

601. K. Albrecht: Zur Kenntniss der Diphenylmethanfarbstoffe.

(Eingegangen am 30. November.)

Vor etwa einem Jahre habe ich einige Beobachtungen auf dem Gebiet der Diphenylmethanstoffe gemacht, über welche in Folgendem kurz berichtet sein möge. Die Ergebnisse berühren sich in einigen Punkten mit denen, welche H. Weil ¹⁾ bei seiner Arbeit über das Tetramethyldiamidobenzhydrol erhalten hat.

Durch Einwirkung von Blausäure auf eine alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol erhielt Weil ein Nitril von der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, welches durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in einen grünen Farbstoff übergeht, welcher mit Recht als Analogon des Tetramethyldiamidobenzonchlorids angesprochen wird.

Zu demselben Körper gelangt man in sehr einfacher Weise, wenn man vom Auramin ausgeht. Auramin addirt mit grosser Leichtigkeit ein Molekül Blausäure:

$$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCN} = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2.$$

Dieses Additionsproduct, welches der Kürze halber als Hydrocyanauramin bezeichnet sein möge, zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Leukoauramin, es tauscht wie dieses ²⁾ beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure NH_2 gegen OH ein. Es entsteht $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und weiterhin durch Wasserabspaltung $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ eine Verbindung, welche mit dem von Weil aus dem Hydrol durch Blausäureanlagerung und darauf folgende Oxydation erhaltenen grünen Farbstoff identisch ist.

Andererseits lassen die mit dem Hydrocyanauramin die gewöhnlichen Reactionen der Nitrile ausführen; beispielsweise entsteht mit concentrirter Schwefelsäure ganz glatt das Amid, welches seinerseits leicht in die entsprechende Carbonsäure übergeführt werden kann. Man erhält somit eine Reihe neuer Verbindungen vom Typus des Leukoauramins, in denen der aliphatische Wasserstoff der Leukoauramins durch kohlenstoffhaltige Gruppen ersetzt ist. Durch Ersatz der Amidgruppe durch Hydroxyl entstehen die entsprechenden Hydrolabkömmlinge.

Hydrocyanauramin.

162 g Auramin werden in 2400 ccm Alkohol von 96 pCt. unter gelindem Erwärmen gelöst, filtrirt und die erkaltete Lösung mit einer Lösung von 62 g Cyankali versetzt. Die Mischung beginnt nach kurzer Zeit farblose Krystalle auszuscheiden, deren Menge nach etwa 12 Stun-

¹⁾ Diese Berichte 17, 1403. ²⁾ Rosenstiehl, diese Berichte 17, Ref. 300.

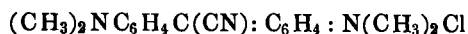
den nicht mehr zunimmt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei gelinder Wärme. Die Ausbeute aus einem concentrirten Auramin, welches bei der Spaltung 80.7 pCt. Keton lieferte, beträgt 131 g. Dies entspricht 90 pCt. der Theorie. Das so gewonnene Hydrocyanauramin ist ohne weiteres rein. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in kaltem Chloroform. Es schmilzt bei 130° unter Abspaltung von Blausäure und Rückbildung von Auramin. Theilweise Zersetzung erleidet es auch bei längerem Kochen mit Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{22}N_4$.

Procente: C 73.5, H 7.5, N 19.0.

Gef. » » 74.4, » 7.8, » 19.0.

In Eisessig oder verdünnter Salzsäure löst sich das Hydrocyanauramin namentlich beim Erwärmen mit grüner Farbe, indem, wie bereits erwähnt, die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird. Am glattesten vollzieht sich die Elimination der Amidogruppe bei Zusatz der berechneten Menge Nitrit zur sauren Lösung des Hydrocyanauramins; unter Entwicklung von Stickstoff färbt sich die Lösung tief blaugrün und erstarrt auf Zusatz von Chlorzink oder Kochsalz rasch zu einem Brei grünschimmernder Nadelchen, welche das Chlorid



darstellen. Diese Verbindung ist ziemlich unbeständig, sie löst sich nach dem Abfiltriren und Trocknen in kaltem Wasser klar mit intensiv grüner Farbe, die Lösung entwickelt jedoch nach kurzer Zeit Blausäure, während sich Keton abscheidet. Noch schneller verläuft die Zersetzung in der Wärme. Auf tannirter Baumwolle erzeugt der Farbstoff ein sehr unbeständiges gelbstichiges Grün.

Verseifung des Hydrocyanauramins,

I. Amid, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2)(CONH_2) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Mit ausnehmender Leichtigkeit erfolgt die Ueberführung des Hydrocyanauramins in das entsprechende Amid mittels concentrirter Schwefelsäure. Man löst 100 g Hydrocyanauramin in 1000 g kalter concentrirter Schwefelsäure und lässt die Lösung etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Alsdann wird mit Eis verdünnt, die klare Lösung mit Natronlauge neutralisirt, die ausgefällte Base ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol krystallisirt.

Die einmal krystallisirte Substanz, 85—90 g, ist völlig rein; sie bildet farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 170°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_4O$.

Procente: C 69.2, H 7.7, N 18.0.

Gef. » » 69.3, » 7.8, » 17.7.

Im Gegensatz zum Hydrocyanauramin trägt das Amid eine bemerkenswerthe Beständigkeit zur Schau. Eine Rückbildung von Auramin oder Keton wurde bei den angestellten Reactionen nicht beobachtet.

Löst man das Amid in concentrirter Salzsäure und engt die Lösung bis zur Krystallisation ein, so erhält man ein farbloses, in Wasser leicht lösliches salzsaures Salz, aus welchem durch Alkalien unveränderte Base gefällt wird. Kurzes Kochen mit Zinkstaub oder alkoholischem Kali lässt die Substanz unverändert. Gegen warmen Eisessig zeigt das Amid das Verhalten des Leukoauramins, welches hierbei, wie bekannt, die blaue Lösung des Hydrols liefert. Mit dem Amid entsteht ebenfalls unter Ammoniakabspaltung eine blaue Lösung, welche jedoch viel grünstichiger ist, als die Hydrollösung. Sie enthält das unten beschriebene, durch $-\text{CONH}_2$ substituirte Hydrol.

Entsprechend der Auffassung des Auramins und Leukoauramins als Phenylmethanabkömmlinge müssen die hier beschriebenen Verbindungen als Derivate der Amidodiphenylessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ betrachtet werden. Das Hydrocyanauramin wäre demnach

Tetramethyldiamidodiphenyl-amidoacetonitril, das Amid

Tetramethyldiamidodiphenyl-amidoacetamid und die daraus erhaltene, weiter unten erwähnte Carbonsäure.

Tetramethyldiamidodiphenyl-amidoessigsäure (Tetramethyldiamidodiphenylglycin). Die parallele Reihe der Verbindungen, welche an Stelle von Amid Hydroxyl enthalten, also auf den Typus der Tetramethyldiamidobenzhydrole zurückzuführen sind, wären dann als Derivate der Diphenylglycolsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, nämlich als Tetramethyldiamidodiphenylglycolsäureamid und als Tetramethyldiamidodiphenylglycolsäure aufzufassen.

II. Carbonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Bei anhaltendem Kochen des Amids mit alkoholischem Kali findet eine regelmässige Ammoniakentwicklung und allmähliche Lösung statt; gleichwohl verläuft die Verseifung ziemlich langsam, nach 10stündigem Kochen mit 20 Theilen einer 25procentigen, alkoholischen Kalilauge bleiben noch etwa 20 pCt. des angewandten Amids unverändert. Man unterbricht daher den Versuch, wenn in einer erkalteten Probe nur noch wenig unverändertes Amid auskrystallisirt, destillirt den Alkohol ab, verdampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, wobei unangegriffenes Amid ungelöst bleibt. Dasselbe wird abfiltrirt und kann ohne weiteres zu neuen Ansätzen verwandt werden, die alkalische Lösung enthält das Kalisalz der gebildeten Carbonsäure. Diese gewinnt man durch genaues Neutralisiren mit Essigsäure oder Salzsäure, oder besser durch Einleiten von Kohlensäure als einen grobkrySTALLINISCHEN, schwach gelblich gefärbten Niederschlag.

Die Säure ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, die Substanz für die Analyse wurde daher durch nochmaliges Auflösen in Alkali und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Kohlensäure gereinigt. Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}N_3O_2$.

Procente: C 69.0, H 7.4, N 13.4.

Gef. » » 69.7, » 7.6, » 13.1.

Die Säure schmilzt bei 171° unter Zersetzung und reichlicher Ammoniakentwicklung. Als Amidosäure charakterisirt sich die Verbindung durch die Fähigkeit, mit Säuren und Basen Salze zu bilden. Sie liefert beim Eindampfen ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure ein krystallinisches, leicht lösliches, salzsaures Salz; beim Auflösen in verdünnter Natronlauge und Hinzufügen von überschüssiger starker Natronlauge oder von Kochsalz ein leicht lösliches, farbloses, krystallisirtes Natronsalz. Ammoniak und Sodalösung lösen die Säure erst beim Erwärmen. Eisessig liefert, wie das Amid, eine tiefblaue Lösung. Salpetrige Säure oxydirt die Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe zu Auramin.

Die im Vorstehenden charakterisirten substituirten Leukoauramine theilen, wie bereits angedeutet, mit letzterem die Eigenschaft, ungemein leicht die Amidogruppe gegen Hydroxyl auszutauschen und in die entsprechend substituirten Derivate des Tetramethyldiamidobenzhydrols überzugehen. Für das Anfangsglied der Reihe, das Hydrocyanauramin, wurde diese Umwandlung oben beschrieben, ebenso glatt erfolgt jedoch auch die Ueberführung des Amids und der Carbonsäure in die entsprechenden Hydrolabkömmlinge. Diese mögen wegen der charakteristischen Färbungen, welche ihre Salze besitzen, ebenfalls hier Erwähnung finden.

Tetramethyldiamidodiphenylglycolsäureamid,

$(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot C(OH)(CONH_2) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Erwärmt man das aus Hydrocyanauramin erhaltene Amid mit dem halben Gewicht concentrirter Salzsäure und etwas Chlorzinklauge kurze Zeit auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung zunächst tiefblau, nimmt nach und nach Kupferglanz an und gesteht schliesslich zu einer aus prächtig goldglänzenden Nadelchen bestehenden Krystallmasse. Die Krystalle werden abgepresst und getrocknet, in der Mutterlauge lässt sich leicht Ammoniak nachweisen. Aus der tiefblauen wässrigen Lösung der Krystalle fällt Natronlauge eine farblose flockige Base, die bei längerem Stehen krystallinisch wird und nach dem Auswaschen und Trocknen bei $140\text{--}142^{\circ}$ schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}N_3O_2$.

Procente: C 69.0, H 7.4, N 13.4.

» » 69.0, » 7.4, » 13.5.

In Wasser wenig löslich, lässt sich die Base aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiren, aus letzterem Lösungsmittel erhält man alkoholhaltige Krystalle vom Schmp. 162—163°. Die basischen Eigenschaften sind wie die des Tetramethyldiamidobenzhydrols nur schwach ausgeprägt; die gefärbten einsäurigen Salze werden durch Wasser allmählich zersetzt, sodass die blaue Farbe ihrer wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Base verschwindet. Immerhin lässt sich die Verbindung wie das Hydrol auf tannirter Baumwolle fixiren; man erhält eine sehr reine, grünstichig-blaue Färbung, viel grüner wie die, welche das Hydrol erzeugt, mit welcher sie übrigens die Empfindlichkeit gegen Licht und Reagentien gemein hat.

Die Tetramethyldiamidodiphenylglycolsäure,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2,$

wurde bislang in Form ihrer Salze gewonnen. Zur Verseifung des Glycolsäureamids verfährt man genau wie oben für das Glycinamid beschrieben, beim Concentriren der wässrigen alkalischen Lösung scheidet sich das Kalisalz der Glycolsäure als rasch erstarrendes Oel ab. Man reinigt das Kalisalz durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether und erhält es so in Form feiner weisser, in Wasser sehr leicht löslicher Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$ Procente: K 11.1.
 Gefunden » » 10.4.

Auch durch Abspaltung von Ammoniak aus der Amidocarbonsäure gelangt man zu derselben Verbindung. Bei gelindem Erwärmen der Amidocarbonsäure mit wenig concentrirter Salzsäure und Chlorzink erhält man eine tiefblau gefärbte Schmelze, aus welcher sich rasch Kryställchen mit grünem Oberflächenschimmer abscheiden. In ihrem Verhalten sowie in ihren Eigenschaften ist die Substanz den Salzen des ihr entsprechenden Amids sehr ähnlich.

Durch Ersatz der aliphatischen Wasserstoffatome im Tetramethyldiamidobenzhydrol durch kohlenstoffhaltige Gruppen wird also der Farbcharakter wesentlich modificirt:

$(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol (Hydrol), blau.

$(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Tetramethyldiamidoglycolsäurenitril, grün.

$(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CONH}_2) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Tetramethyldiamidoglycolsäureamid, grünblau.

$(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Tetramethyldiamidoglycolsäure, grünblau.

Auch die Färbeintensität wird erheblich beeinflusst, die substituirten Hydrole färben schwächer als das Hydrol selbst.

Im chemischen Charakter besteht völlige Analogie mit dem Hydrol; die gefärbten Salze lassen sich zwar isoliren, verlieren jedoch durch Wasser theilweise die Säure und scheiden Base aus. Für Färbeversuche eignen sich besser die oben erwähnten farblosen Salze der Leukoauramine; dieselben gehen beim Färbeprocess in die gefärbten Hydrosalze über.

Biebrich a. Rh., Farbenfabrik von Kalle & Co.

602. Joachim Biehringer: Ueber Pyronine.

(Eingegangen am 26. November.)

Im letzten Hefte der Berichte ist unter dem Titel »Zur Kenntniss der Fluoresceinfarbstoffe« eine Arbeit von R. Möhlau und P. Koch¹⁾ erschienen, welche u. A. auch die Einwirkung von Form- und Acetaldehyd auf dialkylierte *m*-Amidophenole behandelt. Da ich seit einiger Zeit mit der Untersuchung der hiebei entstehenden, als »Pyronine« bezeichneten Farbstoffe beschäftigt bin, so sei es mir gestattet, die bisher erlangten Ergebnisse einstweilen ebenfalls zu veröffentlichen.

Die Pyronine sind rothe Farbstoffe der Di- und Triphenylmethanreihe, welche von A. Leonhardt & Co.²⁾ in Mühlheim (Hessen) und von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.³⁾ in Elberfeld in die Technik eingeführt worden sind. Als Ausgangskörper für ihre Darstellung dienen die Verbindungen, welche durch Condensirung von einem Molekül eines fetten oder aromatischen Aldehyds mit zwei Molekülen dialkyliertes *m*-Amidophenole entstehen. Von ersterem sind bisher Form- und Acetaldehyd, sowie der Benzaldehyd, seine Nitro-, Amido- und Oxyderivate, von den letzteren die Dimethyl- und Diäthylverbindungen der Reaction unterworfen worden; die entstehenden Producte sind Phenole tetraalkylierter Amidokörper der Diphenylmethan- und Diphenyläthan-, bezw. der Triphenylmethanreihe, gebildet nach der Gleichung: $RCHO + 2C_6H_4(NR_2)OH = H_2O + RCH[C_6H_3(NR_2)OH]_2$. Die Condensation gelingt theils direct beim Zusammenbringen beider Körper in weingeistiger Lösung, theils erst nach Zusatz von Condensationsmitteln, wie rauchender Salzsäure, Chlorzink, conc. Schwefelsäure zur weingeistigen oder eisessigsäuren

¹⁾ Diese Berichte 27, 2887.

²⁾ D. R.-P. No. 58955 vom 27. Juni 1889. Patentanmeldung L 5765 vom 25. Juni 1889 (nach Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrication II, 1887—1890 S. 63). D. R.-P. No. 59003 vom 27. Juni 1889.

³⁾ D. R.-P. No. 54190 und No. 62574 vom 11. April 1889.