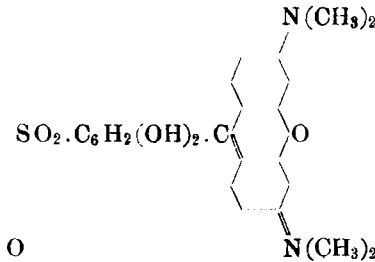


und den Cumaronalkohol in 4-Cumaronaldehyd und hauptsächlich 4-Methylcumaron übergeführt habe, welche beide einen höheren Kohlenstoffgehalt und zum Theil auch höheren Wasserstoffgehalt besitzen. Die Mengen der erhaltenen Substanzen reichten leider zu weiteren Analysen nicht aus.

33. C. Liebermann und A. Glawe: Ueber die Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann)

Am Schluss seiner Abhandlung über die Protocatechualdehydfarbstoffe¹⁾ theilte der Eine von uns mit, dass die Dioxytetramethylrosaminsulfosäure,



beim einfachen Kochen mit Alkalilauge eine anfangs ölige Base abscheidet, welche auffallender Weise schwefelfrei ist, und deren Natur näher aufzuklären vorbehalten wurde. Wie das Folgende zeigt, hat sich jetzt ergeben, dass hier nicht etwa eine einfache Abspaltung der Sulfurylgruppe, sondern eine recht interessante Spaltung des Gesamtmoleküls vorliegt.

Diese Spaltung vollzieht sich ungemein leicht. Gewöhnlich wurde so verfahren, dass 2 g der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure in 150 ccm siedenden Wassers aufgeschlämmt, allmählich mit 20 ccm analytischer Kalilauge (3 : 5) versetzt, und dann 1—2 Stdn. im kochenden Wasserbade gehalten wurden. Der Gesamttalkaligehalt der Flüssigkeit beträgt hier nur ca. 5 pCt., aber schon gleich anfangs fällt anscheinend dieselbe Base milchig aus. Um dies näher zu prüfen, wurde die Dioxytetramethylrosaminsulfosäure in der zu ihrer Lösung erforderlichen, ca. 750-fachen Menge siedenden Wassers gelöst und nur

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte 36, 2929 [1903].

soviel Kali zugesetzt, dass die Lösung etwa 0.25 pCt. freies Alkali enthielt. Beim Erkalten wurde dann auch hier noch dieselbe schwefelfreie Substanz bezw. Substanzen wie im vorhergehenden Versuch erhalten.

Das beim Abkühlen der Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrte ölige Product wird nach dem ersteren Verfahren in einer Ausbeute von etwa 60 pCt. des Ausgangsmaterials erhalten, und besteht aus zwei Verbindungen, welche durch Eisessig getrennt werden können. Das Hauptproduct fällt aus der Lösung in wenig Eisessig durch allmählichen Zusatz von Wasser aus; es bildet feine Nadeln vom Schmp. 240°. Die essigsäure Mutterlauge, mit Alkali schwach alkalisch gemacht, scheidet die zweite Substanz zuerst als Oel ab, das dann zu Nadelchen vom Schmp. 113° erstarrt.

Die Analyse beider Substanzen gab alsbald einen Fingerzeig für den gewünschten Aufschluss. Die Substanz vom Schmp. 240° lieferte:

0.1954 g Sbst.: 0.5187 g CO₂, 0.1074 g H₂O. — 0.1717 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.2092 g Sbst.: 17.4 ccm N (760 mm, 19°).

C₁₇H₁₈N₂O₂. Ber. C 72.30, H 6.38, N 9.90.
Gef. » 72.44, 72.10, » 6.10, 6.57, » 9.60.

Die Substanz vom Schmp. 113° ergab:

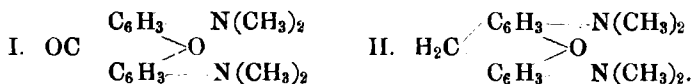
0.1997 g Sbst.: 0.5500 g CO₂, 0.1281 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 763 mm).

C₁₇H₂₀N₂O. Ber. C 76.10, H 7.40, N 10.45.
Gef. » 75.11, » 7.13, » 10.22.

Die letztere Substanz oxydirt sich sehr leicht unter Rothfärbung, weshalb die Analysenzahlen nicht ganz scharf erhalten wurden.

Die starke Fluorescenz der alkoholischen Lösung beider Substanzen, namentlich der bei 240° schmelzenden, deutete darauf hin, dass hier wohl Xanthon- (bezw. Xanthen-)Verbindungen vorliegen dürften.

Die Formel C₁₇H₁₈N₂O₂ der ersteren Verbindung entspricht einem Tetramethyldiamidoxanthon (I); desgleichen entspricht die Formel C₁₇H₂₀N₂O derjenigen des zugehörigen Tetramethyldiamidoxanthens (II):



Die diesen beiden Formeln entsprechenden Verbindungen sind aber schon aus Biehringer's¹⁾ Arbeit über die Pyroningruppe bekannt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 54, 230 ff. [1896].

der sie auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylamidophenol erhalten hat, und mussten nun mit unseren Reactionsproducten verglichen werden.

Dabei ergab sich eine vollständige Uebereinstimmung der bei 240° schmelzenden Xanthonverbindung mit den Angaben Biehringer's, und eine sehr annähernde für die Verbindung vom Schmp. 113°. Nur konnte deren Schmelzpunkt nie auf 116° gebracht werden, wie ihn Biehringer angiebt. In Folge dessen wurde die Biehringer'sche Arbeit nachgearbeitet. Hierbei stellte es sich heraus, dass diese Verbindungen nach Biehringer, wie er es z. Th. auch selbst hervorhebt, doch recht schwer in reinem Zustande zu erhalten sind. Auch Biehringer's »Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd«¹⁾ (Schmp. 116°) konnten wir im Schmelzpunkt nicht über 112° bringen, wobei der Letztere noch dazu recht unscharf blieb. Doch sind unsere und Biehringer's Verbindung beim Vergleich so ähnlich, dass wir sie für identisch halten. Nur färbte sich die Biehringer'sche Base noch viel leichter und tiefer roth als die unsere, was vielleicht von kleinen Verunreinigungen der nach Biehringer erhaltenen Verbindung herrührt.

Einen weiteren Beweis für die Identität unserer und der Biehringer'schen Verbindungen konnten wir durch die Darstellung der Platinsalze führen.

Das Platinsalz des Tetramethyldiamidoxanthons, aus wässrig-salzsaurer Lösung gefällt, hat nach Biehringer die anomale Formel $(C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dieselbe Zusammensetzung zeigte auch das aus unserer Base vom Schmp. 240° in gleicher Weise dargestellte Platinsalz.

0.1233 g Sbst.: 0.0242 g Pt.

$(C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.90. Gef. Pt 19.63.

Das Platinsalz unserer bei 113° schmelzenden Verbindung, aus alkoholischer Salzsäure mit alkoholischem Platinchlorid gefällt, besitzt

¹⁾ Bei der Darstellung von Biehringer's Ausgangsproduct, dem Tetramethyldiamido-dioxy-diphenylmethan aus Formaldehyd und Dimethylamidophenol ist die Bildung dieser Verbindung sehr von den näheren Umständen abhängig. Namentlich stellt sich durch Verharzung die Ausbeute schlecht. Auch wirkt ein Ueberschuss von Formaldehyd in anderer Richtung. Wie ich gemeinsam mit Hrn. Dr. S. Lindenbaum fand, entsteht dann zugleich mehr oder weniger einer zweiten Verbindung, welche viel höher (über 300°) schmilzt und mit Ammoniak nicht die Blaufärbung des Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethans giebt. Unsere neue Verbindung erhält man als einziges Product und in fast theoretischer Ausbeute, wenn man bei der Condensation von Formaldehyd und Dimethylamidophenol viel überschüssigen Formaldehyd und gleichzeitig etwas verdünnte Schwefelsäure zugiebt. Das Nähere hierüber werden wir später mittheilen.
Liebermann.

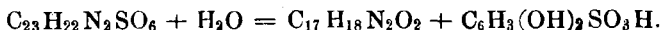
entsprechend wie das in gleicher Weise von Biehringer aus seiner bei 116° schmelzenden Verbindung dargestellte die normale Formel $C_{17}H_{20}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. (Im Vacuumexsiccator 3 Tage bis zur Constantz getrocknet.)

0.0920 g Subst.: 0.0265 g Pt.

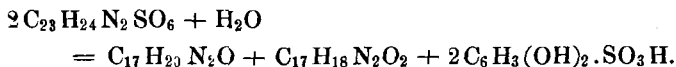
$C_{17}H_{22}N_2O \cdot PtCl_6$. Ber. Pt 28.70. Gef. Pt 28.80.

Die anomale Formel des Platinsalzes der Xanthonverbindung gegenüber der normalen der Xanthenverbindung beruht offenbar darauf, dass in der Xanthonverbindung durch den Ketonsauerstoff die basische Natur schon beträchtlich geschwächt ist. Dies ist auch offenbar der Grund der weiter oben benutzten Trennbarkeit des Tetramethyldiamidoxanthons vom Tetramethyldiamidoxanthen durch Eisessig, aus dem Wasser dann die schwächere Base, das Xanthon, als Base fällt, während das Xanthen als essigsäures Salz gelöst bleibt.

Unsere Dioxytetramethylrosaminsulfosäure ist also beim gelinden Erwärmen mit verdünntem Alkali der Hauptsache nach in folgender Weise in Tetramethyldiamidoxanthon und Brenzcatechinsulfosäure gespalten worden:



Das gleichzeitige Auftreten kleiner Mengen des Tetramethyldiamidoxanthens erklärt sich in ganz ähnlicher Weise sehr einfach dadurch, dass die von uns benutzte Dioxytetramethylrosaminsulfosäure stets noch kleine Mengen ihres Leukoproducs enthält. Letzteres konnten wir leicht dadurch nachweisen, dass die heisse, wässrige Lösung unserer Dioxytetramethylrosaminsulfosäure, mit etwas Eisenchloridlösung versetzt, ihren rothen Farbenton noch beträchtlich vertieft¹⁾. Der Leukofarbstoff spaltet sich dann gemäss der Gleichung:

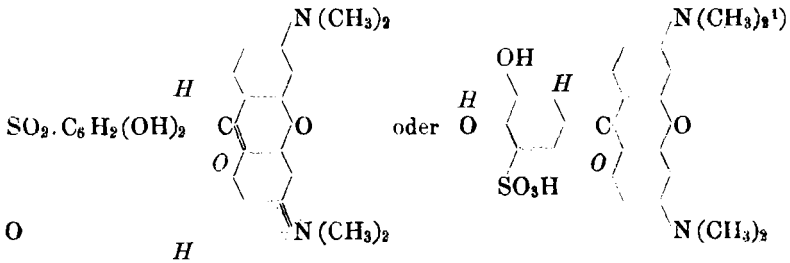


Die Ausbeute an den rohen Spaltbasen entsprach ungefähr den vorstehenden Gleichungen.

An Interesse gewinnt diese Spaltung unseres Rosaminfarbstoffes, wenn man die entwickeltere Formel desselben und seiner Spaltpro-

¹⁾ Zu einer Aenderung unserer für die Darstellung des Farbstoffes gegebenen Vorschrift (diese Berichte 36, 2927 [1903]) hat uns diese Beimischung von etwas Leukoverbindung indess nicht veranlasst, da man bei nachträglicher Oxydation mit Eisenchlorid leicht ein viel weniger gut krystallisiertes Präparat erhält.

ducte betrachtet. Die Spaltung verläuft unter Wasseraufnahme in der Richtung des punktierten Spaltstrichs:



Zunächst ist hierdurch der bisher fehlende, sichere Beweis geführt, dass die Sulfurylgruppe bei der Bildung des Farbstoffs in den Protocatechurerest und nicht in einen der Dimethylamidophenolreste eingetreten ist.

Dann aber zeigt diese auffallende Spaltung, bei welcher ein Benzolrest sich von einem mit ihm verbundenen Kohlenstoffatom, dem ursprünglichen Aldehydkohlenstoff, schon bei sehr milder Reaction trennt, dass diese Klasse von Farbstoffen einen ganz ähnlichen Zerfall erleidet, wie wir ihn in der Klasse des Rosanilins, Malachitgrüns, Aurins und Fluoresceins seit längerer Zeit kennen.

Denn die Spaltungen der Rosaniline und des Methylviolett¹⁾ in Diamidobenzophenon bezw. Tetramethyldiamidobenzophenon, des Rosanilins²⁾, der Rosolsäure und des Aurins³⁾ durch Wasser bei 270° in *p,p'*-Dioxybenzophenon, des Fluoresceins und Eosins⁴⁾ in Dioxybenzoylbenzoesäure und Resorcin bezw. deren Dibromproducte durch Erhitzen mit starkem Kali, des Benzaurins⁵⁾ durch die Kalischmelze in Dioxybenzophenon, des Malachitgrüns⁶⁾ durch concentrirte Salzsäure bei 200° in Dimethylmonoamidobenzophenon stellen alle ein und den nämlichen Spaltungsvorgang dar, bei welchem Triphenylcarbinolderivate unter Abspaltung eines Benzolringes in Benzophenon- (Ketodiphenyl-) Derivate übergehen. Nur geht gegenüber allen anderen Fällen der in

1) Die Cursiv gedruckten H und O Atome bedeuten hier und im Folgenden die in der Spaltungsreaction hinzutretenden Wassermoleküle.

2) Diese Berichte 19, 110 [1886].

3) Diese Berichte 6, 951 [1873]; 11, 1434 [1878].

4) Ann. d. Chem. 179, 197 [1876]; diese Berichte 11, 1348 [1878].

5) Ann. d. Chem. 183, 24, 56 [1876].

6) Ann. d. Chem. 217, 232 [1882].

Rede stehende Zerfall der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure mit der überraschendsten Leichtigkeit vor sich. Der Grund dafür liegt offenbar in der Belastung des vom Protocatechualdehyd herrührenden Benzolkerns mit sauren [2(OH) und 1SO₃H] Gruppen, weshalb es auch gerade dieser Benzolkern ist, welcher sich vom Carbinolkohlenstoff losreißt. Um letzteren Schluss näher zu begründen, schien es uns angezeigt, an der von Biehringer dargestellten Tetramethylrosaminsulfosäure¹⁾, welche 2 Hydroxyle weniger als unser Farbstoff enthält, den gleichen Vorgang zu untersuchen.

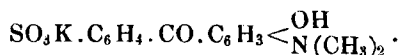
Das Leukoprodukt des eben genannten Biehringer'schen Farbstoffs stellten wir nach Biehringer's Angaben dar. Man erhält es statt in der Form des Natriumsalzes, C₂₃H₂₃N₂O.SO₃Na, in der der noch nicht beschriebenen freien Säure, C₂₃H₂₄N₂SO₄, wenn man das Natriumsalz aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt.

C₂₃H₂₄N₂SO₄. Ber. S 7.55. Gef. S 7.29.

Die Tetramethylrosaminleukosulfosäure ist also eine verhältnissmäßig recht schwache Säure.

Aus Wasser krystallisirt sie in schwach röthlichen Nadeln, deren Lösung eine starke Fluorescenz zeigt. Den daraus nach Biehringer's Vorschrift durch Oxydation mit Eisenchlorid dargestellten, auskrystallisirten Farbstoff, die Tetramethylrosaminsulfosäure erhitzen wir einige Stunden mit 10-procentiger Kalilauge im siedenden Wasserbade, wobei eine hellgelbliche Lösung erhalten wurde. Beim Neutralisiren derselben mit starker Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction scheidet sich in reichlicher Menge ein Niederschlag ab, der aber noch sehr unrein ist und viel anorganische Beimischungen enthält. Bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser vermindert sich die Substanz beträchtlich. Schliesslich erhält man etwa 20 pCt. der Ausgangssubstanz in fast farblosen, ganz schwach rosa gefärbten Blättchen.

Sie stellen das Kaliumsalz der Dimethylamido-oxy-benzophenon-monosulfosäure dar:



0.2044 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 0.1174 g BaSO₄. — 0.1450 g Sbst.: 0.0347 g K₂SO₄. — 0.1875 g Sbst.: 6.4 ccm N (17°, 749 mm).

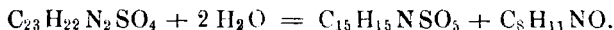
¹⁾ Ann. d. Chem. 217, 257 [1882].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 54, 256 [1896].

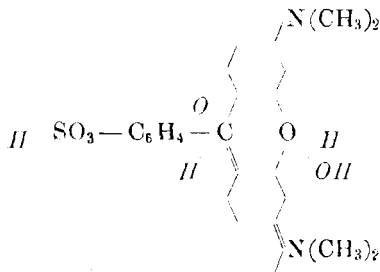
Die Substanz war bei 140° getrocknet worden.

C₁₅H₁₄NSO₅K. Ber. C 50.14, H 3.90, S 8.57, K 10.86, N 3.90.
 Gef. » 50.10, » 4.17, » 7.65, » 10.74, » 3.92.

Die Reaction verläuft, aber erst unter viel stärkerer Einwirkung des Alkalis als bei unserer Dioxyverbindung, nach der Gleichung:



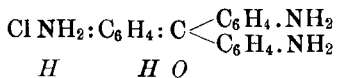
Trotz der gänzlich verschiedenen Reactionsproducte, welche man hier gegenüber denen des vorher geschilderten Dioxyfarbstoffs erhält, sieht man bei näherer Betrachtung der Formel der Tetramethylrosamin-sulfosäure doch, dass auch dieser Zerfall den früheren ganz analog verläuft. Die Spaltung geht unter Wasseraufnahme gemäss dem punktirten Strich vor sich:



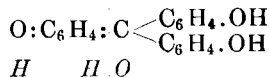
Auch hier spaltet sich von dem Triphenylcarbinolkohlenstoff ein Phenylrest ab unter Bildung eines Benzophenonderivates. Diesmal ist es aber nicht der sulfurirte Benzolrest, weil dieser jetzt, ohne die beiden Hydroxyle, viel fester an dem Carbinolkohlenstoff sitzt, sondern ein jetzt relativ labilerer Dimethylamidophenolrest. Dieser Verhältnisse wegen wird jetzt hier auch der Xanthonrest in ganz ähnlicher Weise hydrolytisch geöffnet wie der Fluoranrest bei der entsprechenden Spaltung des Fluoresceins. Auch die Regel scheint allgemein zu sein, dass der durch seine Substituenten labile Benzolrest sich auch zuerst vom Carbinolkohlenstoff trennt.

Bemerkenswerth ist, dass die Farbstoffe, nicht oder viel schwerer aber deren Leukoproducte, diese Spaltungsreactionen zeigen. Giebt man den Farbstoffen die obigen chinoïden Formeln, so findet die Spaltung dadurch eine gute Erklärung, dass sie alsdann, wie die beifolgende kurze Tabelle (S. 210) zeigt, durch die doppelte Bindung geht.

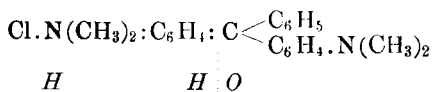
Spaltung von Triphenylcarbinolfarbstoffen in Benzophenonderivate.



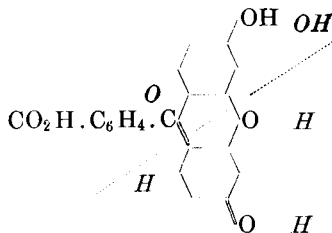
salzsaures Pararosanilin
(do. Methylviolet).



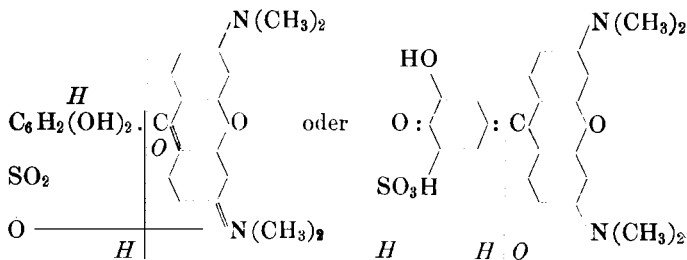
Aurin (do. Rosolsäure)
(do. Rosanilin, do. Benzaurin).



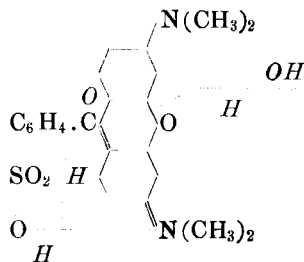
Malachitgrün.



Fluoresceïn (do. Eosin).



Dioxy-tetramethyl-rosaminsulfosäure.



Tetramethyl-rosaminsulfosäure.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.