

Probe nach acht Stunden war der Niederschlag sehr stark. Nach 10 Stunden wurde das Kochen unterbrochen, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt und die reichliche Fällung abfiltriert; diese betrug etwa 50% der theoretischen Ausbeute.

Aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, erwies sich die Substanz wieder als typische Uramido-isobutylelessigsäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 188°.

0.1346 g Sbst.: 15.39 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.1584 g Sbst.: 17.99 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.2011 g Sbst.: 29.7 ccm N (22.2°, 741.5 mm).

C₇H₁₄N₂O₃. Ber. N 16.90. Gef. N 16.01, 15.90, 16.44.

Der Wichtigkeit der Sache halber wurde auch noch Tyrosin der Reaktion mit Guanidin unterworfen.

3 g Tyrosin wurden mit 6 g Guanidincarbonat 8 Stunden gekocht. Die braune, alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde mit Tierkohle entfärbt und hierauf mit Essigsäure neutralisiert, wobei Tyrosin ausfiel; beim Eindampfen im Vakuum wurde neuerdings etwas unverändertes Tyrosin abgeschieden, mit dem früheren zusammen ca. 1 g. Es wurde mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelblei zur Krystallisation verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle zeigten alle charakteristischen Eigenschaften der Tyrosin-hydantoinensäure; sie wurden mit $\frac{1}{4}$ -Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht; nach dem Erkalten schieden sich die charakteristischen Nadeln des Tyrosin-hydantoin ab. Neben den anderen bekannten Eigenschaften dieses Körpers zeigten sie im geschlossenen Capillarrohr den Schmelzpunkt von 242°.

0.2214 g Sbst.: 26.5 ccm N (20.8°, 746 mm).

C₁₀H₁₀N₂O₃. Ber. N 13.60. Gef. N. 13.48.

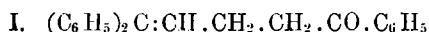
498. H. Fecht: Zur Theorie der Farbsalze.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. August 1908.)

Die starken Änderungen der Farbe vieler aromatischen Verbindungen, die infolge sogenannter Addition anorganischer Säuren oder von Säurechloriden eintreten, werden entweder Konstitutionsänderungen oder lediglich der »auxochromen« Wirkung des sauren Restes zugeschrieben, was im letzteren Fall auf einen Verzicht einer eigentlichen Erklärung hinausläuft. Erklärungsversuche aber durch Annahme von Umlagerungen stoßen hauptsächlich deshalb auf Schwierig-

keiten, weil unsere Valenzformeln offenbar hierzu nicht ausreichen. Bleibt man zunächst bei diesen Formeln, so scheint, wenn man von der Nitro- und Azogruppe absieht, das Vorhandensein eines oder mehrerer Systeme »gekreuzter Doppelbindungen« wenigstens bei fast allen praktisch verwerteten Farbstoffen die notwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten von Farbe zu sein. Ein Versuch, mit diesem Prinzip allein möglichst lange auszukommen, waren die von mir vor einiger Zeit zur Diskussion gestellten Formeln der Farbsalze des Dicinnamylidenchlorcarbinols unter der Annahme, daß sich an den gekreuzten Doppelbindungen nicht nur C, O, N und S, sondern auch die Halogene im dreiwertigen Zustand beteiligen können. Wenn nun die Fähigkeit, derartige ungesättigte Verbindungen zu liefern, bei den Halogenen vielleicht auch vorhanden ist, so scheint doch ein solches Chromophor ebensowenig zur Erklärung der Farbumschläge auszureichen, wie die übrigen gekreuzten Doppelbindungen. Denn einerseits gibt es farblose, nicht halogenhaltige Verbindungen, die mit starken Säuren ebenso tief gefärbte »Salze« liefern, wie das Ketochlorid des Dibenzalacetons, wie beispielsweise das von mir dargestellte Keton I, und andererseits gibt



Benzidin mit dem Dichlorid des Dijoddiphenyls einen blauen Körper, der keine wesentliche Farbvertiefung aufweist gegenüber den aus Benzidin + Chlor entstehenden und schon beobachteten, nicht einheitlichen, blauen Produkten, oder dem von mir zum Vergleich dargestellten Chinhydron aus Chinon und Benzidin. Neuerdings hat nun Willstätter in seiner Arbeit über die Wursterschen Salze auf den chinhydronartigen Charakter der meisten dieser gefärbten Verbindungen hingewiesen. Auf eine Formulierung muß man dabei, wie Willstätter sagt, verzichten. Seine daran geknüpfte Oscillationstheorie aber scheint zunächst noch unnötig, da sie zu chemisch und physikalisch unwahrscheinlichen Annahmen zwingt. Es scheint nämlich die Tiefe der Farbe wenigstens sehr häufig bedingt zu sein durch die Größe der Differenz der elektrischen Eigenschaften der beiden Komponenten. Je positiver die eine Hälfte und je negativer die andere, um so tiefer die Farbe. So ist Chinon + Phenol rot. Chinon + *p*-Phenylendiamin oder Benzidin blau, Chloranil + Benzidin grün (?).

Das Diimin des Diphenyls (Benzidin — 2 H) + Benzidin gibt nach den Willstätterschen Versuchen nur gelbliche Lösungen, die blau werden, wenn die chinoide Komponente durch Salzbildung negativer wird, die aber wieder entfärbt werden, wenn auch die positive Hälfte zur Salzbildung gezwungen wird. Umgekehrt wird bekannt-

lich Chinon + Phenol blau, wenn das Phenol als positiverer Komplex, d. h. als Natriumsalz, vorliegt. Chinon + Anilin mußten nach dieser Analogie eine violettrote Färbung haben, dieser Komplex scheint aber nicht isolierbar zu sein, da ich selbst aus Chloranil + Dimethylanilin nur in überschüssigem Dimethylanilin sehr leicht lösliche, violette, lange Nadeln (in der Aufsicht metallglänzend schwarzviolett) erhalten konnte, die schon beim Liegen an der Luft oder beim Waschen mit Petroläther alles Dimethylanilin abgeben und unter Verwitterung das gelbe Chloranil zurücklassen. Anilin + Chinon scheidet zwar beim Verdünnen der Chloroformlösung mit Ligroin gelbbraune Blättchen mit violetter Oberflächenfarbe ab, die aber kein einfaches Additionsprodukt mehr sind. Die beiden Komponenten geben, nebenbei bemerkt, in der Kälte in Schwefelkohlenstofflösung sofort einen Krystallbrei, der tief violett ist, solange ihm noch etwas stickstoffhaltige Substanz anhaftet, der beim Auswaschen aber farblos wird und dann ein stickstofffreies, schwefelhaltiges Phenol darstellt, das aber hier kein Interesse hat.

Daß die hier betrachteten Doppelverbindungen häufig erst gefärbt werden, wenn die eine Komponente durch Belasten mit negativen (bezw. positiven) Gruppen negativer (bezw. positiver) gemacht wird, und die Farbe wieder verlieren, wenn diese Differenz der elektrischen Eigenschaft wieder kleiner wird, dadurch daß auch die andere Komponente in gleicher Weise belastet wird, ist ein Verhalten, das bei den Triphenylmethan-Farbstoffen die bekannten Farbunterschiede zwischen freien Basen (bezw. Säuren) und ihren Salzen mit einem oder mehreren Säure- (bezw. basischen) Äquivalenten analog zu deuten gestattet. Führt man in den stickstofffreien Benzolkern des Malachitgrüns ein Chlor ein, so wird die Farbe zu blau zurückgedrängt, führt man dagegen das Chlor in den basisch gebliebenen Stickstoff ein, so geht die Farbe bis zu gelb zurück, d. h. zur Farbe der freien Farbbase, indem sich die Wirkungen der beiden Säurereste aufheben. Hängen umgekehrt an der negativen Komponente mehrere basische Stickstoffreste, so ist bei der Salzbildung Farbvertiefung zu erwarten (Safranin). In diesem Licht betrachtet, kommen also den Halogenen oder der Hydroxyl- oder Amidogruppe an sich weder eine farbvertiefende, noch eine farbaufhellende Wirkung zu, sondern sie können die Farbe vertiefen oder sie abschwächen, je nachdem sie die Differenz im positiven und negativen Verhalten der beiden Komponenten des Farbkörpers vergrößern oder verkleinern.

Das Keton I wurde aus Glutarsäuredimethylester (Sdp. 209—210° unkor.) und Magnesiumbrombenzol in ätherischer Lösung analog nach diesen Berichten 37, 1468 [1904] bereitet. Es mußte ein

großer Überschuß der Magnesiumverbindung verwandt werden, da sonst reichliche Mengen eines Zwischenproduktes (Ester II?) entstehen.

II. $(C_6H_5)_2C:CH.CH_2.CH_2.COOCH_3$

stehen. Das in verdünnte Schwefelsäure gegossene Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt und der Rückstand in Eisessig aufgenommen. Das Keton schied sich langsam, event. auf Zusatz von Petroläther, in derben, farblosen Krystallen ab. Aus 25 g Glutarsäureester wurden so kaum 7 g Keton erhalten. Schmelzpunkt (aus Eisessig umkrystallisiert) 176°. Wurde Magnesiumbrombenzol nur in annähernd berechneter Menge verwandt, so schied sich aus dem Eisessig nur der Ester II (Schmp. 120°) aus, der sich in konzentrierter Schwefelsäure grünstichig gelb löst. Spuren des Ketons färben diese Säure blaugrün, stärkere Lösungen sind in der Durchsicht rot, in der Aufsicht blaugrün. Salzsäure gibt keine Färbung. Die Farbe in Schwefelsäure ist offenbar nicht dem Keton selbst, sondern einem in Petroläther etwas schwerer löslichen Kondensationsprodukt zuzuschreiben. Schüttelt man nämlich die Schwefelkohlenstofflösung des Ketons mit konzentrierter Schwefelsäure und zersetzt das Farbsalz sofort wieder mit Eiswasser, so erhält man ein farbloses Öl, das sich in Eisessig auf Zusatz einer Spur Mineralsäure blaugrün färbt, mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Reaktion wie das Keton gibt und aus der Petrolätherlösung mit gasförmiger Salzsäure stark metallglänzende, schwarzblaue Nadeln abscheidet, die in der Durchsicht braungelb sind, zur Analyse aber noch nicht in genügender Menge gewonnen werden konnten und weiter untersucht werden. Das Keton kann ähnlich wie etwa der Triphenylessigester aus Lösungen, die überschüssiges Magnesiumbrombenzol enthalten, unverändert wiedergewonnen werden. Auch von Hydroxylamin oder Phenylhydrazin wird es nicht angegriffen.

Keton I.

0.1492 g Sbst.: 0.484 g CO_2 , 0.083 g H_2O .

$C_{23}H_{20}O$. Ber. C 88.46, H 6.41.

Gef. » 88.47, » 6.18.

Ester II.

0.1548 g Sbst.: 0.4588 g CO_2 , 0.085 g H_2O .

$C_{18}H_{18}O_2$. Ber. C 81.20, H 6.76.

Gef. » 80.83, » 6.10.

Chinon (Chloranil) + Benzidin.

Chinon und Benzidin geben, in molekularen Mengen in Chloroformlösung zusammengegeben, einen Krystallbrei blauvioletter Nadeln mit rötlichem Metallglanz, die unscharf gegen 118° schmelzen, dann

wieder fest werden und sich über 200° zersetzen. Beim Liegen an der Luft bräunen sie sich unter Zersetzung.

0.3400 g Sbst.: 30 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 9.62. Gef. N 10.05.

Chloranil, in einem Filter mit kalter, gesättigter Chloroform-Benzidin-Lösung übergossen, gibt ein schwarzgrünes, sofort zu braungrünen und violetten Nadeln erstarrendes Filtrat (die Lösung von Chinon + Benzidin in Chloroform ist nur braunrot). Das Produkt konnte nicht gereinigt werden. Es entwickelt schon nach kurzem Stehen Isonitrilgeruch.

Dijoddiphenyl-dichlorid + Benzidin.

In eine Chloroformlösung des Dijoddiphenyls wurde ohne Kühlung Chlor eingeleitet. Der entstehende gelbliche Krystallbrei stellt reines Dichlorid dar, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und bis gegen 146° unter Aufkochen schmilzt.

0.3642 g Sbst. gaben 0.5798 g Chlorsilber + Jodsilber, hieraus durch Überleiten von Chlor Gewichtsabnahme 0.1340 g. Berechnet für $C_{12}H_8J_2Cl_2$ wurden 0.5780 g Chlorsilber und 0.1397 g Gewichtsabnahme.

Kocht man dieses Pulver mit einer Lösung von Benzidin in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so erhält man ein violettblaues Pulver. Ein bloßes Gemenge aus Dijoddiphenyl und aus einem Farbsalz kann dies nicht sein, da das in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Dijoddiphenyl in Lösung bleiben und sich vollständig auswaschen lassen müßte.

0.2875 g Sbst. gaben 0.3315 g AgCl + AgJ und 0.0776 g Gewichtsverlust im Cl-Strom. Für Benzidin + Chlorid berechnen sich 0.3293 g AgCl + AgJ und 0.0798 g Gewichtsabnahme.

0.3746 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{24}H_{20}N_2Cl_2J_2$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.49.

Das Pulver ist im Gegensatz zu dem aus Benzidin und Chloranil erhaltenen in Wasser und Methylalkohol ziemlich leicht löslich. Es scheidet sich dabei Dijoddiphenyl ab, und die dunkelgrünblaue Lösung verfärbt sich rasch. Es schmilzt nicht, sondern sublimiert gegen 300° unter Zersetzung und Zurücklassen ganz geringer Mengen Kohle. Ob bei diesem Produkt in der Tat in dem jodhaltigen, stickstofffreien Teil die negativ-chinoide Hälfte des Farbkomplexes zu suchen ist, läßt sich erst nach Beschaffung weiteren Materials entscheiden.