

368. E. Besthorn und J. Ibele:

Ueber eine neue Klasse von Chinolinfarbstoffen. II.

[Vorl. Mitth. a. d. chem. Labor. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Mai 1905.)

Im Band 37, S. 1236 [1904] dieser Zeitschrift haben wir mitgeteilt, dass durch Erhitzen von Chinolin- α -carbonsäuren mit Säureanhydriden aromatischer Monocarbonsäuren eigenartige rothe Farbstoffe entstehen, deren Lösungen sich durch starke Fluorescenz und durch grosse Unbeständigkeit gegen das Sonnenlicht auszeichnen. Bereits vor einem Jahr haben wir nun die Beobachtung gemacht, dass dieselben Farbstoffe auch vermittelst einer neuen, höchst merkwürdigen Reaction, erhalten werden können.

Löst man nämlich das Säurechlorid der Chinaldinsäure (1 Mol.) in trockenem Benzol und lässt darauf Chinolin (2 Mol.) einwirken, so färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur das Gemisch tief roth, und es entsteht hierbei in fast quantitativer Ausbeute der nämliche Farbstoff, den wir durch Erhitzen von Chinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt haben.

Nach unseren bisherigen Versuchen reagirt das Chinaldinsäurechlorid auf diese Weise mit allen Chinolinkörpern, ausgenommen diejenigen, bei welchen sich in α -Stellung ein Substituent befindet. So bleibt beispielsweise ein Gemisch von Chinaldinsäurechlorid und Chinaldin in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur farblos.

In gleicher Weise können auch anstatt des Chinaldinsäurechlorids, Säurechloride von anderen Chinolin- α -carbonsäuren mit Chinolinabkömmlingen zur Reaction gebracht werden. Cinchoninsäurechlorid zeigt diese Reaction nicht.

Wir sehen uns veranlasst, jetzt schon eine vorläufige Mittheilung erscheinen zu lassen, da von verschiedenen Seiten in der letzten Zeit Arbeiten veröffentlicht wurden, die unserem Arbeitsgebiete sehr nahe liegen¹⁾.

Experimenteller Theil.

Chinaldinsäurechlorid.

Wir haben diese Verbindung schon vor einem Jahr — also vor der Veröffentlichung ihrer Darstellung durch H. Meyer²⁾ — nach der Methode von H. Meyer aus Chinaldinsäure und Thionylechlorid erhalten. 1 g Chinaldinsäure wurde mit 8 ccm Thionylechlorid am

¹⁾ Die Reaction wurde im Januar dieses Jahres zum Patent angemeldet.

²⁾ Monatsh. für Chem. 25, 1199.

Rückflusskühler bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn die Reaction richtig verläuft, muss die Chinaldinsäure bald vollständig in Lösung gehen. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestillirt und der Rückstand in das Vacuum über festes Aetzkali gebracht. Die krystallinisch erstarrte, röthlich gefärbte Masse wird mit wasserfreiem Aether digerirt, von ungelöst gebliebenen rothbraunen Flocken abfiltrirt und vom klaren Filtrat der Aether grösstentheils abdestillirt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Chinaldinsäurechlorid in farblosen, flachen Krystallnadeln aus.

In Aether und Benzol ist das Säurechlorid sehr leicht löslich; schwerer löslich ist es in Ligroin, aus welchen es in büschelförmig zusammengelagerten, haarfeinen Nadeln erhalten werden kann. Im reinen Zustande zeigt die Verbindung ein grosses Krystallisationsvermögen. In kaltem Wasser ist das Chinaldinsäurechlorid schwer löslich, und beim Kochen zersetzt es sich unter Bildung eines rothen Farbstoffes¹⁾. Der Schmelzpunkt des aus Ligroin umkrystallisirten Säurechlorids liegt bei 97—98° unter Bräunung, aber ohne Gasentwicklung. H. Meyer fand den Schmelzpunkt bei 175—177° unter Zersetzung²⁾.

$C_{10}H_6NOCl$. Ber. Cl 18.54. Gef. Cl 18.30.

Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin.

1 Mol. Chinaldinsäurechlorid und 2 Mol. Chinolin wurden in (über Natrium getrocknetem) Benzol zusammengebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt schon Rothfärbung des Gemisches ein. Man erhitzt noch einige Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss und destillirt dann den grössten Theil des Benzols ab. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Brei rothbrauner, verfilzter Nadelchen; dieselben werden abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Die so erhaltene Krystallmasse enthält neben salzsaurem Chinolin etwas Chinaldinsäure; sie wurde deshalb zunächst zur Entfernung des salzsauren Chinolins mit Wasser, und, um die Chinaldinsäure zu entfernen, mit verdünnter Sodalösung behandelt. Zum Schlusse wird der Farbstoff gut getrocknet und aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn dann in Krystallen, welche dasselbe Aussehen und dieselben Eigenschaften haben; wie der früher beschriebene Farbstoff aus Chinaldinsäure und Essigsäureanhydrid. Die stark verdünnte

¹⁾ Es scheint dies derselbe Farbstoff zu sein, der aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin entsteht.

²⁾ Monatsh. für Chem. 25, 1199.

Benzollösung des Farbstoffs zeigte im Spectralapparat die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen an derselben Stelle, wie der Farbstoff aus Chinaldinsäure und Essigsäureanhydrid. Wir werden in einer späteren Mittheilung über die weitere Ausdehnung dieser Reaction und über die muthmaassliche Constitution der Farbstoffe berichten.

369. P. Jannasch und O. von Mayer: Ueber die quantitative Trennung des Goldes von anderen Metallen durch Hydrazin- bzw. Hydroxylamin-Salze.

[Vorläufige Mittheilung.¹⁾]

(Eingegangen am 26. Mai 1905.)

Das Gold wird durch Hydrazinsalze [vornehmlich durch das Chlorhydrat, Sulfat etc.] in jeder Lösung — in neutraler, saurer oder alkalischer — quantitativ gefällt. Die Analysendifferenzen für 0.3—0.5 g angewandte Substanz beliefen sich höchstens auf 2 Zehntel Milligramm. Bemerkenswerth erscheint, dass, je nach der Temperatur und gleichzeitiger Anwesenheit gewisser anderer Elemente, der Gold-Niederschlag verschiedene Formen und Farbenabtönungen aufweist. So ist z. B. bei Gegenwart von Chrom die Ausfällung pulverförmig, in Zinklösungen hingegen schwammig zusammenballend u. s. f., obwohl sich nicht die geringste Spur des fremden Metalles dem Golde zugesellt hat. Ausser durch Hydrazin kann auch das Gold durch Hydroxylamin in salzsaurer Lösung quantitativ abgeschieden werden, welches ganz charakteristisches Verhalten eine Reihe quantitativer Metalltrennungen ermöglicht, wo das Hydrazin in Folge von Mitfällungen versagt. Da jedoch das Hydroxylamin nicht so energisch reducierend wirkt wie das Hydrazin, so ist bei den Goldtrennungen mit Ersterem das Filtrat des Niederschlages stets durch einen erneuten Zusatz von Hydroxylaminsalz etc. auf seine vollkommene Ausgefälltheit zu prüfen. Die Hydroxylaminwirkung unterscheidet sich hier besonders von der Hydrazinreduction dadurch, dass sie nicht schon in der Kälte, sondern erst bei einer Temperatur von ca. 80° einsetzt und viel träger verläuft, was ein längeres Erhitzen der Goldfällung auf dem Wasserbade unbedingt erforderlich macht. Mit Hydrazinchlorhydrat gefälltes Gold ist meistens braunroth und fein, während Hydroxylaminchlorhydrat hell, metallisch lebhaft glänzend und hobelspahnartig ausscheidet.

¹⁾ Siehe diese Berichte **37**, 1980, 2210, 2219, 2441 [1904] und **38**, 1576 [1905].