}$ des angewandten Amidophenols. Noch sei erwähnt, dass die Oxydation unter Zuhülfenahme von vanadinsaurem Ammon oder Kupfersulfat weniger glatt verläuft, indem sich von Anfang an schwärzere Producte bilden, die nur sehr wenig Farbstoff enthalten.

Eine Reinigung des Rohproductes durch Umkrystallisation führte bei keinem der zahlreich angewandten Lösungsmittel zum Ziel. In Pyridin ist der nebenbei entstehende, braune, amorphe Farbstoff zwar etwas leichter löslich, als der rothe, doch immer noch so schwierig, dass an eine Reindarstellung von grösseren Mengen auf diesem Wege nicht zu denken war. Aus demselben Grunde konnte auch eine Umkrystallisation aus Xylol, in welchem der braune Farbstoff schwerer löslich ist als der rothe, nicht zur Reinigung benutzt werden.

Die einzige Methode zur Reindarstellung des rothen Farbstoffes in einigermaassen erheblichen Mengen ist die Sublimation, wie schon G. Fischer festgestellt hat. Hierbei wird der rothe Farbstoff in prachtvoll glänzenden Krystallen erhalten, während der braune verkohlt. Die Sublimation geschieht am besten auf gusseisernen Tellern, die mit einem 2—3 cm hohen, $\frac{1}{2}$ —1 cm breiten, abgedrehten Rande versehen sind. Als Deckel verwendet man Glasplatten oder unglasirte Thonteller, an welche sich die Krystalle sehr gut ansetzen. Um einen genügenden Abschluss zwischen Teller und Deckel zu erhalten und ein Zerspringen des letzteren zu vermeiden, legt man zwischen beide Theile auf den Rand des Tellers einen Asbestring. Bei der durch das Eisen verbürgten gleichmässigen Erhitzung wird die Zersetzung des Farbstoffes auf ein Minimum beschränkt, während bei der Sublimation aus Porzellanschalen oder Glasgefässen wegen der unvermeidlichen Ueberhitzung schon erhebliche Zersetzung eintritt. Da G. Fischer auf letztere Art die Sublimation bewirkt hat, ist es ihm nicht ge-

lungen, den Farbstoff absolut rein zu gewinnen. Von einem 25 cm im Durchmesser besitzenden Teller können bis zu 3 g schön ausgebildete, vollkommen reine Krystalle erhalten werden. Aus dem Rohoxydationsproducte gewinnt man je nach der Reinheit desselben 40—60 pCt. analysenreine Substanz.

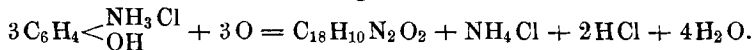
Die Analysen des nach der Sublimation noch aus Nitrobenzol umkrystallisirten, mit heissem Alkohol und Aether gewaschenen Farbstoffes gaben folgende Resultate:

- I. 0.3222 g lieferten 0.8912 g Kohlensäure und 0.1047 g Wasser.
- II. 0.2626 g lieferten 0.7268 g Kohlensäure und 0.0861 g Wasser.
- III. 0.4049 g lieferten 35.9 ccm Stickstoff bei 23.5° und 754 mm.

Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_2$ gegenüber der G. Fischer'schen $C_{24}H_{16}N_3O_2$.

	Berechnet		Gefunden		
C_{18}	216	75.52	75.43	75.48	— pCt.
H_{10}	10	3.50	3.61	3.64	— »
N_2	28	9.79	—	—	9.88 »
O_2	32	11.21	—	—	— »

Hiernach muss bei der Bildung des Farbstoffes aus Orthoamidophenol eine Oxydation und eine Abspaltung von Ammoniak stattgefunden haben nach der Gleichung:



Zur Constatirung des Ammoniaks wurden 16 g *o*-Amidophenol, mit titrirter Salzsäure versetzt, der Oxydation unterworfen. Nach einigen Stunden betrug die Menge des rothen Farbstoffes 3.25 g. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Natronlauge versetzt und destillirt. Zur Neutralisation des Destillates waren 12.7 ccm norm. Schwefelsäure nöthig, was einem Gehalte von 0.2159 g Ammoniak statt der berechneten 0.1931 g Ammoniak entspricht.

Die bei dem Oxydationsprocesse sich bildende freie Salzsäure giebt eine Erklärung ab für die gegen das Ende auftretenden schwärzeren Producte; denn unterwirft man eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte salzsaure Amidophenollösung der Oxydation, so bekommt man sofort schwarze, an rothem Farbstoff arme Producte.

Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Benzol etc. fast ganz unlöslich; jedoch zeigt er in diesen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, eine prachtvoll grüne Fluorescenz. Zum Umkrystallisiren eignen sich Xylol (Löslichkeit 1:1000 bei 140°), Nitrobenzol (Löslichkeit etwa 1:100 bei 200°), Anilin, Azobenzol, Naphtalin etc. Aus diesen Lösungsmitteln wird der Körper in dunkelrothen, bläulich glänzenden Krystallen erhalten.

Beim Erhitzen fängt der Farbstoff bei etwa 250° an zu sublimieren und giebt dann über 300° einen prachtvoll rein grünen Dampf. Erhitzt man ihn schnell im Reagenrohr, so kann man ihn auch zum Schmelzen bringen.

Von concentrirten wässerigen wie alkoholischen Alkalien wird der Farbstoff selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, giebt der Farbstoff keine Acetylverbindung; er löst sich darin nur in sehr geringen Mengen auf.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure regenerirt bei 170° o-Amidophenol.

Chromsäure in Eisessig greift selbst beim Kochen den Farbstoff nicht an.

Von Chlor wird der Farbstoff nicht verändert; Brom hingegen wirkt substituierend.

Concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erwärmen eine Sulfosäure, welche in Wasser schwer lösliche, cantharidengrüne Alkalisalze bildet.

Suspendirt man den Farbstoff in Eisessig und giebt concentrirte Salpetersäure zu, so tritt unter Blaufärbung Lösung ein; erhitzt man hierauf bis fast zum Sieden, so schlägt die Farbe in Violett über, und alsbald scheidet sich in Krystallen ein Mononitroproduct ab. Dasselbe geht weit über 300° in einen dunkelgrünen Dampf über, welcher sich beim Erkalten zu braunen, bronzeglänzenden Krystallen verdichtet. Es ist in den oben angegebenen Lösungsmitteln fast eben so schwer löslich wie der Farbstoff und ertheilt denselben eine schwache braune Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure rufen indigblaue Färbungen hervor. Durch Reduction bekommt man eine Amidverbindung, welche blaue, in heissem Wasser etwas lösliche Salze giebt.

Alle diese Derivate beabsichtige ich später ausführlich zu beschreiben.

Chlorhydrat des Farbstoffes, $C_{18}H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl$.

Wie schon G. Fischer constatirte, ist der Farbstoff eine schwache Base. Sie löst sich in allen starken, concentrirten Säuren mit tief blauer Farbe unter Bildung von Salzen, welche durch Wasser zerlegt werden.

Das salzsaure Salz bekommt man in prachtvoll dunkel cantharidengrünen Nadeln, wenn man die Base mit wenig concentrirter Salzsäure übergießt.

1.7864 g des über Natronkalk getrockneten Salzes wurden in Wasser suspendirt und mit 15.0 ccm Normal-Natronlauge versetzt. Das Filtrat brauchte 5.0 ccm Normal-Säure zur Neutralisation. Es berechnet sich hieraus ein Gehalt von 20.38 pCt. Salzsäure, während die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl$ 20.29 pCt. Salzsäure verlangt.

Leuko-Verbindung, $C_{18}H_{12}N_2O_2$.

Die gewöhnlichen Reductionsmittel sind dem Farbstoff gegenüber von kaum bemerkbarer Einwirkung. Erhitzt man ihn aber mit Phenylhydrazin, welches durch Xylol verdünnt ist, so tritt bei 120^0 unter Lösung eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein, und alsbald scheidet sich ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper ab. Bei dieser Reaction spaltet sich das Phenylhydrazin quantitativ in 1 Molekül Benzol, 2 Stickstoff- und 2 Wasserstoffatome ¹⁾, welch' letztere sich dem Farbstoff hinzuaddiren. Anilin und Ammoniak treten nicht auf.

Die Analysen dieser so gebildeten Leuko-Verbindung ergaben folgende Resultate:

- I. 0.2630 g in einem Kölbchen in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit verdünntem Phenylhydrazin erhitzt lieferten 23.3 ccm Stickstoff bei 24.00 und 754 mm. Statt 9.79 pCt. Stickstoff berechnet sich hieraus 9.85 pCt. Stickstoff für die an 1 Molekül Farbstoff addirten 2 Wasserstoffe.
- II. Bei der Verbrennung gaben 0.2634 g Substanz 0.7274 g Kohlensäure und 0.1053 g Wasser.
- III. 0.2849 g lieferten 25.4 ccm Stickstoff bei 23.0^0 und 756 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	75.00	75.31 pCt.
H	4.16	4.44 »
N	9.72	9.97 »
O	11.11	— »

Die Leukobase ist in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als der Farbstoff, aber immerhin noch sehr schwierig. Leicht löst sie sich in Pyridin, aus welchem man sie unter Zusatz von etwas Phenylhydrazin gut umkrystallisiren kann. Unterlässt man diesen Zusatz, so löst sich beim Erhitzen die Base zwar auf, plötzlich aber scheidet sich dann der Farbstoff ab. Ebenso wird die Leukobase beim Erhitzen in Anilin und Nitrobenzol in den Farbstoff übergeführt.

¹⁾ Dieselbe Zersetzung des Phenylhydrazins ist schon mehrere Male beobachtet worden, und zwar zuerst von Baeyer bei der Einwirkung von Kupfersulfat, diese Berichte XVIII, 90, dann von Zincke, welcher zeigte, dass Phenylhydrazin unter obiger Zersetzung das Chinon glatt in Hydrochinon überführt, diese Berichte XVIII, 786, und schliesslich von Merz, Ris und Barr, welche *o*- und *p*-Nitrophenol mit Hilfe des Phenylhydrazins, wenn auch nicht quantitativ, in die Amidverbindungen verwandelten, diese Berichte XX, 1497. Jedenfalls ist das Phenylhydrazin ein Reductionsmittel, das noch in vielen Fällen von Nutzen sein wird, da es die Anwendung höherer Temperaturen in so bequemer Weise gestattet.

Für sich erhitzt dissociirt die Base von etwa 250° an in Wasserstoff und Farbstoff. Ueber 300° ist die Umwandlung vollständig.

In trockener Luft hält sich der Leukokörper wochenlang unverändert, wenn man ihn bei der Darstellung mit wasserfreiem Aether ausgewaschen hat.

Die Salze der Base gehen äusserst leicht in die Salze des Farbstoffes über.

Diacetyl-Leuko-Verbindung, $C_{18}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$.

Durch Kochen der Leukobase mit Essigsäureanhydrid lässt sich die Acetylverbindung leicht in fast farblosen Blättchen gewinnen.

0.2297 g lieferten 0.5984 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$	Gefunden
C 70.97	71.05 pCt.
H 4.30	4.31 »

Die Verbindung schmilzt bei 295° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Rückbildung des Farbstoffes. In Nitrobenzol, Anilin, Pyridin u. s. w. ist sie etwas leichter löslich als die Base. Wässrige Kalilauge wirkt nicht ein; alkoholische verseift die Acetylverbindung beim Erhitzen.

Constitution des Farbstoffes.

Der Farbstoff enthält zwei Sauerstoffatome, welche wegen der Beständigkeit desselben gegen Alkalien nicht mehr als Hydroxyle vorhanden sein können.

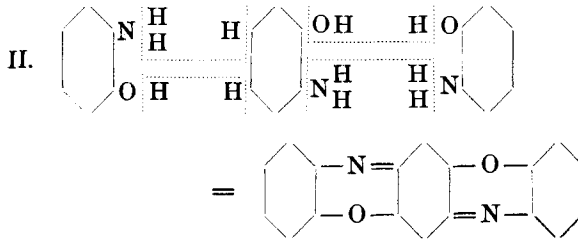
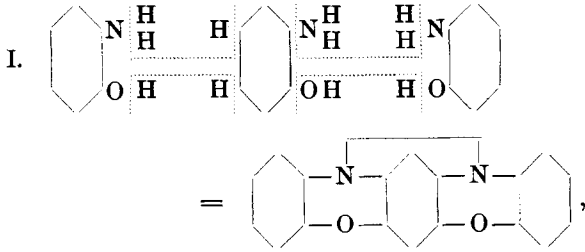
Die beiden Stickstoffatome sind tertiär gebunden, weil sich keine Acetylverbindung vom Farbstoffe darstellen lässt. Ausserdem sind sie gleich in ihrer Function, wie aus der Salzbildung hervorgeht.

Zu einem Molekül Farbstoff werden nun drei Moleküle Amidophenol erfordert. Hierbei tritt aus dem einen Moleküle wegen der Bildung von Ammoniak die Amidogruppe heraus. Dann liefert dieses Molekül auch sein Hydroxyl zur Bildung eines Moleküls Wasser, da im Farbstoff nur noch zwei Sauerstoffatome vorhanden sind.

Von den beiden anderen Molekülen werden sämtliche Wasserstoffatome der Amid- und Hydroxylgruppen oxydirt. Die dadurch frei gewordenen Valenzen dieser beiden Moleküle greifen nun einerseits in die wegen Austritt der Amid- und Hydroxylgruppen unbesetzten Stellen des ersten Moleküls, andererseits in die beiden Parastellen desselben ein. Das letztere lässt sich annehmen nach Analogie der Azinbildung aus Di-, Tri- und Tetraminen¹⁾.

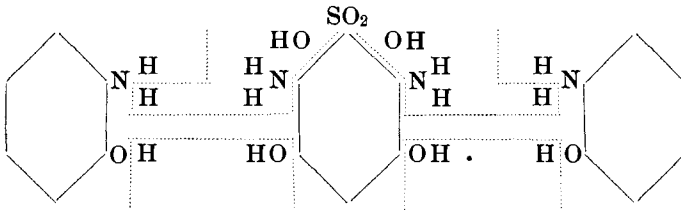
¹⁾ Nietzki, diese Berichte XXII, 3040.

Hiernach wären nun für den Farbstoff folgende zwei Formeln möglich:



Die Entscheidung zwischen beiden Formeln giebt folgende Synthese des Farbstoffes. Mengt man ein Molekül wasserfreies symmetrisches Diamidoresorcinsulfat¹⁾ mit zwei Molekülen reinem, sublimirtem Amidophenol und erhitzt vorsichtig bis über den Schmelzpunkt, so erhält man einen grünen Dampf, der sich beim Erkalten zu prachtvoll rothen Krystallen verdichtet. Diese erweisen sich durch die Lösungserscheinungen, durch Salzbildung etc. mit den aus dem salzsauren Amidophenol durch Oxydation erhaltenen identisch.

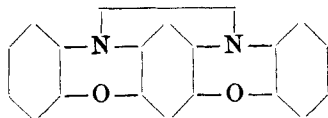
Der bei dieser Synthese stattfindende Vorgang wird durch folgendes Formelbild veranschaulicht:



Es bildet sich Ammonsulfat und die Leuko-Verbindung unseres Farbstoffes. Diese zersetzt sich aber bei der angewandten Temperatur sofort unter Bildung des Farbstoffes.

¹⁾ Kostanecki, diese Berichte XXI, 3116. Nietzki, ebenda XXII, 1653.

Nach dieser Synthese kann dem Farbstoff nur die Formel:



zukommen, welche die chromophore Gruppe $>N-N<$ enthält.

Zu benennen ist der Farbstoff hiernach: Triphendioxazin.

Dresden. Organ.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

32. Martin Freund und Paul Herrmann: Ein neues Hexylamin und ein neuer Hexylalkohol.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]
(Eingegangen am 27. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die gesättigten Monocarbonsäuren der ersten bis fünften Kohlenstoffreihe sämmtlich bekannt sind und von den primären Alkoholen und Aminbasen nur diejenigen Körper fehlen, welche sich von Trimethylessigsäure ableiten, weist die Hexylreihe noch bedeutende Lücken auf. Von den acht theoretisch möglichen Säuren sind bisher sieben gefunden worden; man kennt jedoch nur vier primäre Alkohole und sogar nur zwei zugehörige Amine. Wir haben die Anzahl der auf diesem Gebiete bereits bekannten Körper zu erweitern gesucht, indem wir die Darstellung einiger Derivate der Diäthyllessigsäure unternahmen.

Die Säure wurde nach der Methode von Conrad ¹⁾ durch Malonsäureestersynthese gewonnen. In der betreffenden Abhandlung ist leider über die Ausbeuten keine Angabe vorhanden; wir erhielten in den meisten Fällen aus 100 g Aethylmalonat etwas über 25 g Diäthyllessigsäure.

Da Chlorid und Anhydrid der Säure noch nicht beschrieben sind, so stellten wir zunächst diese Körper nach den üblichen Methoden dar.

Diäthylacetylchlorid, $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot COCl$.

7 g Säure werden in einem kleinen Fractionskolben mit 3 g Phosphortrichlorid gemischt und die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen. Man erhält durch vorsichtige Destillation 5 g eines an

¹⁾ Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 138.