

60. Frédéric Reverdin: Ueber einen gelben Farbstoff, welcher vom Dinitrofluoresceïn abstammt.

(Eingegangen am 5. Februar.)

Ich habe beobachtet, dass bei der Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Dinitrofluoresceïn ein gelber Farbstoff entsteht, welcher auf Wolle in saurem Bade mit gelber, dem Tartrazin ähnlicher Nüance zieht. Diese Reaction gab letztthin Anlass zu einer Patent-Anmeldung seitens der »Höchster Farbwerke«¹⁾ sowie zu einigen Untersuchungen hinsichtlich ihrer technischen Anwendbarkeit. Die Untersuchungen, von denen ich im Folgenden kurz berichten werde, sind theilweise von der genannten Firma, theilweise von mir selbst, unter gefälliger Mithülfe meines Assistenten, Hr. Dr. de Vos ausgeführt worden.

Bereitung des Dinitrofluoresceïngelbs.

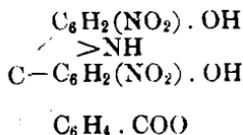
In einem durch Eiswasser gekühlten Gefäss verrührt man 100 g Dinitrofluoresceïn mit 100 g Wasser und fügt nachher diesem Brei unter Umrühren 75 ccm Ammoniak von 21 pCt. hinzu. Das Gemisch löst sich unverzüglich; die Temperatur steigt auf 35—40°; nach einiger Zeit verdickt sich das Gemisch, um nach einigen Stunden zu einer festen Masse zu erstarren. Man behandelt diese nun mit 125 ccm Salzwasser, saugt und presst gut ab und erhält so das Ammoniumsalz des Farbstoffes.

Dieses Salz wird mittels verdünnter Salzsäure in die Säure übergeführt, filtrirt, getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden mit 10 Theilen Aceton digerirt, worin die Farbstoffsäure vollständig unlöslich ist, während einige anhängende Verunreinigungen oder Nebenproducte beseitigt werden. Nach dem Abfiltriren und Trocknen verwandelt man die Säure, für den Gebrauch, wieder in das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz. Man erhält ungefähr 70 g des letzteren Salzes. Die Laugen von der ersten Filtration enthalten einen mehr orangerothern Farbstoff, der nicht mehr die Reaction des Dinitrofluoresceïns zeigt, wohl aber durch Bromirung einen rothen, scharlachartigen Farbstoff liefert, von ähnlicher Nüance wie das Dibromdinitrofluoresceïn.

Das Natriumsalz des Dinitrofluoresceïngelbs krystallisirt sehr gut aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Blättchen. Die Säure lieferte durch Behandlung der siedenden alkoholischen Lösung mit einem Salzsäurestrom einen krystallisirten, gelben Ester, dessen Natriumsalz ebenfalls sehr gut krystallisirt.

¹⁾ P. A. No. F. 8869 vom 12. Mai 1896.

Nach der Bildungsweise kann man annehmen, dass die Verbindung durch Substitution eines Sauerstoffes im Dinitrofluoresceïn mittels der Imidogruppe entstanden ist und wahrscheinlich der folgenden Formel entspricht:



Die Eigenschaften des Dinitrofluoresceïngelbs stimmen auch mit dieser Voraussetzung überein. Doch haben wir bei der Analyse, obwohl die Substanz in gut krystallisirtem Zustande analysirt wurde, keine vollkommen zufriedenstellenden Resultate bekommen. Wir geben gleichwohl die besten an, die wir theils mit dem Dinitrofluoresceïngelb selbst durch die Natriumbestimmung, theils mit dessen Ester erhalten haben.

Analyse: Dinitrofluoresceïngelb (Natriumsalz) Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3\text{Na}_2$.

Procente: Na 9.68.

Gef. » » 9.49, 9.52.

Analyse: Aethylester (Säure) Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3$.

Procente: C 58.80, H 3.34, N 9.35, N 28.51.

Gef. » » 59.15, » 3.62, » 8.86, » 28.37. (durch Differenz)

Das Dinitrofluoresceïngelb löst sich in Wasser mit roth-gelber Farbe, während sich das Natriumsalz des Dinitrofluoresceïns darin gelb-roth löst. Ein Zusatz von Natronlauge im Ueberschuss verändert diese Färbung nicht, während er beim Dinitrofluoresceïn eine dunkelviolette Färbung hervorruft, Säuren schlagen aus der alkalischen Lösung lebhaft gelbe Flocken nieder, welche aus siedendem Alkohol, worin sie sich schwer lösen, in gelben Nadeln krystallisiren.

Dieser Farbstoff zieht, wie gesagt, auf Wolle im sauren Bade mit rein gelber Nüance und unterscheidet sich von den Fluoresceïnderivaten durch bessere Egalisirung und grössere Lichtechtheit der Färbungen. Sein Aethylester verhält sich ebenso. Obwohl die Lichtechtheit nicht diejenige des Tartrazins — eines der echtsten Farbstoffe — erreicht, ist es doch merkwürdig den Einfluss zu constatiren, welchen die Substitution eines Sauerstoffatoms im Dinitrofluoresceïn durch die Imidogruppe ausüben kann. Die Färbungen mit Dinitrofluoresceïn, welche auf Wolle im sauren Bade erhalten werden, zeigen schon nach einigen Stunden Anfänge einer Zersetzung, indem sie in Braun überschlagen, während das Dinitrofluoresceïngelb lange der Lichtwirkung widersteht.

Lässt man Anilin auf Dinitrofluoresceïn einwirken, so bildet sich ein Farbstoff von derselben Art; man muss aber auf 120° erhitzen

um die Umwandlung einzuleiten; dieselbe ist beendet, sobald eine aus dem Reactionsproduct herausgenommene Probe mit Natronlauge nicht mehr die charakteristische Violetfärbung des Dinitrofluoresceins zeigt. Nachdem man den Ueberschuss an Anilin mit Salzsäure entfernt hat, löst man den Rückstand in Soda und salzt den neuen Farbstoff aus. Dieser bildet ein gelbbraunes Pulver, das in Wasser leicht mit gelbrother Farbe löslich ist.

Säuren schlagen aus der Sodalösung gelbe Flocken nieder, welche von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe gelöst werden. Dieser Farbstoff färbt Wolle mit röthlich-gelber Nüance. — Das Einwirkungsproduct von Monoäthylamin auf Fluorescein färbt Wolle orange, jenes mit *p*-Toluidin gelbbraun.

Ausser den besprochenen Reactionen untersuchten wir besonders die Einwirkung von Ammoniak auf andere Nitrofluoresceine wie z. B. auf Nitroderivate des Dichlorfluoresceins, des Tetrachlorfluoresceins und des Nitrofluoresceins, welches man durch Verschmelzen von Resorcin mit Nitrophthalsäure $C_6H_3(COOH)_2$ erhält. Bei

allen diesen Derivaten verläuft die Reaction auf dieselbe Weise, und die entstandenen Farbstoffe zeigen denselben Charakter. Das Nitroderivat des Dichlorfluoresceins färbt Wolle ziegelroth, des Tetrachlorfluoresceins braungelb und des nitrirten Nitrofluoresceins lebhaft gelb.

Die Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, Ammoniak auf Tetranitrofluorescein, das nach den Angaben von Baeyer¹⁾ bereitet wurde, einwirken zu lassen und zwar unter denselben Bedingungen wie beim Dinitrofluorescein, blieben ohne bestimmtes Resultat. Was das Tetranitrofluorescein anbelangt, so habe ich noch eine Thatsache anzugeben. Ueberlässt man 1 Theil Tetranitrofluorescein mit 1 Theil Aetzkali und $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser einige Tage der gewöhnlichen Temperatur, so verwandelt sich dasselbe in einen sehr schönen gelben Farbstoff, welchen ich noch nicht näher untersucht habe, der jedoch äusserst unbeständig gegen das Licht ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 183, 33.