

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. Koch<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup> in Mühlheim (Hessen) und von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.<sup>3)</sup> 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

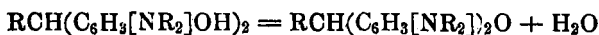
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2887.

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> D. R.-P. No. 54190 und No. 62574 vom 11. April 1889.

Lösung. Sie findet aller Wahrscheinlichkeit nach in derselben Art und Weise statt, wie dies R. Meyer für das Fluorescein <sup>1)</sup> nachgewiesen hat, indem auch hier der Methankohlenstoff zu den beiden substituierenden Gruppen in *o*- und *p*-Stellung tritt.

In diesen Phenolen lässt sich durch intramoleculare Wasserabspaltung die Schliessung eines Rings bewirken. Nehmen wir an, dass die beiden Phenolhydroxyle die *o*- Stelle zum Methankohlenstoff einnehmen, so wird dabei ein sechsgliedriger, aus fünf C- und einem O-Atom bestehender Ring sich bilden, wie er für die Derivate des Pyrons bezeichnend ist



Diese Formel, die auch in dem Namen Pyronine für die zugehörigen Farbstoffe ihren Ausdruck findet, bringt sie zugleich in nahe Beziehung zu den Fluoresceinen, für die ja R. Meyer ebenfalls den Pyronring nachgewiesen hat und zwar mit der ausdrücklichen, auch hier sich aufdrängenden Bemerkung, dass die Fluorescenz dieser Körper mit ihm in directer Beziehung stehe <sup>2)</sup>.

Die Anhydroverbindungen sind die Leukobasen der eigentlichen Farbstoffe, welche aus ihnen schon durch den Sauerstoff der Luft, rascher mit Hilfe von Oxydationsmitteln gebildet werden. Von letzteren seien besonders salpétrigsaures Natron, Eisenchlorid, die Superoxyde, Chloranil genannt. Die Farbstoffe sind Salze einer Base, welche nach der Formulirung, die ihr Hr. Möhlau in seiner oben genannten Abhandlung giebt, als Ammoniumbase erscheint. Es dürfte ihr wohl eher die Formel eines Carbinols zukommen, eine Formel, welche die Aehnlichkeit der Base mit andern Carbinolbasen, so besonders mit der Rosanilinbase auch äusserlich zum Ausdruck bringt



Für die von mir beabsichtigte Untersuchung wurden mir von der Firma A. Leonhardt & Co. einige Producte ihrer Fabrication zur Verfügung gestellt, wofür ich der genannten Firma zu bestem Dank verpflichtet bin.

Die Pyronine kommen als Chlorzinkdoppelsalze in Form dunkelrother Pulver mit grünlichem Oberflächenschimmer in den Handel, welche beim Verstäuben einen süsslichen Geschmack auf der Zunge erregen. In Wasser lösen sie sich mit tiefrother Farbe und prächtig gelber Fluorescenz. In eine für die Analyse geeignete Form konnten sie nicht gebracht werden, weshalb ich es vorzog, die Farbstoffe synthetisch aufzubauen, um so zu reineren Producten zu gelangen.

Die beiden alkylirten Amidophenole, Dimethyl- und Diäthylamidophenol, verdanke ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3376; 24, 1412; 25, 1385, 2118, 3586.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1413.

Man erhält sie aus den *m*-Amidoverbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins<sup>1)</sup> mit Hilfe der Diazoverbindungen, sowie durch directe Behandlung des *m*-Amidophenols mit Alkylhalüren, oder einfacher durch Erhitzen seines Chlorhydrats mit dem entsprechenden Alkohol unter Druck<sup>2)</sup>. Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel stellt sie durch Schmelzen der alkylirten Amidobenzolsulfosäuren mit Aetznatron dar<sup>3)</sup>; Leonhardt & Co. durch Erhitzen von Resorcin mit Dimethyl- und Diäthylamin unter Druck auf 200°<sup>4)</sup>. Die von der Fabrik gelieferten Präparate stellten roth gefärbte Stücke dar, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn vom beigemengten Harz befreit wurden.

Dimethyl-*m*-amidophenol löst sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol, Aceton, weniger in heissem Ligroïn und heissem Wasser. Es löst sich ferner leicht in Säuren und Alkalien und wird aus der sauren Lösung durch essigsäures Natron nicht gefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO

Procente: N 10.2.

Gef. » » 10.5.

Ammoniakalische Silberlösung reducirt es in der Wärme unter Abscheidung eines Silberspiegels<sup>5)</sup>, ebenso in salzsaurer Lösung Goldchlorid unter Abscheidung eines Goldspiegels. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, giebt es ein Benzoylderivat.

Das Diäthyl-*m*-amidophenol verhält sich in allen Stücken ebenso. Schmp. 74°.

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO.

Procente: N 8.5.

Gef. » » 8.3.

#### Condensirung von Formaldehyd mit Dimethyl-*m*-amidophenol.

##### 1) Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan.

Nach der Vorschrift von Leonhardt & Co.<sup>6)</sup> wurden 56 g (2 Mol.) Dimethyl-*m*-amidophenol in 120 ccm Weingeist gelöst, wobei Erniedrigung der Temperatur stattfindet, und dann mit 16 ccm einer

1) Groll, diese Berichte 19, 200.

2) Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. No. 44002 v. 13. Nov. 1887.

3) D. R.-P. No. 44792 vom 18. März 1888.

4) D. R.-P. No. 49060 vom 1. December 1888.

5) Dieses Reductionsvermögen ist sehr auffallend, da nach den Erfahrungen der photographischen Praxis unter den Körpern dieser Art nur die *o*- und *p*-Verbindungen als Entwickler dienen können; vergl. dazu R. Meyer's Jahrbuch der Chemie II, S. 533 ff.

6) D. R.-P. No. 58955.

40 procentigen Formaldehydlösung versetzt. Nach einiger Zeit beginnt das Gemisch sich von selbst zu erwärmen und scheidet allmählich das Reactionsproduct in krystallisirter Form ab. Die Krystalle, welche durch harzige Nebenproducte roth gefärbt sind, werden von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält dann den Körper in rosenrothen, glänzenden Blättchen.

Aus der bei der Condensirung entstehenden Mutterlauge setzt sich bei längerem Stehen ein roth gefärbtes Harz ab, dem durch kochendes Ligoïn ein noch nicht näher charakterisirter, krystallisirbarer Körper zu entziehen ist.

Das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}]_2$ , ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser; es löst sich leicht in Aceton, in heissem Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in heissem Petroleumbenzin und Ligoïn. Den Schmelzpunkt habe ich zu  $178^\circ$  gefunden, während ihn Möhlau und Koch zu  $175^\circ$  angeben<sup>2)</sup>. Das lufttrockne Product wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 71.3, H 7.7, N 9.8.

Gef. » » 71.0, » 8.1, » 9.9.

Es löst sich ferner leicht in Säuren und Alkalien. Aus der sauren Lösung wird es durch essigsaures Natron abgeschieden. Die Lösung in Ammoniak wird an der Luft blau. Das Chlorhydrat krystallisirt in schwach rosa gefärbten Tafeln, die bei  $110^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: Cl 18.8.

Gef. » » 18.8.

Eine directe Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz bei Wasserbadtemperatur bereits Salzsäure abgibt.

In wässriger Lösung mit Chlorzink und Kochsalzlösung versetzt, scheidet es ein Chlorzinkdoppelsalz in Nadeln ab.

Das Condensationsproduct reducirt ferner in der Wärme ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Auch ein Benzoylderivat desselben wurde dargestellt. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid im Ueberschuss geschüttelt, gab es ein violett gefärbtes Harz, das mehrmals aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Man erhält dann das Chlorhydrat des Benzoylderivates in schönen weissen, sich verfilzenden Nadeln, welche durch Auswaschen mit Aether von etwa entstandener Benzoësäure befreit werden. In essigsaurer Lösung mit aufgeschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt, giebt der Körper eine schöne blaue Färbung. Schmp.  $141^\circ$ .

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 2896.

## Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd,



Die Schliessung des Pyronringes im Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan wurde nach der von Leonhardt & Co. in ihrer oben angeführten Patentanmeldung vorgezeichneten Weise durchgeführt.

30 g des Condensationsproductes wurden nach und nach und unter Umschütteln in die fünffache Menge englischer Schwefelsäure eingetragen, worin sie sich unter Erwärmen lösten. Dann wurde das Ganze noch längere Zeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Durchführung der Reaction erhitzt, wobei die anfangs braune Flüssigkeit allmählich einen gelblich-rothen Stich annimmt. Das Ende der Reaction wurde daran erkannt, dass eine Probe der Flüssigkeit nach dem Ausfällen der gebildeten Anhydrobase mit Natronlauge im Filtrate auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure kein Amidophenol mehr abschied.

Das Ganze wurde in Wasser gegossen, gekühlt und mit Natronlauge unter Zusatz von Eisstücken übersättigt. Der flockige rothgefärbte Niederschlag wird bei Gaslicht abfiltrirt und in einer Kohlensäureatmosphäre unter Lichtabschluss getrocknet. Dann wird derselbe mit Petroleumbenzin ausgekocht. Aus der gelblich gefärbten Lösung krystallisirt die Anhydrobase zuerst in weissen Warzen, dann in schönen stark glänzenden Nadeln oder Tafeln. Sie wurden im Wasserstoffstrom bei 80° getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ .

|             |       |   |      |   |        |
|-------------|-------|---|------|---|--------|
| Procente: C | 76.1, | H | 7.0, | N | 10.45. |
| Gef. » »    | 76.0, | » | 7.7, | » | 10.1.  |

Der Schmelzpunkt wurde zu 116° bestimmt.

Der farblose Körper löst sich in der Kälte sehr leicht in Chloroform, Aether, Benzol, Aceton, leicht in Weingeist, Petroleumbenzin und Ligroïn. Charakteristisch ist seine ungemein starke Oxydirbarkeit zumal unter dem Einflusse des Lichts. Ein mit der Lösung des Körpers in Petroleumbenzin getränktes Papier wird am Sonnenlicht sofort roth, weniger rasch im zerstreuten Tageslicht. Auch die krystallisirte Substanz unterliegt einer raschen Röthung. Die Darstellung des Körpers ist daher bloss bei künstlicher Beleuchtung auszuführen.

Bei dem Auskochen der rohen Anhydrobase mit Petroleumbenzin hinterbleibt ein roth gefärbter Rückstand. Derselbe lässt bei Behandlung mit heissem Ligroïn oder Aether einen Körper in Lösung gehen, der auf Zusatz von Weingeist, zumal zum ätherischen Auszug eine prachtvolle blaue Fluorescenz zeigt. Auf Zusatz einer Säure schlägt die blaue Fluorescenz in eine grüne um. Derselbe entsteht durch weitere Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Anhydrobase und zwar wahrscheinlich unter Abspaltung der Dimethylamingroupen; wenigstens deutet darauf der starke Amingeruch

der mit Natronlauge übersättigten Säure. Da er durch Oxydationsmittel nicht verändert wird, so geht er auch in den technisch dargestellten Farbstoff über; er kann in diesem nachgewiesen werden, wenn man die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser versetzt, dann mit Aether schüttelt und zum ätherischen Auszug etwas Weingeist fügt.

Mit der Untersuchung dieses Körpers bin ich zur Zeit beschäftigt.

Oxydation der Anhydrobase. Dieselbe wird in heissem Benzol gelöst und nach dem Abkühlen allmählich mit einer gesättigten Lösung von Chloranil in Benzol, die in 100 ccm 4.174 g des Chinons enthält, versetzt. Dabei scheidet sich das Oxydationsproduct sofort in Form eines flockigen voluminösen Niederschlags aus. Man setzt so lange Chloranillösung hinzu, als die einfallenden Tropfen noch einen Niederschlag erzeugen, filtrirt die dicklich gewordene Flüssigkeit und erhält dann die Farbbase nach dem Trocknen als eine sehr voluminöse rothe Masse.

Aus dieser wird durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure das Chlorhydrat der Farbstoffbase gewonnen, welches durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in stahlblau glänzenden Nadeln erhalten wird.

Aus dem Chlorhydrat erhält man durch Fällen mit Natronlauge die Farbstoffbase als einen röthlich gefärbten dem Rosanilin gleichenden flockigen Niederschlag, der beim Liegen an der Luft dunkler wird. Sie löst sich in der Wärme leicht in Weingeist, Chloroform, Aceton, Benzol, wenig in Ligroïn und Aether. Die Lösungen in Weingeist und Aceton sind roth und zeigen gelbe Fluorescenz. Die Lösung in Benzol ist röthlich und ohne Fluorescenz, die Lösungen in Ligroïn und Aether sind schwach gelblich gefärbt. Auf Zusatz von Essigsäure etc. zeigen dieselben sofort die prachtvolle Färbung des Pyronins. Es ist dies ein Merkmal, welches die Pyroninbase mit der Rhodaminbase theilt, deren Lösungen in Aether und Benzol dieselbe Eigenschaft aufweisen <sup>1)</sup>.

#### Condensation von Acetaldehyd mit Dimethyl-*m*-amidophenol.

Möhlau und Koch haben das hierbei entstehende Aethylidene-tetramethyl-di-*m*-amidophenol  $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$  ebenfalls beschrieben. Ich habe den Körper in der Weise dargestellt, dass ich 28 g des Phenols in 60 ccm Alkohol löste, dann 4.6 g Acetaldehyd und 6 ccm rauchender Salzsäure hinzusetzte und stehen liess. Die Salzsäure erleichtert die Condensation ganz wesentlich; auch Chlorzink wirkt in diesem Sinne. Die Condensation ist keine vollständige, da die Reactionsflüssigkeit immer stark nach Aldehyd riecht.

<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 44002 vom 13. Nov. 1887.

Nach längerem Stehen wurde das Ganze in Wasser gegeben und die Salzsäure durch Zusatz von essigsaurem Natron abgestumpft, wobei das Reactionsproduct in Form eines dunkelgefärbten, allmählich krystallinisch werdenden Harzes ausfiel. Durch mehrmaliges Umlösen in Weingeist und Kochen mit Thierkohle konnte dasselbe in rein weissen Krystallen erhalten werden. Das Condensationsproduct zeigte den Schmelzpunkt  $167^{\circ}$ , während der von Möhlau und Koch hergestellte, wie es scheint, nicht ganz reine Körper bei  $140^{\circ}$  schmolz.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{24}N_2O_2$ .

Procente: C 72.00, H 8.0, N 9.33.

Gef. » » 72.25, » 8.4, » 9.46.

Es ist in der Wärme ziemlich leicht löslich in Weingeist, Benzol, Aceton, schwerer in heissem Ligroin, Es löst sich ferner in Säuren und Alkalien. Mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann's Methode behandelt giebt es ein Benzoylderivat, das in weingeistiger Lösung mit Essigsäure und aufgeschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt nur schwache Bläuung zeigt. — Weitere Mittheilungen hoffe ich bald folgen lassen zu können.

Braunschweig, Technische Hochschule. Laboratorium für analytische und technische Chemie.

### 603. K. Olszewski: Zur Berichtigung:

(Eingegangen am 28. November.)

Im 27. Jahrgang dieser Berichte, S. 2767 veröffentlichte Hr. Lothar Meyer eine von Hrn. Hainlen ausgeführte Arbeit, betitelt »Die niederen Paraffine: Aethan und Propan«. Im Eingange zu dieser Arbeit behauptet der Verfasser, dass vom flüssigen Aethan und Propan fast garnichts bekannt sei. Diese Behauptung veranlasst mich zu der Erklärung, dass ich mich bereits vor fünf Jahren mit der Verflüssigung des Aethans und Propans befasste, wobei ich die Siedetemperaturen, die kritischen Temperaturen und die kritischen Drucke für diese Gase bestimmt habe. Die Resultate meiner Arbeit sind im 20. B. der Abhandlungen der Krakauer Akademie der Wissenschaften f. 1889 und im französischen Auszuge (Januarheft f. 1889 des Bulletin International dieser Akademie) unter dem Titel: »K. Olszewski: Sur l'éthane et le propane liquides« enthalten.

Ein Referat über diese Arbeit befindet sich auch in Fittica's Jahresbericht f. 1889, S. 155. Da sich aber in das letzterwähnte Referat einige Fehler eingeschlichen haben, so erlaube ich mir die