

Schmp. 155⁰, die in ihrem Habitus dem Monochlor- und Chlordibrom-Diketon völlig gleichen. Auch das chemische Verhalten (gegen Eisenchlorid, Alkali, Ammoniak, Jodkalium etc.) ist dem des Monochlorderivates vollkommen analog.

0.2355 g Sbst.: 0.3952 g AgBr. — 0.2328 g Sbst.: 0.1550 g CO₂, 0.0196 g H₂O. — 0.2609 g Sbst.: 0.1715 g CO₂, 0.0200 g H₂O.

C₅H₃O₂Br₃. Ber. C 17.91, H 0.89, Br 71.64.
Gef. » 18.17, 17.93, » 0.94, 0.85, » 71.42.

Hrn. Dr. Siegfried Haeckel spreche ich für die mir bei einem Theil der Versuche geleistete Unterstützung meinen besten Dank aus.

538. H. Decker und B. Solonina: Zur Kenntniss der Nitrosophenolfarbstoffe.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Allgemeines.

Die Farbstoffbildung der Phenole mit salpetriger Säure ist längst unter dem Namen der Liebermann'schen Reaction¹⁾ bekannt, doch sind die einfachsten Nitrosophenolfarbstoffe bis heute nicht mit Sicherheit in reinem Zustande isolirt und in ihrer Constitution bestimmt worden. Im Folgenden sind Versuche in der Thymolreihe beschrieben, die im Wesentlichen eine Bestätigung bringen der von Baeyer und Caro²⁾ angedeuteten und von Nietzki³⁾ auf Grund der von ihm entdeckten Bildung von Oxazinfarbstoffen aus Resorcinderivaten ausgesprochenen Vermuthung, die Nitrosopharbstoffe seien die einfachsten Indophenole (nach Möhlau's Nomenclatur) oder Chinonphenolimide.

Bei der Untersuchung einer von Kehrmanu und Messinger⁴⁾ aus Thymoläthyläther und rother Salpetersäure dargestellten Verbindung waren Kehrmanu und Solonina⁴⁾ zu verschiedenen Derivaten gelangt, in welchen sie Azoxoniumverbindungen vermutheten, als der Erstere, an der Fortsetzung der Arbeit verhindert, uns in freundlicher Weise dies Gebiet überliess.

Die erwähnte Verbindung erwies sich als ein eigenthümliches tertiäres Oxoniumnitrat eines Indophenoloxyddiäthyläthers, das man salpetersaures Thymochinoniumäthylnitrat-thymoläthylätherimidoxyd be-

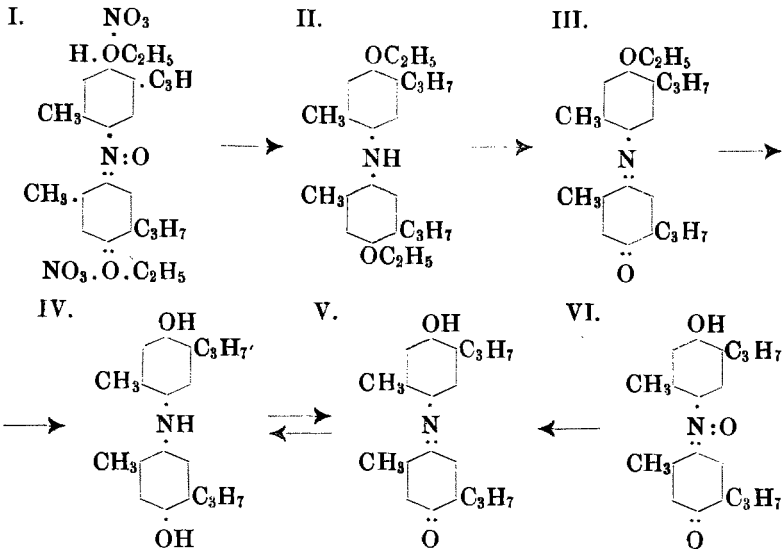
¹⁾ Diese Berichte (Lex) 3, 457 [1870]; 7, 247, 287, 806, 1098 [1874].

²⁾ Diese Berichte 7, 963 [1874].

³⁾ Nietzki, Handbuch, 4. Aufl., S. 211.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 1626 [1901].

nennen kann, da dessen Zusammensetzung und Eigenschaften auf Formel I stimmen.



Die unter Abgabe von 2 Mol. Salpetersäure aus I entstehende Base reducirt sich unter Verbrauch von 4 Atomen Wasserstoff zu einem farblosen Diphenylaminderivat, dem Dithymolylamindiäthyläther¹⁾ (II). Dieses oxydirt sich mit auffallender Leichtigkeit unter Abspaltung der Alkoholgruppe zum rothen chinoiden Thymochinonthymolimidäthyläther (III), welcher durch Jodwasserstoff unter Aethylung auch der zweiten Aethylgruppe zum Dithymolyamin¹⁾ (IV) reducirt wird. Letzteres (IV) ist der Leukokörper des rothen chinoiden Thymochinonthymolimids (V), dessen prachtvoll blaues Alkalisalz den Nitrosofarbstoff des Thymols darstellt, und das durchaus identisch mit dem nach Liebermann's Vorschrift bereiteten Farbstoff ist, wenn man Sorge trägt, Letzteren durch Reduction und Oxydation zu reinigen. Hierbei wird, allem Anschein nach, ein dem rohen Nitrosofarbstoff beigemengtes Oxyd (VI) in (V) übergeführt und dieses nun krystallinisch erhalten.

Es ist danach kaum mehr daran zu zweifeln, dass die Nitrosophenolfarbstoffe Indophenole²⁾ sind, die mit einem zugleich entstehenden sauerstoffreicheren Indophenoloxyd (Formel VI) in wechselnden Mengen gemischt sind. Ersteres verhält sich zum zweiten (also z. B. V : VI) wie Nietzki's Resorufin zum Resazurin, die ja eben aus dem nach der Liebermann'schen Reaction gebildeten Dioxyindophenol und

¹⁾ Ich nenne das Radical $\overset{1}{\text{C}_6\text{H}_3}(\overset{2}{\text{CH}_3})(\overset{5}{\text{C}_3\text{H}_7})(\overset{4}{\text{OH}}) \gg p\text{-Thymolyl}$.

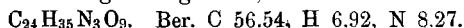
²⁾ Diese Berichte 16, 2843 [1883]; 18, 2912 [1885].

dessen Oxyd secundär entstanden sind. Das farblose Reductionsproduct der Nitrosfarbstoffe ist aber nichts anderes als ein Derivat des *p*-Dioxydiphenylamins, das durch Luft sofort wieder in den Farbstoff übergeführt wird.

Experimenteller Theil.

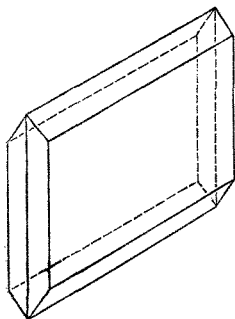
Thymoläthyläther wurde bereitet, indem zu 50 g Thymol und 8 g Natrium, in 100 g Alkohol gelöst, allmählich 55 g Jodäthyl hinzugegeben wurden, dann bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht und die von Thymol und Jodnatrium befreite Flüssigkeit bei 224—228° überdestillirt wurde.

Zur Darstellung des Kehrman'schen Körpers werden 6 g Thymoläthyläther in 24 g Eisessig gelöst und unter sorgfältiger Eiskühlung 5 g rothe Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.47, in 25 g Eisessig gelöst, in ganz kleinen Portionen unter Einhaltung von Pausen von 10—15 Minuten eingetragen. Die ersten Tropfen erzeugen eine hellgrüne, wieder verschwindende Färbung, die bei weiterem Zusatz bestehen bleibt und sich allmählich bis zur dunkelblauen Färbung der Lösung vertieft. Die unter Eiskühlung stehende Mischung setzt nach 3—4 Stunden prächtige dunkelblaue Krystalle mit Kupferschimmer in einer Ausbeute von 35 pCt. der Theorie ab. Der blaue Körper wird mit gut gekühltem Eisessig und Aether gewaschen, abgesogen und im Exsiccator getrocknet. Er ist sehr zersetzlich und zerfließt allmählich an der Luft, langsamer im Exsiccator, zu einem rothen Magma. Zur Analyse wurden möglichst reine Präparate vom constanten Schmp. 62—63° genommen, die jedoch nicht auf ein ganz constantes Gewicht gebracht werden konnten. Es wurden 4 Verbrennungen und 11 Stickstoffbestimmungen ausgeführt, deren Mittel zu Formel I stimmt.



Gef. » 56.94, » 7.17, » 8.86.

Hr. Jerschoff hatte die Güte, einige in dieser Arbeit beschriebene Verbindungen der krystallographischen Untersuchung zu unterziehen, wofür wir demselben auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

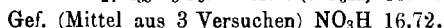
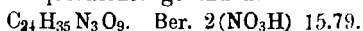


Ueber das Oxoniumsalz theilt er uns Folgendes mit:

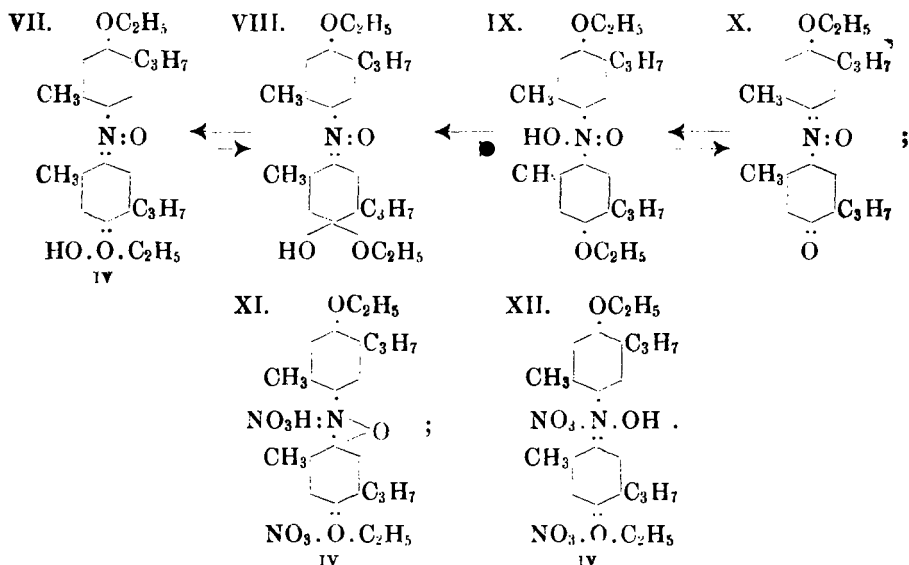
Sehr dünne, undurchsichtige, gelb-glänzende Blättchen. System: rhombisch; Combination eines gut entwickelten Pinacoïds mit einem Prisma und einem Brachidoma, die immer geringe Entwicklung besitzen und von denen das Letztere manchmal nur auf einer Seite auftritt.

$$a : b : c = 0.32331 : 1 : 1.11780.$$

Das Oxoniumsalz ist mit blauer Farbe in Wasser ein wenig löslich, zersetzt sich aber darin unter Ausscheidung eines rothen Körpers sehr bald. Alkalien rufen in der blauen Lösung einen Farbumschlag nach hellgelb hervor, das aber ebenso schnell wie die blaue Farbe in roth übergeht, während Säuren die blaue Färbung regenerieren, so lange nicht alles in den rothen Körper übergegangen ist. Dieses Verhalten erlaubt es, die Menge titrirter Natronlauge zu bestimmen, die zum Verschwinden der blauen Färbung nothwendig ist, indem man sie im Ueberschuss zusetzt, mit Säure bis zur Blaufärbung zurücktitrirt und dadurch die Anzahl der Säureäquivalente, die in dem Salz enthalten sind, bestimmt. So wurden auf ein Molekül der Verbindung 2 Salpetersäureäquivalente gefunden.



Diese Farbenreactionen finden ihre Erklärung, wenn man annimmt, dass das dem blauen Salz entsprechende Oxoniumhydroxyd VII, das blau gefärbt sein müsste, in das Chinol VIII oder das farblose Diphenylhydroxylaminoxid IX sich umlagert, deren Uebergang zum chinoiden rothen Oxyd X (oder durch weitere Reduction aus diesem in den Indophenoläther III) verständlich und der unten beschriebenen Oxydation $\text{II} \rightarrow \text{XIV} \rightarrow \text{III}$ analog ist.



Die Zersetzung des Salzes unter Bildung der rothen Indophenol-derivate X oder III findet augenblicklich beim Lösen in Chloroform statt, indem die zuerst blaue Farbe in roth umschlägt; etwas lang-

samer bewirken Kohlenwasserstoffe und Alkohole diese Umwandlung, Eisessig erst nach einigen Stunden, aber auch hier sofort beim Anwärmen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der abfiltrirte, rothe Farbstoff die Liebermann'sche Reaction, es findet also Verseifung zu V statt.

Unter XI und XII sind noch zwei Formeln für das blaue Oxoniumsalz, die seinen Eigenschaften und Bildung, wenn auch weniger gut als I gerecht werden, angeführt. Sie weichen von I nur in der Art der Bindung des Oxydsauerstoffs und des zweiten Salpetersäuremoleküls ab. XI ist der Azoxyformel des Resazurins von Nietzki nachgebildet, während die zweite sich von einem Hydroxylaminsalz ableiten würde. In allen Fällen ist man aber genöthigt, die höchst interessante parachinoide, tertiäre Oxoniumsalz-Gruppierung : $\overset{\text{IV}}{\text{O}} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{ONO}_2 \end{cases}$ anzunehmen, die sich der orthochinoiden Azoxonium- und Carboxoniumsalz-Gruppierung nahe anschliesst, wohl aber der erste Fall ist, wo man ein Alphyl (Aethyl) am Oxonium tertiär gebunden annehmen wird.

Die blauen Lösungen des Oxoniumsalzes werden durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und Salzsäure unter Bildung des unten beschriebenen Dithymolylamindiäthyläthers entfärbt (I—II). Das letztgenannte Reductionsmittel wurde in der Kälte titrimetrisch angewandt, um über den Verlauf der Reaction Aufklärung zu gewinnen, wobei sich herausstellte, dass der Process nach der Gleichung:



geht.

Ber. nach obiger Gleichung. H 0.785. Gef. H 0.801 (Mittel aus 3 Versuchen).

Es sind also zur Ueberführung des Oxoniumsalzes in den Leukokörper, ausser den 2 Wasserstoffatomen zur Aufhebung der chinoiden Bindung, noch 2 zur Reduction des äusserst locker gebundenen Oxydsauerstoffes nothwendig gewesen. Diese Auffassung, die mit den beim Resazurin gemachten Erfahrungen¹⁾ in Uebereinstimmung ist, findet in der Formel I ihre Erklärung.

Die Aethoxylbestimmungen nach Zeisel und Herzig zeigten, dass eine Aethoxylgruppe normal abgespalten wird, während die zweite nur unter den Bedingungen, die für am Stickstoff haftende Methylgruppen innegehalten werden, abgetrennt werden kann.

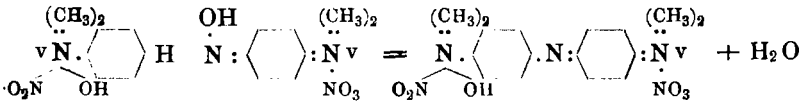
Ber. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 8.93. Gef. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ nach Zeisel 8,6, 10,0, 7,9.

Ber. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 17.86. Gef. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ nach Herzig 22,09.

¹⁾ Nietzki, diese Berichte 24, 3366 [1891]; Handbuch, 4. Aufl., S. 206..

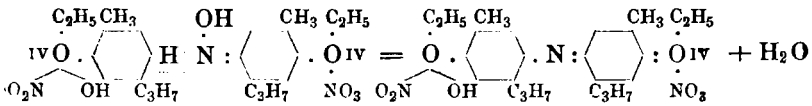
Die Reduction lässt aber keinen Zweifel, dass beide Aethyle als Aethoxye in der Verbindung enthalten sind; wir haben es demnach hier offenbar mit einem Falle zu thun, wo die Herzig-Meyer'sche Diagnose der Aethylgruppen versagt¹⁾.

Die Bildung unseres blauen Oxoniumsalzes ist leicht zu verstehen, wenn man annimmt, dass der Phenoläther genau wie Diäthylanilin Ammoniumsalze (a), aber auch Oxoniumsalze (d) bildet, die sich mit salpetriger Säure zu chinoiden Isonitrosoverbindungen (b und e) umsetzen und als solche auf ein zweites Molekül der tertiären (a) Ammoniumsalze oder secundären (d) Oxoniumsalze einwirken unter Bildung von Indaminsalzen (c) im ersten Falle und Indophenolsalzen (f) im zweiten.



a) Dimethylanilinnitrat + b) Nitrosodimethylanilinnitrat

= c) Dinitrat (?) von Binschedler's Grün



d) Thymoläthernitrat + e) Nitrosothymoläthernitrat

= f) Methylnitratthymochinoniumthymolimidnitrat,

Auf die Bildung des Oxyds (I) ist hier keine Rücksicht genommen, dasselbe entsteht entweder durch nachfolgende Oxydation (von f) oder indem statt der Isonitroso- die Isonitro-Gruppe in Reaction tritt. Die analoge Bildung von Resorufin und Resazurin aus Resorcinäther durch rothe Salpetersäure in ätherischer Lösung, wobei die Reaction zur Schliessung des Oxazinringes offenbar ebenso verlaufen muss, sei hier angeführt.

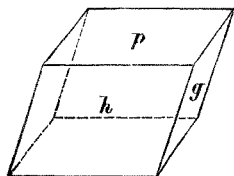
Di-*p*-dithymolylamindiäthyläther (Formel II). Das Chlorhydrat dieser Base wird dargestellt, indem man das frisch bereitete blaue Oxoniumnitrat in Eisessig löst und salzsaure Zinnchlorürlösung allmählich bis zur Entfärbung einträgt (alles auf 0° abgekühlt), worauf man ein erhebliches Volumen 10-procentiger Salzsäure hinzufügt und etwa 2 Tage der Krystallisation überlässt. Die meist gelb gefärbten, zinnhaltigen Krystalle werden durch Lösen in warmem Eisessig und Ausfällen mit 10-procentiger Salzsäure als weisse Nadeln rein erhalten. Es wurden 2 Verbrennungen, 2 Stickstoffbestimmungen und 2 Chlorbestimmungen gemacht, deren Mittel hier folgt:

¹⁾ Was durch Wanderung derselben vom Sauerstoff zum Stickstoff bedingt sein wird.

$C_{24}H_{36}NO_2Cl$. Ber. C 70.98, H 8.94, N 3.46, Cl 8.74.
Gef. » 71.13, » 9.07, » 3.87, » 8.73.

Die Aethoxylbestimmung nach Zeisel ist wegen des Chlorgehalts der Substanz nicht bequem auszuführen. Die erhaltene Zahl stand zwischen 1 und 2 Molekülen Aethoxyl.

Das Hydrochlorid oxydirt sich allmählich unter Röthung an der Luft. In den gewöhnlichen kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich. Wasser zersetzt es sofort unter Salzsäureabgabe zur unlöslichen, freien Base, dem Dithymolylaminäthyläther, (II) der aus Alkohol in schönen, farblosen Krystallen zu erhalten ist. Hr. Jerschoff theilt uns über denselben Folgendes mit: System triklin, eine Combination dreier Pinacoïde darstellend.



Axenwinkel: $\alpha = 91^\circ 41'$
 $\beta = 96^\circ 24'$
 $\gamma = 88^\circ 22'$

Die Verbindung schmilzt bei $70-71^\circ$ und destillirt theilweise unzersetzt. In Säuren löst sie sich, und diese Lösungen oxydiren sich viel leichter als die der freien Base. Alkalilaugen sind ohne Wirkung, was beweist, dass die beiden Aethylgruppen am Sauerstoff stehen. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt intensive Indophenolreaction auf.

$C_{24}H_{35}NO_2$. Ber. C 77.97, H 9.54, N 3.80.
Gef. » 78.06, 77.58, » 9.46, 9.29, » 4.29, 4.12.

Thymochinonthymolimidäthyläther (Formel III). Man löst das Hydrochlorid oder den freien Dithymolylaminäthyläther in Alkohol und fügt in der Kälte einen geringen Ueberschuss von salzsäurehaltiger, alkoholischer Ferrichloridlösung zu, wobei sofort ein dunkelrother Farbstoff entsteht, verdünnt mit einer grossen Menge Wasser und lässt ein paar Tage stehen, um den Niederschlag in krystallinische Form überzuführen. Die abgesogene dunkelrothe Masse wird aus Alkohol wiederholt krystallisirt, bis sie den constanten Schmp. $96-97^\circ$ zeigt.

$C_{22}H_{29}NO_2$. Ber. C 78.01, H 8.64, N 4.14.
Gef. » 78.08, 78.01, » 8.81, 8.64, » 4.67.

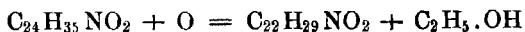
Bestimmung der Aethoxylgruppen nach Zeisel:
Ber. auf 1 Molekül OC_2H_5 13.3. Gef. OC_2H_5 11.43.

Weiteres Erwärmen mit JNH_4 und JH gab kein Jodäthyl mehr.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in
Benzollösung:

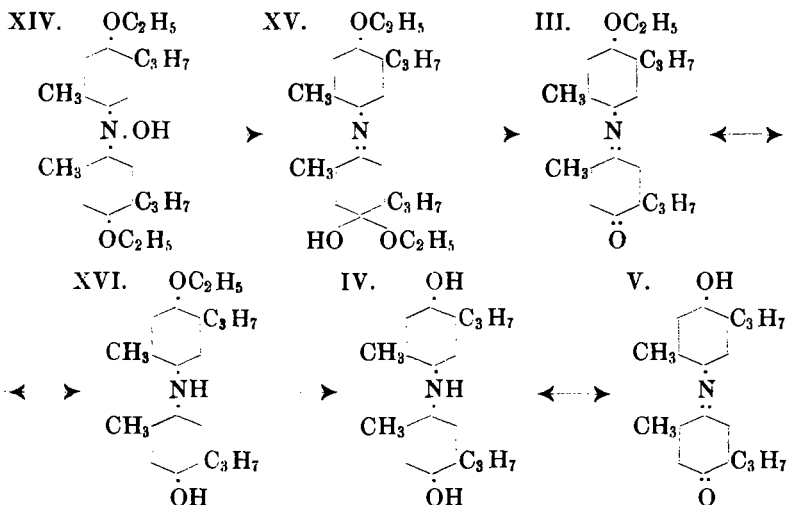
$C_{22}H_{29}NO_2$. Ber. M 339. Gef. M 327, 312.

Die Bildung dieses Indophenoläthers findet also nach der Gleichung:



statt. Der sich bildende Alkohol wurde durch die Jodoformreaction nachgewiesen.

Es ist anzunehmen, dass zuerst das Wasserstoffatom der Imidgruppe oxydirt (II \rightarrow XIV) wird und das so entstandene Diphenylhydroxylaminderivat (XIV) sich in ein Phenylimidochinol (XV) umlagert, dessen Uebergang zum Chinon (III) durchaus verständlich ist.



In dieser Weise findet die leichte Oxydirbarkeit der Amine in *p*-Stellung allgemein ihre Erklärung nach Bamberger's Arbeiten¹⁾; die leichte Oxydirbarkeit der Aethoxylgruppe findet speciell ihr Analogon in der Beweglichkeit der in Stellung 2 befindlichen Gruppen in den Phenazonium- und Azoxonium-Verbindungen, falls man hier wie dort ein intermediäres Diphenylhydroxylaminderivat annimmt.

In Wasser ist der Indophenoläther nicht löslich, er scheint aber in geringer Menge mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform lösen ihn mit Leichtigkeit zu einer intensiv violettrothen Flüssigkeit. Alkalien sind ohne Einwirkung.

Die alkoholische Lösung wird leicht mit Zinnchlorür und Salzsäure, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure entfärbt. Ebenso wirkt Zink und Natronlauge; filtrirt man die farblose, alkoholische Lösung vom Zink ab, so bringt Wasser in derselben keinen Niederschlag mehr hervor, da der Leukokörper, der Dithymolylaminmonoäthyläther, als Phenol alkalilöslich ist (XVI); an der Luft tritt aber sofort Oxydation unter Bildung des unlöslichen Farbstoffs (III) ein. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt er die Indophenolreaction (III—V).

¹⁾ Siehe dieses Heft, S. 3068: H. Decker, Ueber einige Ammoniumverbindungen.

50-procentige Schwefelsäure löst den Indophenoläther beim Anwärmen mit rother Farbe, die bald in gelb übergeht. Destillirt man nun mit Wasserdämpfen, so gehen reichliche Mengen von Thymochinon (Schmp. 44.5°) über. Aus dem abgekühlten Destillationsrückstande scheidet sich ein farbloses, krystallinisches Sulfat aus. Es hat hier die typische Spaltung des Indophenols in Chinon und Amidophenol resp. dessen Aethyläther stattgefunden.

Kocht man den Indophenoläther mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so findet zuerst Reduction zum Leukokörper (XVI) statt, der als Diphenylaminderivat der besagten Indophenolspaltung entgeht und durch die Säure zu dem Dithymolylamin (IV) unter quantitativer Abspaltung von Jodäthyl verseift wird. Die freie Base ist als *p*-Dioxydiphenylaminderivat äusserst leicht oxydirbar, dagegen lässt sich das Hydrojodid, das in farblosen, weissen Krystallen sich ausscheidet, analysiren.

$C_{20}H_{28}NO_2J$. Ber. N 3.18. Gef. N 3.42.

In Wasser ist das Salz unlöslich, leicht in Alkohol und Eisessig. In Alkalien ist die Base farblos löslich, wird aber sofort durch die Luft zu den in concentrirten Laugen unlöslichen, prachtvoll dunkelblauen Alkalisalzen (mit Kupferschimmer) des Thymochinon-thymolimid (V) oxydirt. In reinem Wasser lösen sie sich mit blauer Farbe, und schon Kohlensäure fällt daraus die freie Base (V), die man auch durch Oxydation des Dithymolylamins (IV) in saurer oder neutraler Lösung erhält. Sie ist in Wasser nicht, in den kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln aber leicht löslich mit violetter Farbe. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine dunkelblaue Lösung, aus der sie schon beim mässigen Verdünnen (hierbei muss gekühlt werden, da sonst Chinonspaltung eintritt) unverändert als rother Niederschlag ausfällt. Es beruht dies jedenfalls auf der Bildung eines blauen chinoïden Salzes ¹⁾. Das Thymochinonthymolimid lässt sich leicht zum Leukokörper reduciren (V → IV) und ist mit dem Liebermann'schen Thymolfarbstoff identisch, wenn man Letzteren durch Regeneration aus der Leukoverbindung gereinigt hat. Darüber werden wir demnächst berichten.

Genf, August 1902. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Dieses Salz, sowie die Base und ihr Alkalisalz sind die Verbindungen, welche den Farbenveränderungen, die sämmtliche, hier beschriebene Körper bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zeigen, und mithin auch der Liebermann'schen Farbenreaction zu Grunde liegen.