

zu dem alkalischen Extrakte des Bleisuperoxyds gegeben. Diese kleine Unbequemlichkeit kommt gegenüber den umständlichen Manipulationen bei den anderen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen garnicht in Betracht.

Soll ein Schiffchen zum ersten Male zur Schwefelbestimmung benutzt werden, so muß es so lange mit verdünnter Salzsäure ausgekocht werden, bis in der Flüssigkeit nicht mehr die Schwefelsäurereaktion eintritt. Neue unglasierte Porzellanschiffchen enthalten stets Spuren von Gips.

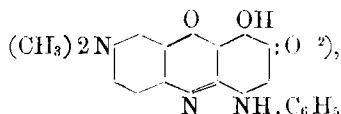
Seit einiger Zeit haben wir ein Verbrennungs- und Einsatzrohr aus Quarzglas von Heraeus in Gebrauch; wer über genügende Mittel verfügt, der Preis beträgt etwa 130  $\mathcal{M}$ , sollte sich den Genuß, damit zu verbrennen, nicht versagen. Man erhitzt natürlich ohne Eisenrinne, verliert keine Zeit durch Anwärmen usw. und hat bei der schlechten Wärmeleitung des Quarzes, die Zersetzung und Verflüchtigung der Substanzen völlig in der Hand; man kann daher sehr schnell arbeiten.

Unsere Hoffnung, daß das Quarzglas beim Verbrennen schwefelhaltiger Stoffe keine Schwefelsäure zurückhalten würde, hat sich allerdings nicht erfüllt, wenn auch die Menge noch geringer ist, als bei Glasröhren, da kein Alkali vorhanden ist, sie zu binden, sondern nur die Spuren bleiben, die durch Adsorption festgehalten werden.

### 107. Eug. Grandmougin und Ernst Bodmer: Zur Kenntnis des Prune-anilids.

(Eingegangen am 13. Februar 1908).

Während die Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin ziemlich eingehend studiert worden ist<sup>1)</sup> und hierbei ermittelt wurde, daß dem entstandenen Gallocyanin-anilid wahrscheinlich die folgende Struktur:

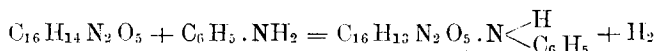


<sup>1)</sup> Nietzki und Otto, diese Berichte 21, 1741 [1888]; Nietzki und Bossi, diese Berichte 25, 2995 [1892].

<sup>2)</sup> Wir benutzen hier und in den folgenden Formeln die *p*-chinoide Formulierung, die bei Gallocyaninfarbstoffen uns zweckmäßiger erscheint, wie die *o*-chinoide, ohne aber hierdurch für die eine oder andere definitiv entscheiden zu wollen.

zukommt, wobei angenommen wird, was allerdings nicht erwiesen wurde, daß der Anilinrest die COOH-Gruppe unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung verdrängt und daher voraussichtlich an ihre Stelle tritt, liegen über das Prune-anilid nur spärliche Untersuchungen vor. Da nun in neuerer Zeit die Einwirkung von Aminen und speziell von Amidoderivaten (Amidocarbonsäuren, Diamine, Amidosulfonsäuren, Nitrauline usw.) auf Prune (Galloycyaninmethylether) und auch auf Correin größere technische Bedeutung erlangt hat, erschien es uns von Interesse, das Studium dieser Reaktion wieder aufzunehmen<sup>1)</sup> und vor allem zunächst die Konstitution der Muttersubstanz — des Pruneanilids — zu ermitteln.

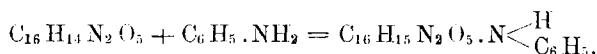
Das Pruneanilid wurde von den früheren Beobachtern<sup>2)</sup> eher als Additionsprodukt von 1 Molekül Prune und 1 Molekül Anilin aufgefaßt, und zwar hauptsächlich deshalb, weil bei der Einwirkung von Anilin auf Prune keine Verminderung des Luftvolumens stattfindet, daher demnach keine H-Entwicklung eintritt. Denn, wenn der Anilinrest in das Molekül eintritt, so kann dies nur nach der Gleichung:



erfolgen. Dies ist auch der Fall; der Wasserstoff entweicht aber nicht als solcher, sondern reduziert das Ausgangsmaterial (Prune) zum Leukokörper, der nicht mehr in Reaktion tritt.

Es kann also nur die Hälfte des Ausgangsmaterials in das Anilid verwandelt werden; die Ausbeute wird aber erhöht, wenn durch Luftdurchblasen oder Zufügung geeigneter Oxydationsmittel das Leukoprune in Prune umgewandelt und so wieder kondensationsfähig gemacht wird.

Es wäre zwar auch denkbar gewesen, daß bei der Anilidierung der Leukokörper des Kondensationsproduktes entstünde, entsprechend der Gleichung:



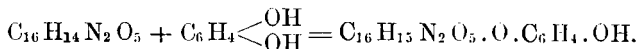
doch wurde dieser Vorgang bei Kondensation mit Aminen niemals beobachtet: stets wurde der Farbstoff selbst erhalten.

Dagegen gestaltet sich der Vorgang in dieser Weise, also unter Bildung der Leukofarbstoffe, bei Kondensation mit Phenolen. Es

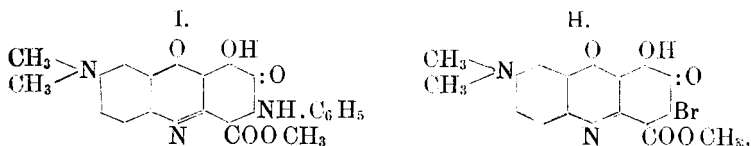
<sup>1)</sup> Eine kurze vorläufige Mitteilung erschien bereits Journ. f. prakt. Chem. [2] **75**, 199 [1907].

<sup>2)</sup> Nietzki und Bossi, diese Berichte **25**, 2997 [1892].

ist z. B. der Kondensationsvorgang mit Resorein wie folgt zu formulieren<sup>1)</sup>:



Unsere eingehende Untersuchung hat nun erwiesen, daß bei der Einwirkung von Anilin auf Prune tatsächlich ein Substitutionsprodukt und nicht ein Additionsprodukt gebildet wird, und daß dem Pruneanilid mit ziemlicher Sicherheit die Strukturformel I zuerteilt werden kann, indem auch die Stellung der eintretenden Anilingruppe ermittelt werden konnte.



Dieselbe Konstitution kommt auch den mit verschiedenen Amidoderivaten dargestellten Kondensationsprodukten zu, mit Ausnahme der mit Amidosulfosäuren hergestellten Produkte, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt wurde.

Der Konstitutionsbeweis wurde so geführt, daß durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Dibromgallussäuremethylester ein Brom-prune erzeugt wurde, dem nur die Formel II zuerteilt werden kann. Durch Einwirkung von Anilin auf diesen Körper wird Brom eliminiert und ein mit Pruneanilid identischer Körper erhalten.

Es handelt sich bei den vorstehend besprochenen Kondensationen um eine bei vielen Oxazinfarbstoffen auftretende Reaktionsfähigkeit, die durch die chinoide Struktur der Farbstoffe bedingt wird und die ihren Leukokörpern abgeht. Sie ist in vorliegendem Falle nur deshalb eigentümlich, weil der Anilinrest in Meta zum Bindestickstoff eintritt, was auch die leichte Abspaltbarkeit desselben erklärt, während Galloxyanilid viel widerstandsfähiger ist.

#### Prune-anilid.

Entgegen den früheren Beobachtungen von Nietzki und Bossi<sup>2)</sup> fanden wir, daß wie auch beim Galloxyanin, die Ausbeute an Anilid durch Oxydation erhöht wird.

Aus 10 g Prunebase und 70 g Anilin wurden im Kohlensäurestrom 6 g Anilid erhalten, beim Durchblasen von Luft aber 12 g, also das Doppelte.

<sup>1)</sup> Möhlau und Klimmer, Ztschr. f. Farben- und Textilchem. **1**, 65 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **25**, 2997 [1892].

Genau dieselben Resultate lieferte das Prune-chlorhydrat, das man aus dem technischen Prune pur (Sandoz) durch Umkrystallisieren ganz rein erhält. Nur reagiert Prunechlorhydrat leichter als Prunebase; es kann aber in diesem letzteren Falle die Reaktion durch Zugabe von Anilinchlorhydrat ebenfalls beschleunigt werden.

Prune-anilid bildet direkt erhalten schöne, grünglänzende, violett durchscheinende Prismen, die dem Galloxyanilid sehr ähnlich sehen und schon deshalb auf eine Verwandtschaft der beiden Körper hinweisen.

Es ist in Alkohol mit violetter, in Äther schwer mit roter und in Eisessig mit blauvioletter Farbe löslich. Aus diesem letzteren Lösungsmittel kann es gut umkrystallisiert werden.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett, beim Verdünnen geht ihre Farbe über blau in rot über, und es tritt Fällung ein. In verdünnten Alkalien ist der Körper schwer mit violetter, in verdünnten Säuren schwer mit roter Farbe löslich.

Die Analyse ergibt folgende Resultate:

0.1980 g Sbst.: 0.4749 g CO<sub>2</sub>, 0.0866 g H<sub>2</sub>O. — 0.1341 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 714 mm). — 0.1484 g Sbst.: 13.8 ccm N (18.5°, 718.5 mm). — 0.2506 g Sbst.: 0.141 g AgJ (Methoxylbestimmung nach Zeisel).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 65.19, H 4.69, N 10.37, OCH<sub>3</sub> 7.66.  
Gef. » 65.41, » 4.90, » 10.20, 10.11, » 7.47,

womit auch die Analysen früherer Autoren gut stimmen.

#### Brom-prune.

Dieser Körper wurde bereits früher von Biéatrix<sup>1)</sup> dargestellt, doch dürfte derselbe der Beschreibung nach nur ein unreines Produkt in Händen gehabt haben.

Es gelang nun, die Substanz in der folgenden Weise gut krystallisiert herzustellen.

14 g frisch dargestelltes Nitrosodimethylanilin-chlorhydrat und 27 g Dibrom-gallussäuremethylester<sup>2)</sup> wurden mit 400 ccm reinem Methylalkohol

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 15, 404.

<sup>2)</sup> Wir können für diesen Körper die Angabe von P. Guarnieri (Gazz. Chim. 31, H, 356; Chem. Zentralblatt 1902, I, 38) bestätigen und finden für den Dibrom-gallussäuremethylester die Formel: C<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.COOCH<sub>3</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O und den Schmp. 166°.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.32, Br 43.36, OCH<sub>3</sub> 8.40.  
Gef. » 7.42, 7.27, » 43.34, 43.23, » 8.21, 8.31.

Die Angaben von Biéatrix über diesen Körper sind demnach zu berichtigen.

17 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Die Farbe der Flüssigkeit geht nach und nach von gelb in violett und rot über. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus.

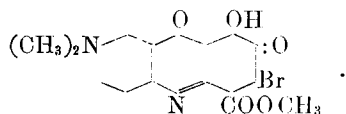
Durch Zusatz von Natriumacetat wurde nun die Farbbase in Freiheit gesetzt, getrocknet und zur Entfernung von grauen Nebenprodukten vorsichtig mit wenig verdünnter Salzsäure behandelt, welche diese Begleitprodukte zuerst weglöst.

Der kupferglänzende Rückstand löst sich in Eisessig mit rein blauer Farbe und kann aus diesem Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden.

Er bildet dann grüne Krystalltafeln, die violett durchscheinend sind und sich in Alkohol und Eisessig mit blauer Farbe lösen. Die essigsäure Lösung ändert beim Verdünnen ihre Farbe nicht, während die blaue Prunelösung in Eisessig beim Verdünnen rot wird.

In konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper mit blauer Farbe, in verdünnten Säuren rot, in verdünnten Alkalien rotviolett löslich. Seine Basizität ist geringer als diejenige von Prune.

Die Analyse bestätigt die Formel, die auf Grund der Bildung (Abspaltung von Bromwasserstoff, der in den Mutterlaugen nachgewiesen werden kann) nur die folgende sein kann:



0.1974 g Sbst.: 0.0935 g AgBr. — 0.195 g Sbst.: 0.1035 g AgJ (Methoxyl).

$C_{16}H_{13}N_2O_5Br$ . Ber. Br 20.36,  $OCH_3$  7.88.

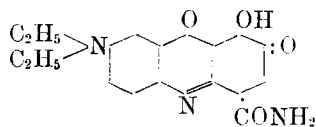
Gef. » 20.15, » 7.01.

Durch Einwirkung von Anilin auf Bromprune erhält man Pruneanilid. 0.5 g Bromprune werden in 30 ccm Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, mit 5 g Anilin versetzt und einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt.

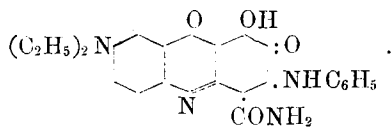
Am andern Morgen haben sich grüne Krystalle ausgeschieden, die halogenfrei sind und in jeder Beziehung mit Pruneanilid übereinstimmen.

#### Anilid des Coelestinblaus.

Das dem Prune analoge Coelestinblau B oder Correin RR (Formel III) liefert gerade wie Prune ein gut kristallisiertes Anilid,



III.



IV.

das dem Pruneanilid ähnlich konstituiert ist und dem demnach Formel IV zuerteilt werden muß.

Aus dem technischen Farbstoff Coelestinblau wird die Farbbase mit Soda abgeschieden und dann aus Eisessig umkrystallisiert.

0.1342 g Sbst.: 15.7 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{17}H_{17}N_3O_4$ . Ber. N 12.84. Gef. N 12.88<sup>1)</sup>.

Die Einwirkung von Anilin<sup>2)</sup> verläuft etwas träger als bei Prune, es wird aber auch hier die Ausbeute durch Luftdurchblasen erhöht. Zur Darstellung des Anilids werden 10 g Correinbase mit der 7-fachen Menge Anilin übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade unter Durchblasen von Luft 6 Stunden lang erhitzt und nach dem Erkalten filtriert.

Das aus Eisessig umkrystallisierte Anilid bildet grüne Krystalle, die sich in Alkohol mit blauvioletter, in Eisessig mit blaugrüner und spurenweise in Äther mit rötlich-violetter Farbe lösen.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die Lösung fuchsinrot, in verdünnten Säuren weinrot, in verdünnten Alkalien ist das Produkt spurenweise mit blauvioletter Farbe löslich.

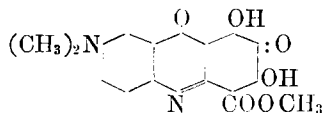
Die Analyse bestätigt die gegebene Formel.

0.2095 g Sbst.: 25 ccm N (18°, 731 mm).

$C_{23}H_{22}N_4O_4$ . Ber. N 13.4. Gef. N 13.15.

#### Spaltung von Prune-anilid: Oxy-prune.

Bei verschiedenen Spaltungsversuchen ergab sich, daß aus dem Pruneanilid durch Kochen mit Säuren sich relativ leicht Anilin abspalten läßt, wofür eine neue Hydroxylgruppe eintritt, so daß dem Spaltungsprodukt die Konstitution eines Oxyprune:



zukommt.

Auch Gallocyaninanilid läßt sich, wenn auch schwieriger, spalten; die Verschiedenheit würde eben für die verschiedene Stellung des

<sup>1)</sup> Die früher von Gnehm und Bauer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 72, 249, gefundenen, zu niedrigen Werte für Stickstoff erklären sich durch die schwere Verbrennlichkeit der Substanz. Beim Einhalten gewisser Vorsichtsmaßregeln erhält man gut stimmende Zahlen.

<sup>2)</sup> Das D. R. P. 87935 vom 16. 2. 1895 (Durand und Huguenin) beschreibt eine Reihe verschiedener Kondensationsprodukte; das unsrige wurde nach obiger Vorschrift erhalten.

Anilinrestes in Pruneanilid und Gallocyananilid sprechen<sup>1)</sup>. Nach zahlreichen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als zur Hydrolyse am geeignetsten erwiesen:

10 g Pruneanilid werden mit 750 ccm Alkohol und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure ca. 24 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, wobei die Farbe der Lösung durch Reduktion von blauviolett in grün übergeht.

Man filtriert von wenig unverändertem Anilid ab, bläst den Alkohol mit Wasserdampf ab und versetzt die rückständige Lösung mit 10 g Natriumacetat, wobei der Leukokörper als braungelber Niederschlag ausfällt. Durch Luftoxydation wird er in den grünen, krystallisierten Farbstoff umgewandelt, der sich in Eisessig mit blauvioletter, in Alkohol mit rotvioletter und in Xylol schwer mit fuchsinroter Farbe löst.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün, beim Verdünnen wird sie gelbbraun. Dieselben Farben zeigen auch die Lösungen in verdünnten Säuren, während die alkalische Lösung rot ist und beim Neutralisieren blau wird.

Der Körper ist ein ausgesprochener Beizenfarbstoff und liefert auf Chrombeize z. B. ein schönes grünstichiges Blau.

Die Analyse bestätigt die oben gegebene Formel:

0.105 g Sbst.: 0.223 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. — 0.1447 g Sbst.: 11.1 ccm N (17.5°, 724.5 mm). — 0.2294 g Sbst.: 0.1592 g AgJ (Methoxyl).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48, OCH<sub>3</sub> 9.39.

Gef. » 57.92, » 3.88, » 8.39, » 9.16.

Daß in dem Oxyprune zwei Hydroxylgruppen enthalten sind, wurde durch Veresterung mit Benzolsulfochlorid erwiesen<sup>2)</sup>.

Während beim Prune nur ein Monosulfosäureester entsteht<sup>3)</sup>, gelang es hier, einen Disulfosäureester darzustellen, der sich durch große Krystallisationsfähigkeit und durch die starke rote Fluorescenz<sup>4)</sup> seiner Lösungen auszeichnet. Aus Xylol erhält man ihn in Tafeln, aus Essigester in grünen Nadeln.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

0.2022 g Sbst.: 0.149 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 10.49. Gef. S 10.13.

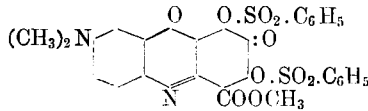
<sup>1)</sup> Ähnliche Hydrolysen wurden zu gleicher Zeit von Lorrain Smith und Powell White, Journ. Chem. Soc. **91**, 324 [1907], an Derivaten von Meldolablauf durchgeföhrt.

<sup>2)</sup> Unter Benutzung des Verfahrens des D. R. P. 117587.

<sup>3)</sup> Gnehm und Bauer, loc. cit.

<sup>4)</sup> Die Fluorescenz dieser Derivate wird Hr. Prof. J. Formanék in seinem demnächst erscheinenden Buche »Spektralanalytischer Nachweis von Farbstoffen« ausführlich besprechen. Sie entspricht vollkommen der Muttersubstanz der Gruppe, dem Dimethylresorufamin.

Dem Körper muß seiner Entstehungsweise und seinen Reaktionen zufolge die Formel:



zuerteilt werden.

Er ist äußerst schwer löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Alkalien. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau, beim Verdünnen wird sie rot; bei längerem Stehen der Lösung tritt die Grünfärbung des Oxyprune wieder auf.

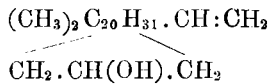
Zürich, Chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

**108. A. Windaus: Über Cholesterin. X.**

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Aus den bisherigen Untersuchungen über Cholesterin geht hervor, daß die Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$  dieser Verbindung sich auflösen läßt in



Das Cholesterin ist also ein einwertiger sekundärer Alkohol, dessen  $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe zwischen zwei Methylengruppen in einem hydrierten Ringe steht. Weiter enthält das Cholesterin eine Doppelbindung, welche die  $\delta, \epsilon$  (oder  $\epsilon, \zeta$ )-Stellung zur Hydroxylgruppe einnimmt und einer endständigen Vinylgruppe angehört <sup>1)</sup>.

Wenn auch die hier skizzierten Anschauungen aus einer größeren Anzahl von Versuchen abgeleitet sind, so erscheint es doch auf diesem schwierigen Gebiete erwünscht, neues Material für die Richtigkeit der bisherigen Formulierungen herbeizuschaffen. In dieser Richtung noch nicht untersucht war die von Diels und Abderhalden mittelst unterbromigsaurem Kalium dargestellte Dicarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$ , die durch Aufspaltung des hydrierten Ringes an der sekundären Alkoholgruppe entsteht <sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> Siehe hierzu die demnächst im Archiv der Pharmazie erscheinende Zusammenstellung über neuere Cholesterinarbeiten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 3177 [1903]; **37**, 3092 [1904].