

387. Ernst Täuber und Franz Walder: Ueber
Bismarckbraun.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August.)

Das Bismarckbraun, auch Vesuvium oder Phenylbraun genannt, gehört zu den ältesten der künstlichen organischen Farbstoffe und erfreut sich fortdauernd einer ausgedehnten praktischen Anwendung. Dass trotzdem die Angaben über seine chemische Zusammensetzung noch immer unbestimmt lauten, muss auf den ersten Blick befremden. Wer indessen Gelegenheit hatte, sich näher mit dem Farbstoff zu beschäftigen, wird bald herausgefunden haben, dass die Constitution des Bismarckbrauns sich nicht mit einem einzigen Worte ausdrücken lässt, dass vielmehr wohl alle im Handel vorkommenden oder auch im Laboratorium dargestellten Vesuvine chemisch uneinheitlich sind.

Schon Caro und Griess¹⁾ erkannten diese Thatsache; sie betrachteten das Bismarckbraun als ein Gemenge der salzsauren Salze dreier Basen, deren eine, in grösster Menge darin vorkommende, sie in reinem Zustande isolirten und als Triamidoazobenzol ansahen. Deshalb findet man auch in vielen Lehrbüchern die Angabe, Bismarckbraun sei salzsaures Triamidoazobenzol.

Erst in neuerer Zeit sind Zweifel an der Richtigkeit dieser Angabe laut geworden²⁾, weil die bei der technischen Darstellung des Farbstoffs angewendete Menge Natriumnitrit dafür sprechen soll, dass das Farbstoffmolekül sich aus den Resten von 3 Molekülen *m*-Phenylendiamin, die durch 2 Azogruppen mit einander verbunden sind, zusammensetze. Auch die Bromaufnahmefähigkeit des Farbstoffs³⁾ stimmt mit dieser Anschauung besser überein, als mit der älteren. Man glaubte daher den Hauptbestandtheil des Bismarckbrauns als Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin ansprechen zu sollen, und es musste demnach zweifelhaft erscheinen, ob die von Caro und Griess in reinem Zustande aus dem Farbstoff isolirte Base wirklich Triamidoazobenzol war.

Wir haben daher schon vor längerer Zeit eine Untersuchung über die chemische Zusammensetzung des Vesuvins und über den Bildungsmechanismus desselben begonnen. Da wir die Arbeit bereits einmal für längere Zeit unterbrechen mussten und auch jetzt wieder für einige Zeit an der Fortsetzung derselben verhindert sind, so erlauben wir uns die bisherigen, noch unvollständigen Resultate schon jetzt mitzutheilen.

¹⁾ Z. 1867, 278.

²⁾ G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. II. 193.

³⁾ W. Vaubel, Chem.-Zeit. 18, 1501.

Wir haben in erster Linie die Mengen von Salzsäure und Natriumnitrit festgestellt, die zur vollständigen Umwandlung von *m*-Phenylendiamin in Farbstoff erforderlich sind. Dabei ergab sich Folgendes: Lässt man salpetrigsäures Natrium auf eine Lösung von zweifach salzsaurem *m*-Phenylendiamin einwirken, so findet die Farbstoffbildung stets unter reichlicher Stickstoffentwicklung statt. Diese Stickstoffentwicklung rührt nicht etwa von überschüssig zugesetztem Natriumnitrit her, sondern sie tritt schon dann auf, wenn noch beträchtliche Mengen unveränderten *m*-Phenylendiamins in der Reaktionsmischung vorhanden sind; ja sie scheint der Menge des zugefügten Natriumnitrits direct proportional zu sein; 0.400 g salzsaures *m*-Phenylendiamin lieferten bei vollständiger Umwandlung in Farbstoff, wozu 0.128 g Natriumnitrit nöthig waren, 31.1 ccm Stickstoff; dieselbe Menge salzsauren *m*-Phenylendiamins ergab nach Zusatz von 0.064 g Natriumnitrit 15.3 ccm Stickstoff. Die hier, bei vollständiger Umwandlung des *m*-Phenylendiamins in Farbstoff, entwickelte Menge Stickstoff entspricht 58.2 pCt. oder richtiger, da der frei werdende Stickstoff ja zur Hälfte vom Natriumnitrit geliefert wird, 29.1 pCt. des in dem Phenylendiamin enthaltenen Gesamtstickstoffs. Die verbrauchte Menge Natriumnitrit steht zu der Menge des verarbeiteten salzsauren *m*-Phenylendiamins, wie durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wurde, in dem Verhältniss von 5 zu 6 Molekülen.

Sowohl dieses Mengenverhältniss, wie auch die Quantität des entwickelten Stickstoffs deuten darauf hin, dass hier verschiedene Reactionen neben einander verlaufen. Die Untersuchung des Farbstoffs bestätigte dies.

Verwendet man statt des zweifach salzsauren *m*-Phenylendiamins das einfach salzsaure Salz, so tritt keine Gasentwicklung auf, aber es gelingt auch nicht eine vollständige Umwandlung des *m*-Diamins in Farbstoff herbeizuführen; man hat zuletzt unverändertes Phenylendiamin neben unverändertem Natriumnitrit. Diese Beobachtung zeigte wenigstens, dass eine glatte Bildung von Triamidoazobenzol, wie sie unter den befolgten Bedingungen am ehesten zu erwarten war, auch hier nicht stattfindet.

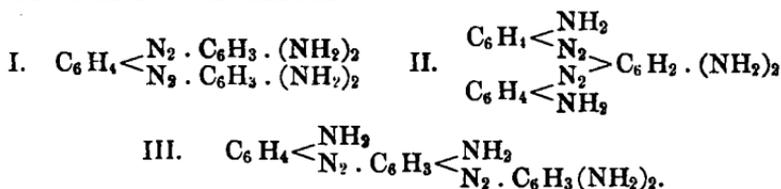
Wir haben nun die Bedingungen aufgesucht, unter denen eine vollständige Umwandlung des Phenylendiamins in Farbstoff ohne Gasentwicklung gelingt, weil unter diesen Bedingungen die Entstehung eines einheitlichen Farbstoffs am wahrscheinlichsten war. Diese vollständige Umwandlung ohne Stickstoffentwicklung findet statt, wenn man auf 3 Mol. *m*-Phenylendiamin 4 Mol. Salzsäure verwendet; die verbrauchte Menge Natriumnitrit entspricht dann ziemlich genau 2 Mol. Diese Mengen stimmen zufällig mit denjenigen überein, welche zur glatten Bildung von Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin erforderlich wären, aber der entstehende Farbstoff ist wiederum nichts weniger

als einheitlich, und es dürfte überhaupt nicht gelingen, ein annähernd einheitliches Product aus *m*-Phenylendiamin, Salzsäure und Natriumnitrit direct zu erhalten.

Um nun das bei der Untersuchung des Vesuvins hauptsächlich in Betracht kommende Triamidoazobenzol kennen zu lernen, stellten wir dasselbe durch rationelle Synthese her, indem wir Monoacetyl-*m*-Phenylendiamin diazotirten, die Diazoverbindung mit *m*-Phenylendiamin combinirten und den dabei erhaltenen acetylirten Farbstoff mit verdünnter Salzsäure verseiften.

Die Untersuchung verschiedener Vesuvine führten wir in der Weise aus, dass wir die kalt mit Ammoniak gefällte Farbbase im Vacuum trockneten und dann mit Benzol sehr andauernd extrahirten.

Wir haben uns zunächst auf die Untersuchung des benzollöslichen Theiles beschränkt, während wir den recht beträchtlichen benzolunlöslichen Rückstand vorläufig unberücksichtigt liessen. In den drei bisher untersuchten Farbstoffen wurde ein krystallisirtes Product aufgefunden, dessen Zusammensetzung derjenigen des Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamins entspricht. Für ein so zusammengesetztes Product aber kommen, unter Berücksichtigung der Bildungsweise, mehrere Formeln in Betracht nämlich:



Die Entscheidung zwischen diesen Formeln steht noch aus. Triamidoazobenzol wurde nur in demjenigen Farbstoffe beobachtet, welchen wir unter Anwendung von 3 Mol. *m*-Phenylendiamin, 4 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Natriumnitrit bereitet hatten, während wir in dem aus zweifach salzsaurem *m*-Phenylendiamin dargestellten Vesuvin, sowie in einer guten Handelsmarke des Bismarckbrauns die Anwesenheit von Triamidoazobenzol nicht mit Sicherheit constatiren konnten. Dennoch ist nach den Eigenschaften des Triamidoazobenzols einerseits und des Disazofarbstoffs andererseits kaum daran zu zweifeln, dass die von Caro und Griess in reinem Zustande isolirte Farbstoffbase wirklich Triamidoazobenzol war.

Wir lassen nun die Beschreibung der von uns in reinem Zustande dargestellten Verbindungen folgen.

Triamidoazobenzol.

Zur Darstellung reinen Triamidoazobenzols wurde zunächst dessen Monacetylderivat bereitet, indem reines Monacetyl-*m*-Phenylendiamin diazotirt und die Diazoverbindung mit *m*-Phenylendiamin com-

binirt wurde. Die Kupplung vollzieht sich am glattesten, wenn man das letztere in Form von Base anwendet. Der Farbstoff wurde ausgesalzen und die daraus dargestellte Rohbase aus Benzol oder aus einem Gemenge von wenig Phenol mit viel Benzol krystallisirt. Sie bildet ziegelrothe, glänzende Blättchen, vom Schmp. 165°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_5O$.

Procente: C 62.45, H 5.58.

Gef. » » 62.75, » 5.83.

Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol, leichter in den siedenden Solventien, in Alkohol und in Phenol.

Die Verseifung führt man am besten mit sehr verdünnter Salzsäure aus. So erwärmten wir die Acetylverbindung 20 Stunden lang mit 2-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade, salzten dann den Farbstoff aus, lösten ihn wieder und fällten die Base mit Ammoniak. Sie fiel harzig aus, nahm aber bald eine krystallinische Beschaffenheit an. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol wurde das Triamidoazobenzol in grossen rothen Krystallen erhalten. Dieselben enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol, das sie schon beim Liegen an der Luft verlieren.

Der Schmelzpunkt sowohl der benzolhaltigen, wie der benzolfreien Substanz liegt bei 143—145°, die benzolhaltige Substanz aber zeigt vorher bereits eine Farbenänderung und geringe Sinterung.

Die Krystallbenzolbestimmung wurde sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei 95° ausgeführt.

Analyse: Ber. für: $(C_{12}H_{13}N_5)_2 + C_6H_6$.

Procente: C_6H_6 14.66.

Gef. » » 15.2, 15.4.

Analyse der bei 95° getrockneten Substanz: Ber für $C_{12}H_{13}N_5$.

Procente: C 63.43, H 5.73.

Gef. » » 63.85, » 6.10.

Analyse der benzolhaltigen Substanz: Ber. für $(C_{12}H_{13}N_5)_2 + C_6H_6$.

Procente: N 26.31.

Gef. » » 26.29.

Das Triamidoazobenzol lässt sich auch aus heissem Wasser krystallisiren; man erhält es dann in Nadeln, die gleichfalls bei circa 144° schmelzen (Caro u. Griess geben den Schmelzpunkt der von ihnen untersuchten Base zu 137° an). Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, ziemlich löslich in heissem Benzol und heissem Wasser, unlöslich in Petroleumäther.

Hr. Dr. A. Fock hatte die Güte, die Verbindung krystallographisch zu untersuchen, und theilt uns darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.1804 : 1 : 1.7966$$

$$\beta = 84^{\circ} 52'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$,
 $c = \{001\} OP$ und $q = \{011\} P \infty$.

Die glänzenden Krystalle sind dick tafelförmig nach dem Pina-
 köid $a \{100\}$ und bis zu $2\frac{1}{2}$ mm lang bzw. breit und 1 mm dick.
 Von den Randformen herrschen $m = \{110\}$ und $c = \{001\}$ vor, wäh-
 rend $q = \{011\}$ nur untergeordnet auftritt oder ganz fehlt. Die
 Flächen $\{001\}$ sind aber so unvollkommen ausgebildet, dass sie an
 keinem Individuum gemessen werden konnten, und dieser Umstand
 ist wohl auf das lose, inhomogene Gefüge der Krystalle zurückzu-
 führen. Die übrigen Flächen spiegelten zwar gut, gaben aber stets
 mehrfache Bilder, und dementsprechend können die Messungsergebnisse
 möglicherweise mit einem grösseren Fehler behaftet sein.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) = 80^{\circ} 46'$		—
$a : q = (100) : (011) = 87^{\circ} 30'$		—
$m : q = (110) : (011) = 46^{\circ} 7'$		—
$m : q = (110) : (011) = 51^{\circ} 30'$		$50^{\circ} 27'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Disazofarbstoff aus Bismarckbraun.

Vesuvibase aus technischem Farbstoff wurde im Soxhlet'schen
 Extractionsapparate bis zur Erschöpfung mit Benzol extrahirt. Der
 Inhalt der Hülse wurde, da er namentlich im Anfang harzig zusammen-
 ballte, täglich an der Luft getrocknet und von Neuem zerkleinert.
 Die Extraction währte mehrere Wochen. Wenn die Benzollösung so
 concentrirt war, dass sie beim mehrstündigen Stehen in der Kälte
 Kryställchen absetzte, so wurde sie verarbeitet und neues Benzol für
 die Extraction verwendet.

Es wurden so aus 15 g Vesuvibase schliesslich 10 g des gereinigten,
 krystallinischen Productes erhalten. Durch Umkrystallisiren bis zum
 constanten Schmelzpunkt verringerte sich seine Menge allerdings noch
 sehr beträchtlich. Die reine Substanz schmolz bei 118° unter Gas-
 entwicklung; nachdem sie aber nur einmal aus einem Gemenge von
 Phenol und Benzol umkrystallisirt war, besass sie den constanten
 Schmelzpunkt 136° . Wir schlossen aus dieser Beobachtung, dass die
 bei 136° schmelzende Base Krystallphenol enthalte und erlangten

darüber Gewissheit, als wir die Verbindung in verdünnter Säure lösten, die Lösung zur Entfernung etwa vorhandenen Phenols öfter mit Aether extrahirten, dann mit Ammoniak übersättigten und die ausgefallene Base nach dem Trocknen aus Benzol krystallisirten. Wir erhielten dabei wieder die bei 118° schmelzende Substanz. Letztere erwies sich als benzolhaltig. Eine Bestimmung des Benzolgehaltes durch Erwärmen der Substanz auf 95° bis zur Gewichtskonstanz ergab Zahlen, welche die Formel $(C_{18}H_{18}N_8)_3 + (C_6H_6)_2$ wahrscheinlich machten. Wir würden indessen diesem Resultat keine Bedeutung beilegen, da die Substanz in der Wärme eine geringe Zersetzung zu erleiden scheint (sie färbt sich stark dunkel und sintert ein wenig zusammen), wenn nicht die vollständigen Analysen von Substanzproben verschiedener Darstellung Zahlen ergeben hätten, die sowohl untereinander, wie auch mit den berechneten scharf übereinstimmen.

Analysen: Ber. für $(C_{18}H_{18}N_8)_3 + (C_6H_6)_2$.

Procente: C 66.33, H 5.53, N 28.14.

die im Vacuum getrocknete Substanz ergab » » 66.32, » 5.75, » 27.94.

die an der Luft getrocknete Substanz ergab » » 66.26, » 5.77.

Die aus Phenol krystallisirte Substanz vom Schmp. 136° ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6O$ stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6O$.

Procente: C 65.45, H 5.45 N 25.45.

Gef. » » 65.99, » 5.63, » 25.31, 25.26.

Diese Analysenergebnisse lassen, in Verbindung mit der Entstehungsweise der Substanz aus *m*-Phenylendiamin und salpetriger Säure, wohl kaum eine andere Deutung zu, als dass hier ein Disazofarbstoff vorliegt, welcher die Reste von 3 Molekülen *m*-Phenylendiamin enthält.

Die Farbstoffbase ist in Wasser fast unlöslich und lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren. Hieraus namentlich scheint uns ihre Verschiedenheit von der von Caro und Griess untersuchten Substanz, die eben höchstwahrscheinlich Triamidoazobenzol war, hervorzugehen. Aus Benzol krystallisirt bildet sie gelbbraune Blättchen, aus Phenol undeutliche, rothbraune Kryställchen. In Petroläther ist die Verbindung unlöslich.

Die gleiche Farbstoffbase gewannen wir aus einem Farbstoff, den wir aus zweifach salzsaurem *m*-Phenylendiamin im Laboratorium dargestellt hatten. Wir haben hier, wie im ersten Falle, kein Triamidoazobenzol in dem Benzolextract aufgefunden; dagegen fanden wir nicht unbeträchtliche Quantitäten von Triamidoazobenzol in einem Farbstoff, den wir aus 3 Mol. *m*-Phenylendiamin, 4 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Natriumnitrit bereitet hatten, wiewohl hier das Triamidoazobenzol am wenigsten zu erwarten war. Die Trennung des Triamido-

azobenzols von dem Disazofarbstoff geschah hier mechanisch durch Auslesen der grossen, dunkelrothen Krystalle des ersteren.

Wir beabsichtigen noch verschiedene andre Vesuvine des Handels, wie auch eigener Darstellung bezüglich ihrer Zusammensetzung zu untersuchen, ferner sind wir bemüht, die Constitution des Disazofarbstoffs genauer festzustellen, was wohl am ehesten durch eine rationelle Synthese erreicht werden dürfte, und in letzter Linie werden wir versuchen, auch einen Einblick in den unlöslichen Bestandtheil der Vesuvinrohbase zu gewinnen.

388. Amé Pictet und P. Genequand: Ueber die Jodmethylate des Nicotins.

(Eingegangen am 13. August.)

Seit den Arbeiten von v. Planta und Kékulé¹⁾ und von Stahlschmidt²⁾, die 1853 und 1854 Jodäthyl und Jodmethyl auf Nicotin einwirken liessen, sind die quaternären Verbindungen dieser Base Gegenstand keiner Untersuchung gewesen. Beim Zusammenbringen des Nicotins mit einem Ueberschuss der betreffenden Alkyljodide hatten die genannten Forscher Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$ resp. $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$ erhalten, die sie nur sehr kurz beschreiben, von denen sie aber angeben, dass sie mit Kalilauge keine flüchtige Base abspalten, während sie von Silberoxyd unter Bildung eines stark alkalischen, in Wasser sehr leicht löslichen Körpers zersetzt werden.

Aus diesen Versuchen schien hervorzugehen, dass das Nicotin eine bitertiäre Base sei, doch war der Beweis dafür nicht absolut einwandfrei; denn, wären im Nicotin das eine Stickstoffatom tertiär und das andere secundär gebunden, so müsste durch Anlagerung von 2 Mol. Jodmethyl eine Verbindung entstehen, nämlich das Jodhydrat des Methylnicotinjodmethylats, $C_{10}H_{13}(N \cdot CH_3J)(NCH_3 \cdot HJ)$, welche ebenfalls nicht im Stande wäre, durch Alkalien eine flüchtige Base zu liefern, und erst durch Silberoxyd in ein Ammoniumhydroxyd übergeführt werden könnte.

In der That ist bekanntlich in jüngerer Zeit die Existenz einer Imidgruppe im Nicotinmolekül von Etard³⁾ behauptet worden, da derselbe durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Benzoylchlorid auf das Alkaloïd ein Acetyl- und ein Benzoyl-Derivat erhalten konnte.

1) Ann. Chem. Pharm. 87, 2.

2) ebenda 90, 222.

3) Compt. rend. 117, 170, 278.