

auch die Schmelzpunkte (über die nur ungenügende Angaben vorhanden sind) sich in ansteigender Linie bewegen. Die Entzündungstemperatur dagegen sinkt vom Siliciumfluoroform nach dem Siliciumbromoform abwärts.

6. H. Decker und B. Solonina: Ueber Nitrosophenol-farbstoffe. III.

(Eingegangen am 7. December 1904.)

Allgemeines.

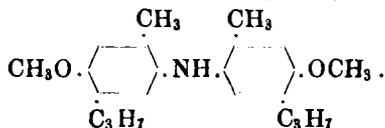
Bei der Einwirkung von roher Salpetersäure auf Thymoläthyläther erhielt Kehrman eine blaue krystallinische Verbindung, in der wir ein eigenthümliches, vom Thymochinonthymolimid sich ableitendes Oxoniumsalz erkannten¹⁾. Da diese Reaction ohne Analogie dastand, war uns daran gelegen, sie an weiteren Beispielen auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen, sowie die früher beschriebenen Uebergänge des Oxoniumsalzes in Derivate des *p*-Dioxydiphenylamins und des Chinonphenolimids in anderen Fällen aufzufinden.

Im Folgenden sind nun ein Homologes der Kehrman'schen Verbindung, das aus dem Normalbutyläther des Thymols erhalten wurde, seine Umwandlungsproducte, sowie einige krystallinische Diphenylamin- und Indophenol-Derivate, die nach denselben Reactionen aus dem Methyläther des Thymols gewonnen wurden, beschrieben.

Ausserdem ist durch die Ueberführung des Liebermann'schen Thymol-Farbstoffes durch Einwirkung von Dimethylsulfat in den zugleich auf andere Weise gewonnenen Monomethyläther des Thymochinonthymolimids nochmals die Constitution des Farbstoffs als des von Thymol sich ableitenden Indophenols bestätigt.

Experimentelles.

Dimethyläther des Dithymolylamins,



Es ist uns hier nicht gelungen, das Oxoniumsalz in fester Form zu gewinnen. Die Verarbeitung des Rohproductes zeigt aber, dass es in der Lösung entstanden ist. Unter Einhaltung der früher beim

¹⁾ Diese Berichte 35, 3217 [1902]; 36, 2886 [1903].

Aethyläther beschriebenen Verhältnisse erhält man aus dem Methyläther des Thymols und roher Salpetersäure in essigsaurer Lösung eine dunkelblaue Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie wurde bei 0° in das reducirende Gemisch von Zinnchlorür und Salzsäure gegossen. Es findet Entfärbung statt, und es entsteht ein Krystallbrei, der wahrscheinlich das Zinndoppelsalz enthält. Nach Zusatz von Wasser wird das farblose Amin in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen und verdampft. Es hinterbleibt eine braun gefärbte, krystallinische Masse des rohen Amins. Man löst es zur Reinigung in Essigsäure und fällt mit 15-procentiger Salzsäure als unlösliches Salz, welches wiederum in Essigsäure gelöst und mit Salzsäure gefällt wird; nach 15-maligem Wiederholen dieser Operation gewinnt man das Hydrochlorid rein in Form von weissen Nadeln, die in ihren Eigenschaften dem früher beschriebenen Salz aus dem Aethyläther vollkommen gleichen. Aus 12 g Thymolmethyläther erhielten wir 2 g Salz. Die Verbindung fängt bei 140° an zu schmelzen. Zur Chloranalyse muss dieselbe in Alkohol gelöst werden, und nach Zugabe von Natriumcarbonat und Wasser das freie Amin ausgefällt und abfiltrirt werden.

0.4094 g Sbst.: 0.1552 g AgCl.

$C_{22}H_{31}O_2NCl$. Ber. Cl 9.39. Gef. Cl 9.31.

Das freie Amin erhält man aus der alkoholischen Lösung des Salzes nach Zugabe von Natriumacetat und Verdünnen mit Wasser in Form eines rosafarbenen Oeles, das leicht erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 88.5—89°.

0.3215 g Sbst. gaben bei der Methoxylbestimmung 0.4352 g AgJ. —
0.2085 g Sbst.: 0.5909 g CCl_4 . 0.1738 g H_2O .

$C_{22}H_{31}O_2N$. Ber. C 77.36, H 9.15, OCH_3 18.17.

Gef. » 77.29, » 9.37, » 17.87.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach Raoult ausgeführt:

Benzol 21.0192 g.

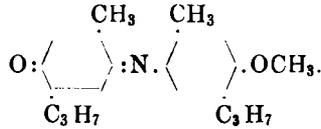
Substanz	Gefrp.-Ern.	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. für $C_{22}H_{31}O_2N$
I. 0.2284 g	0.165°	314.4	341.28
II. 0.3563 "	0.261°	310.1	
III. 0.4527 "	0.333°	308.8	

Das Hydrojodid erhält man aus der essigsaurer Lösung des Amins nach Zusatz von 20-procentiger Jodwasserstoffsäure in Form weisser Nadeln vom Schmp. 136° (unscharf).

0.3220 g Sbst.: 0.1604 g AgJ.

$C_{22}H_{32}O_2NJ$. Ber. J 27.04. Gef. J 26.92.

Methyläther des Thymochinon-thymolylimids,



Der Dimethyläther des Amins geht bei der Oxydation in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid unter Abspaltung einer Methoxylgruppe in den rothen Indophenoläther über. Er wird mit Benzol extrahirt und aus Methylalkohol krystallisirt. Rothe Nadeln vom Schmp. 66—67°.

0.2301 g Sbst. (bis zur Gewichtskonstanz getrocknet): 0.6552 g CO₂, 0.1760 g H₂O. — 0.3761 g Sbst. gaben bei der Methoxylbestimmung 0.2805 g AgJ.

C₂₂H₂₇O₂N. Ber. C 77.48, H 8.36, OCH₃ 9.53.

Gef. » 77.65, » 8.56, » 9.83.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Benzol	Substanz	Gefrp.-Ern.	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. f. C ₂₂ H ₂₇ O ₂ N
10.6456 g	0.1055 g	0.101 ^o	325.2	298
	0.2231 »	0.225 ^o	313	

Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhält man nach Abspaltung von JCH₃ das früher beschriebene Jodhydrat des Dithymolamins, das leicht in das rothe Thymochinonthymolimid (den Nitrosothymolfarbstoff) übergeführt werden kann und dann alle Farbreactionen des Letzteren giebt.

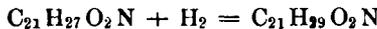
Methyläther des Dithymolamins,



Die Entstehung dieses alkalilöslichen Leukokörpers kann durch folgenden quantitativen Reduktionsversuch verfolgt werden:

I. 0.0947 g des rothen Methylthymolchinonthymolimids (in 50 ccm Essigsäure gelöst) verbrauchen zur Entfärbung 37.2 ccm Zinnchlorürlösung von 0.1478 pCt Gehalt an SnCl₂. — II. 0.0982 g desselben verbrauchen 38.6 ccm dieser Lösung.

Die Formel



verlangt 0.6196 pCt. H, während 0.6177 und 0.6181 gefunden werden.

Methylierung des Nitrosothymol-Farbstoffs.

Das aus Thymol und salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure dargestellte Thymolchinonthymolimid wurde in der beschriebenen Weise gereinigt und in alkalischer Lösung in der Kälte durch sechsstündiges Schütteln mit Dimethylsulfat, bis die blaue Färbung auch bei Zusatz

von Alkali nicht mehr eintritt, in den oben beschriebenen rothen Indophenoläther verwandelt. Seinen Schmelzpunkt fanden wir ebenfalls bei 66—57°.

0.3142 g Sbst.: 0.8953 g CO₂, 0.2373 g H₂O.

C₂₁H₂₇O₂N. Ber. C 77.48, H 8.36.

Gef. » 77.73, » 8.45.

Hierdurch wird nochmals die Constitution des Nitrosothymolfarbstoffes als Indophenol bestätigt.

Normalbutyläther des Thymols und rohe Salpetersäure.

Der Aether (2 g) wird in Essigsäure (7 g) gelöst und bei 0° mit in Essigsäure (7 g) gelöster Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 (1 g) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach einer Stunde scheiden sich bereits broncefarbene Krystalle in Tafeln aus, deren Menge allmählich zunimmt und nach 12 Stunden 22 pCt. der Theorie ausmacht. Ihr Schmelzpunkt ist scharf bei 66° zu beobachten.

Die Substanz wurde im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.2488 g Sbst.: 0.5427 g CO₂, 0.1736 g H₂O. — 0.3539 g Sbst.: 24.6 ccm N (16°, 730 mm). — 0.3550 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 750 mm).

C₂₈H₄₃O₉N₃. Ber. C 59.42, H 7.63, N 7.45.

Gef. » 59.49, » 7.83, » 4.74, 7.81.

Was die Constitution dieses Salzes anbetrifft, so steht fest, dass in ihm der Complex



vorkommt, dass es also von einem Indophenol sich ableitet und eine tertiäre Oxonium-(Chinonium-)Gruppierung enthält; was die Stellung des zweiten Salpetersäurerestes und des leicht reducirbaren Sauerstoffes anbetrifft, so können sie, wie schon früher angenommen wurde, der Erste in Form eines Oxoniumsalzes am anderen Aethersauerstoff, der Zweite an Stickstoff mit einiger Wahrscheinlichkeit vertheilt werden.

Das Vorhandensein der beiden Salpetersäurereste kann durch eine quantitative Titration nachgewiesen werden, indem das feingepulverte Salz rasch in 100 ccm 95 procentigem Alkohol zu einer dunkelblauen Flüssigkeit gelöst wird und eine titrirte Alkalilösung (0.4 proc.) zugefügt wird; die entfärbte, hellgelbe Lösung wird nun mit 0.352-procentiger Salzsäure bis zur blaugrünen Nuance zurücktitrirt.

I. 0.0680 g Sbst.: 20 ccm NaOH, 18.55 ccm HCl. — II. 0.0932 g Sbst.: 20 ccm NaOH, 17.10 ccm HCl.

Ber. NO₃H 22.30. Gef. NO₃H I. 22.92, II. 23.27. Mittel 23.10.

In seinem chemischen Verhalten ist dieses Oxoniumsalz vollkommen dem früher beschriebenen Aethylderivat analog; es ist nur

zu erwähnen, dass es sich bedeutend leichter darstellen lässt und viel beständiger ist.

Dibutyläther des Dithymolylamins,
 $C_4H_9 \cdot O \cdot C_{10}H_{12} \cdot NH \cdot C_{10}H_{12} \cdot O \cdot C_4H_9$.

Bei der Darstellung dieser Substanz wurden genau die bei seinen Homologen ausgearbeiteten Methoden innegehalten. Wir erhielten das Product in hellgelben Krystallen vom Schmp. 69.5°.

0.1893 g Sbst.: 0.5486 g CO₂, 0.4746 g H₂O.

$C_{28}H_{43}O_2N$. Ber. C 78.99, H 10.19.

Gef. » 79.04, » 10.61.

Das Hydrochlorid bildet vorzüglich ausgebildete, weisse Nadeln, die in verdünnter Salzsäure unlöslich sind. Sie wurden in derselben Weise wie das Methylhomologe analysirt. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 107°.

0.6224 g Sbst.: 0.4908 g AgCl.

$C_{28}H_{44}O_2NCl$. Ber. Cl 7.68. Gef. Cl 7.58.

Normalbutyläther des Thymochinon-thymolylimids,
 $C_4H_9 \cdot O \cdot C_{10}H_{12} \cdot N : C_{10}H_{12} : O$.

Die Oxydation des Dibutyläthers führt zu diesem, in wohlcharakterisirten Prismen krystallisirenden, rothen Indophenoläther vom Schmp. 55°.

0.1446 g Sbst.: 0.4149 g CO₂, 0.1189 g H₂O.

$C_{24}H_{33}O_2N$. Ber. C 78.41, H 9.05.

Gef. » 78.23, » 9.20.

Der Isopropyläther des Thymols giebt mit salpetersäurehaltiger Essigsäure die blaue Färbung, die der Bildung des entsprechenden Oxoniumsalzes entspricht. Die Reduction führt zum farblosen Dithymolylamidderivat und dessen Oxydation zum rothen Monopropyläther des Indophenols.

Methyl- und Aethyl-Aether des *p*-Xylenols und rohe Salpetersäure.

Wir haben in beiden Fällen alle Farbenreactionen beobachtet, welche der Bildung der Oxoniumsalze der Dixylylaminderivate und des Indoxylenoläthers entsprechen.

Beim Aethyläther haben wir die beiden letzten Producte auch in reiner, krystallinischer Form isolirt und werden darüber Näheres berichten.

Moskau und Genf, 12/25. November 1904.