

**293. Otto N. Witt und Christoph Schmidt: Zur Kenntniss der Azoniumbasen.**

(Zweite Mittheilung über Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinproducte).

(Eingegangen am 17. Juni).

In Fortsetzung der von uns vor kurzem mitgetheilten Untersuchungen haben wir zunächst das chemische Verhalten des von uns beschriebenen Aethoxyl-Phenylnaphtostilbazoniumchlorids etwas eingehender studirt. Ehe wir indessen zur Beschreibung der dabei gemachten Beobachtungen übergehen, möchten wir einen Irrthum in unserer letzten Abhandlung berichtigen. S. 1014 sind nämlich durch ein Versehen die zu unsren Untersuchungen nicht in Beziehung stehenden Arbeiten von Meldola und East und Meldola und Morgan citirt worden; diese Forscher haben nicht Derivate des  $\alpha$ -, sondern solche des  $\beta$ -Naphtols untersucht, deren Umwandlung in amidirte Phenylnaphtalin-Abkömmlinge sehr begreiflich ist. Reductiosversuche mit dem Acetat und Benzoat des Anilin-azo- $\alpha$ -Naphtols sind von Goldschmidt und Brubacher <sup>1)</sup> angestellt worden. Da aber bei denselben Zinkstaub und Essigsäure als Reductionsmittel zur Verwendung kamen, so möchten wir die erzielten Resultate nicht ohne Weiteres mit den unsrigen vergleichen.

Das von uns untersuchte und in unserer ersten Mittheilung kurz beschriebene Stilbazoniumchlorid hat sich beim weiteren Studium als ein ungemein reactionsfähiger Körper erwiesen; und zwar ist es die in demselben enthaltene Aethoxylgruppe, welche eine solche Beweglichkeit besitzt, dass sie sich mit Leichtigkeit durch andere Substituenten ersetzen lässt. Am interessantesten ist der Austausch derselben gegen die Amidogruppe, weil diese Reaction direct von dem Azoniumbasen zu den Saffraninen führt, ein Uebergang, welcher bisher noch nicht bewerkstelt worden ist.

Die Reaction verläuft ganz glatt, wenn man das beschriebene Stilbazoniumchlorid mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden auf 120° erhitzt. Es ist nicht rätlich über 140° zu gehen, weil sich alsdann Nebenreactionen einstellen. Beim Erkalten des Rohres scheidet sich die entstandene Saffraninbase in dicken, tiefgranatrothen Prismen ab. Der Rohrinhalt wird in siedender sehr verdünnter Essigsäure aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Salzsäure gefällt. Das erhaltene Chlorid ist in reinem Wasser leicht löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Salzsäure sofort in Krystallen aus. Durch mehrmaliges Umlösen und Wiederausfällen wurde dasselbe in vollkommen reinem Zustande her-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2313.

gestellt. Es bildet dann schöne scharlachrothe Nadelchen mit grünem metallischem Flächenglanz. Es besitzt die typischen Eigenschaften eines Saffranins. Es ist löslich in Wasser und Alkohol mit Scharlachfarbe und schwacher grügelber Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst rothviolett, die Lösung wird beim Verdünnen smaragdgrün, dann orange, schliesslich roth; Seide, Wolle und Baumwolle können mit diesem Farbstoff leuchtend rosa gefärbt werden.

Die Analyse ergab einen Gehalt an Krystallwasser und für die entwässerte Substanz die erwartete Zusammensetzung. Für die Wasserbestimmung wurde die im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz auf 150° erhitzt, wobei die Nadeln dunkelroth wurden.

Ber. für $C_{30}H_{22}N_3Cl + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 3.77	3.75 pCt.

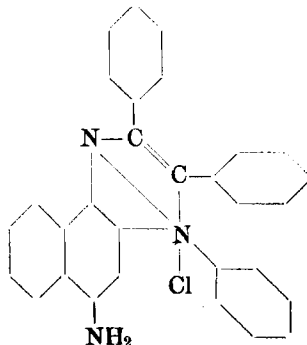
Die Elementaranalysen wurden mit der wasserhaltigen Substanz ausgeführt:

Berechnet		Gefunden		
für $C_{30}H_{22}N_3Cl + H_2O$		I.	II.	III.
C	75.39	75.81	—	—
H	5.03	5.52	—	—
N	8.80	—	9.01	—
Cl	7.43	—	—	7.48
O	3.35	—	—	—
	<hr/>			
	100.00			

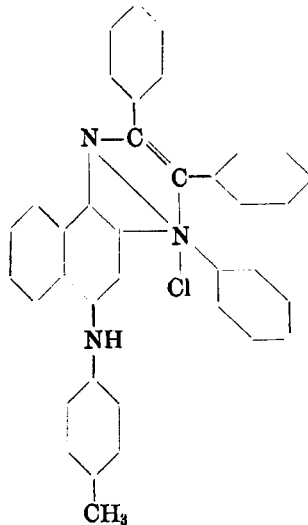
Das in schimmernden, in Wasser ganz unlöslichen Kryställchen niederfallende Platindoppelchlorid ergab die nachfolgenden Zahlen:

Berechnet	Gefunden	
für $2(C_{30}H_{22}N_3Cl) + PtCl_4$	I.	II.
Pt 15.53	15.57	15.58 pCt.

Der Farbstoff ist also einfach durch Einführung der Amido- für die Aethoxylgruppe im Stilbazoniumchlorid entstanden. Es kommt ihm die Constitutionsformel zu:



Weniger leicht als durch Ammoniak lässt sich die Aethoxylgruppe unserer Stilbazoniumbase durch die Reste primärer Amine ersetzen. Von den entstehenden Farbstoffen ist der vom Paratoluidin sich ableitende:



näher untersucht worden. Derselbe entsteht, wenn man das Stilbazoniumchlorid mit Paratoluidin 8—10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 110—120° erhitzt. Der wenig erquickliche Rohrinhalt wird mit verdünnter, wässriger Salzsäure so oft ausgekocht, als diese sich noch gelb färbt. Er wird dann in viel siedendem Alkohol aufgenommen, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und von den ausgefallenen Verunreinigungen abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt, wobei der Farbstoff sich krystallinisch ausscheidet. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens wird der Farbstoff schliesslich in Form bronceglänzender, wohl ausgebildeter rechteckiger Blättchen erhalten, welche in Alkohol leicht, in Wasser spärlich, in sehr verdünnter Salzsäure aber gar nicht mehr löslich sind. Die alkoholische Lösung hat eine fuchsinrothe Farbe. Baumwolle wird schön rothviolett gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit schieferblauer Farbe, welche beim Verdünnen durch reinblau in rothviolett übergeht.

Ber. für  $C_{37}H_{28}N_3Cl$   
Cl 6.46

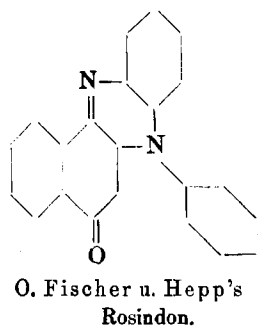
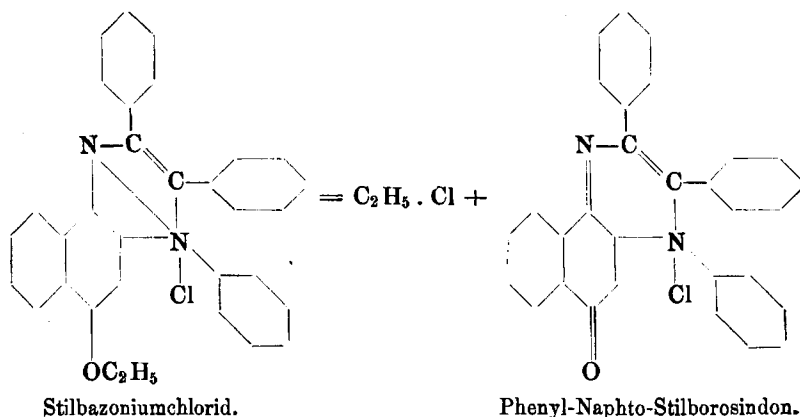
Gefunden  
6.36 pCt.

#### Phenyl-Naphtostilborosindon.

Dieser interessante neue Körper verdankt seine Entstehung einer höchst merkwürdigen Umsetzung des Stilbazoniumchlorids. Erhitzt man dieses letztere in einem trocknen Rohr, so schmilzt es, wird

unter leichtem Aufschäumen plötzlich tiefblauroth und erstarrt beim Abkühlen strahlig-krystallinisch. Ein erneutes Schmelzen tritt erst über  $300^{\circ}$  ein; bei sehr hoher Temperatur verdampft die Substanz grösstentheils unzersetzt; die entstehenden Dämpfe sind tiefroth gefärbt.

Der mit diesen Erscheinungen einhergehende chemische Process besteht in einer Abspaltung von Chloräthyl aus dem Molekül des Stilbazoniumchlorids, wobei dieses letztere in einen Körper übergeht, der in seinen Eigenschaften ebenso wie in seiner Constitution dem von O. Fischer und Hepp entdeckten Rosindon<sup>1)</sup> vollkommen analog ist und sich von demselben nur durch seine Abstammung vom Stilben unterscheidet:



Das Stilbazoniumchlorid geht mit grösster Leichtigkeit in das zugehörige Rosindon über; das letztere bildet sich daher auch, wenn irgend welche Lösungen der Azoniumbase auf höhere Temperaturen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 256, 238.

erhitzt werden und dieses Verfahren empfiehlt sich sogar zur Darstellung der Substanz.

Erhitzt man eine Lösung des Azoniumchlorids in Anilin oder Paratoluidin im offenen Kolben rasch zum Sieden, so entsteht nicht, wie man meinen sollte, das zugehörige Saffranin, sondern es bildet sich das Rosindon, welches daher auch in den Nebenproducten der vorhin beschriebenen Bereitung des tolylirten Saffranins in reichlicher Menge sich vorfand. Auch in siedender Phenollösung wird das Rosindon gebildet. Bei der Herstellung grösserer Mengen benutzten wir Dimethylanilin als Lösungsmittel. Das reine Stilbazoniumchlorid wurde mit der sechsfachen Menge Dimethylanilin zum Sieden erhitzt, wobei es allmählich mit Carminfarbe in Lösung ging. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das reine Rosindon heraus. Aus den Mutterlaugen wurde durch Zusatz von Alkohol und etwas Salzsäure noch mehr desselben erhalten.

Der neue Körper bildet schimmernde, tiefgranatrothe Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich sind. Die alkoholische Lösung ist rosenroth gefärbt. Phenol löst leicht mit orangegelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön violetter Farbe, welche beim Verdünnen gelb wird.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 150° getrocknet. Es wurden die erwarteten Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_{30}H_{20}N_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.90	85.03	— pCt.
H	4.72	5.32	— »
N	6.61	—	6.93 »
O	3.77	—	— »
	<hr/> 100.00.		

Das Rosindon ist eine schwache Base. Es löst sich in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol mit gelber Farbe. Auf Zusatz von viel Alkohol krystallisirt das Chlorhydrat in schön orangegelben Nadeln und Blättern. Diese werden sowohl durch Wasser als auch durch Erhitzen auf 100° in freies Rosindon und Salzsäure gespalten. Es wurde daher das bloss im Exsiccator bis zur Constanz getrocknete Präparat analysirt.

Ber. für $C_{30}H_{20}N_2O.HCl$	Gefunden
Cl 7.7	7.78 pCt.

Das Rosindon ist ein Farbstoff; aus der mit Wasser verdünnten, gelben, alkoholischen Lösung eines seiner Salze zieht Seide die freie Base an sich und färbt sich rosenroth.

Rauchende Schwefelsäure führt das Rosindon in eine Sulfosäure über, deren Salze roth gefärbt sind und Seide ans saurem Bade roth färben.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Charlottenburg, Technische Hochschule, Juni 1892.

---

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juni 1892, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.