

säure als eine dunkelgefärbte Krystallmasse. Durch Waschen mit wenig Methylalkohol und Umkrystallisieren aus Eisessig geht sie in gelbweiße Blätter über, die sich bei 124—125° zersetzen.

0.2369 g Sbst.: 33.2 cem trockner Stickstoff (16.5°, 728 mm). — 0.2082 g Sbst.: 0.8064 g BaSO₄.

C₄H₈N₂S₂. Ber. N 15.5, S 53.4.

Gef. » 15.8, » 53.2.

0.1391 g Sbst. in 17.65 g Phenol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.315°.

Mol.-Gew. Ber. 180.3. Gef. 180.

Die Substanz gibt die gewöhnlichen Reaktionen der Sulfamide: Schwärzt in der Wärme alkalische Bleilösung usw. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol, beim Erwärmen aber tritt Zersetzung ein. In Eisessig wird das Sulfamid nur spurenweise zersetzt, doch darf man beim Umkrystallisieren nicht zu hoch erhitzen. Dies ist auch nicht nötig, da der Temperaturkoeffizient ziemlich groß ist.

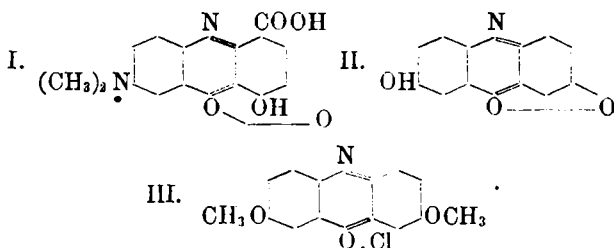
Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium.

441. F. Kehrmann und A. Beyer: Über die Methylierung des Gallocyanins, des Pyrogallins und des Azurins.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 11. November 1912.)

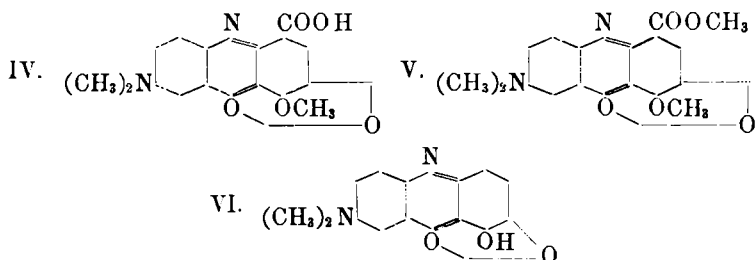
Es ist seit langem bekannt, daß sich Gallocyanin (Formel I) durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure in der Carboxylgruppe methylieren läßt. Der so erhaltene Methylester¹⁾ dient unter dem Namen »Prune« in der Textilfärberei zu den gleichen Zwecken wie Gallocyanin, kann aber auch zum Färben von tannierter Baumwolle Verwendung finden.



¹⁾ welcher auch aus Gallussäure-methylester dargestellt wird. D. R.-P. 45786 [1887].

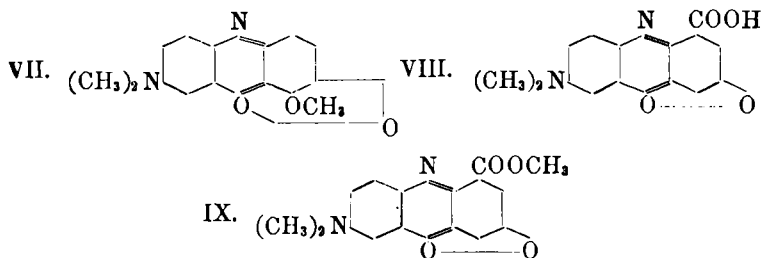
Nachdem der eine von uns gemeinsam mit H. Vogt¹⁾ gefunden hatte, daß das Resorufin (Formel II) durch völlige Methylierung in wasserbeständige Oxoniumsalze übergeführt werden kann (Formel III), war es angezeigt, die Methylierung des Gallocyanins und verwandter Körper etwas eingehender zu studieren. Die Verhältnisse gestalten sich hier weit verwickelter, wie beim Resorufin, und die Trennung der Reaktionsprodukte bot in der Tat ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten, die erst überwunden wurden, nachdem eine große Anzahl von Tastversuchen den Weg gezeigt hatten.

Wir haben aus dem Gallocyanin zunächst ein Isomeres (Formel IV) des »Prune« durch Methylieren des Phenolhydroxyls dargestellt. Dieses geht durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure in den Ätherester (Formel V) über.



Letzterer ist in Alkalien unlöslich und wird durch Methylsulfat in Nitrobenzollösung in ein Gemisch von mindestens zwei Körpern verwandelt, deren Trennung uns noch nicht gelungen ist.

Das Pyrogallin (Formel VI) unterscheidet sich vom Gallocyanin durch die Abwesenheit der Carboxylgruppe. Es liefert einen in Alkalien unlöslichen Phenoläther (Formel VII), während das Azurin, welches sich vom Gallocyanin durch den Mindergehalt einer Hydroxylgruppe unterscheidet (Formel VIII),



einen in Alkalien unlöslichen Ester gibt (Formel IX).

¹⁾ A. 372, 352 [1910].

Experimenteller Teil.

Ehe wir zur Beschreibung der Methylierungsversuche übergehen, halten wir es für notwendig, die bisherigen Angaben über die Eigenschaften der Ausgangskörper etwas zu vervollständigen, da diese bisher nicht genügend charakterisiert erscheinen.

I. Gallocyanin. Zur Darstellung eines reinen Präparates wurde das käufliche mit Natriumcarbonat in Lösung gebracht, filtriert und mit verdünnter Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen und Filtrieren in Wasser und Natriumbicarbonat gelöst, nochmals filtriert, mit verdünnter Essigsäure gefällt, gewaschen und getrocknet.

Zum Umkrystallisieren eignet sich Xylol, welches beim Sieden weit mehr löst als bei Zimmertemperatur.

Man erhielt so metallisch grüne Krystallkörner, welche sich in kaltem Wasser nicht, dagegen in siedendem etwas mit rein blauer Farbe lösen. Die gleiche Farbe besitzt die Lösung in Bicarbonat; diese enthält ohne Zweifel das Carboxylsalz ohne Strukturänderung. Mit wenig Lauge erhält man zuerst die gleichen blauen Salze, die mit mehr Lauge in die violetten Di-Salze übergehen, in welchen auch die Phenol-Hydroxylgruppe an der Salzbildung beteiligt ist. Erwärmen mit überschüssiger Lauge zersetzt langsam unter Entwicklung von Dimethylamin. Eisessig gibt mit Gallocyanin ein violettrotes Acetat, welches durch Wasser völlig hydrolysiert wird. Die Lösung in konzentrierter HCl (Dichlorhydrat) ist blau und wird durch Verdünnen mit Wasser rot (Monochlorhydrat). Letzteres wird durch Wasser stark hydrolysiert. Konzentrierte Schwefelsäure, enthaltend 5% Anhydrid, gibt eine rote Lösung (Trisulfat), welche durch Wasserzusatz zuerst blau (Disulfat) und dann rot (Monosulfat) wird. Gallocyanin liefert also mit Säuren drei Salzreihen.

II. Prune. Die Firma Durand-Huguenin & Co. in Basel hatte die Liebenswürdigkeit, uns ein schon recht reines Präparat dieses Farbstoffs zur Verfügung zu stellen, wofür wir nicht verfehlen möchten, auch an dieser Stelle unseren besten Dank abzustatten.

Zum Zweck der Darstellung eines völlig reinen Präparats der Base wurde das Rohprodukt in warmer, sehr verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und durch Zusatz von starker Salzsäure das Chlorhydrat gefällt. Dieses, abgesaugt, gewaschen und getrocknet, wird durch Erwärmen mit viel Wasser nahezu völlig hydrolysiert, indem das imere Anhydrid der Prune-Base in Gestalt eines krystallinischen Niederschlags ausfällt. Letzterer wurde aus Xylol umkrystallisiert und ergab kleine goldglänzende Krystallkörner, welche folgendes Verhalten zeigen. In organischen Lösungsmitteln ist es im allgemeinen

etwas leichter löslich als Gallocyanin mit violetter bis rein blauer Farbe. Bicarbonat bildet in der Kälte kein Salz (Unterschied gegen Gallocyanin). Alkalien, Ammoniak und neutrale Carbonate geben violette Phenolate, welche sich beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali langsam unter Entwicklung von Dimethylamin zersetzen. Die blaue Lösung in Eisessig scheidet beim Verdünnen, falls nicht zu konzentriert, nichts aus. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht ebenfalls ein blaues zweisäuriges Salz, welches durch Verdünnen in das violettrote einsäurige übergeht. Gegenüber schwach rauchender Schwefelsäure (von 5-proz. SO_2 -Gehalt) verhält sich Prune wie Gallocyanin und gibt 3 Salzreihen. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist rotstichiger und bedeutend waschechter, wie die mit Gallocyanin erhaltene.

III. Pyrogallin. Wir benutzen diesen Namen für das von der Firma Bayer & Co. in den Handel gebrachte, entcarboxylierte Gallocyanin, da es zum Pyrogallol in der gleichen Beziehung steht, wie Gallocyanin zur Gallussäure. Immerhin scheint es, wie wenn dessen direkte Darstellung aus Pyrogallol bisher nicht, oder doch nicht befriedigend, gelungen sei.

Das von uns untersuchte Material verdanken wir dem lebenswürdigen Entgegenkommen der Firma Farbwerke vorm. Bayer & Co. Zur völligen Reinigung wurde aus seiner heiß filtrierte, schwach salzsauren Lösung das Chlorhydrat mit Kochsalz gefällt, dieses in Wasser gelöst, mit Natriumacetat das Anhydrid der Base gefällt, gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkrystallisiert, welches beim Siedepunkt etwa 0.5 g davon im Liter löst. Es bildet kleine Krystalle mit graugrünem Reflex, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$. Ber. C 65.62, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 65.58, » 4.84, » 10.75.

In organischen Lösungsmitteln im allgemeinen noch weniger löslich wie Gallocyanin. Die Lösungen sind rot bis violett gefärbt, während diejenigen des Gallocyanins violett bis reinblau sind. In heißem Wasser mit blauvioletter Farbe ziemlich löslich. Überhaupt ist die Substanz dem Prune ähnlicher wie dem Gallocyanin, was mit Rücksicht auf ihre Zusammensetzung nicht wundernehmen kann. Der Schmelzpunkt wurde bei 240 – 241° gefunden. Gegen Bicarbonate indifferent, gibt der Körper mit Laugen und Monocarbonaten rotviolette Phenolate. Das Verhalten gegen Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist dasjenige des Prune. Der Tanninlack ist etwas bläustichiger.

IV. Azurin¹⁾. Wir stellten den Farbstoff, der anscheinend nie in den Handel gekommen ist, durch 5-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler eines Gemisches von 20 g 3.5-Dioxy-benzoessäure, 25 g Nitroso-dimethylanilin-Chlorhydrat und 400 ccm Methylalkohol dar. Das nach dem Erkalten auskristallisierte Produkt wurde in Wasser und Bicarbonat gelöst, filtriert, mit Essigsäure gefällt, gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert, welches nur etwa 0.2 g im Liter löst. So wurden kleine metallglänzende Kryställchen erhalten, welche bei 280° noch nicht verändert werden. Die roten bis violetten Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren stark feuerrot, wodurch sich der Körper von den drei anderen vorstehend beschriebenen unterscheidet²⁾. Die heiße wäßrige Lösung ist violettblau und fluoresciert ebenfalls stark rot. Bicarbonate, Laugen und Ammoniak lösen mit blauer Farbe und roter Fluorescenz. Die ätzalkalischen Lösungen sind nicht beständig, sondern zersetzen sich langsam bei Zimmertemperatur, rascher in der Wärme, unter Grünfärbung und Bildung von Dimethylanilin.

Die grünlichblaue Lösung in konzentrierter Salzsäure (zweisäuriges Salz) wird durch Verdünnen mit Wasser rot (eiusäuriges Salz). Schwach rauchende Schwefelsäure löst mit violetter, durch Verdünnen mit Eis über blau in rot übergehender Farbe (Existenz von 3 Salzreihen).

Einwirkung von Methylsulfat auf Gallocyanin.

I. Phenoläther des Gallocyanins (Iso-Prune) (Formel IV).

5 g reines Gallocyanin wurden bei Zimmertemperatur in 232 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst und tropfenweise unter starkem Schütteln 5 g Dimethylsulfat hinzugefügt. Nach 3 Stdn. ist die Reaktion zu Ende und die Lösung kirschrot geworden. Nun wurde mit kaltem Wasser auf 2 l verdünnt, noch 400 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zugesetzt und vorsichtig mit Essigsäure angesäuert, wodurch die Hauptmenge des unangegriffenen Gallocyanins, etwa 10%, ausgefällt wurde. Das Filtrat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung extrahiert, wodurch noch etwas Gallocyanin und sein Phenoläther, welchen wir der Einfachheit halber als »Iso-Prune« bezeichnen wollen, in die wäßrige Schicht übergehen. Um diese beiden von einander zu trennen, säuert man wieder mit Essigsäure vorsichtig an, filtriert von dem ausgeschiedenen Gallocyanin,

¹⁾ D. R.-P. 57938 [1890] B. A. S. F.

²⁾ Als Dimethyl-resorufamincarbonsäure stimmt der Körper in der Fluorescenz mit dem Dimethyl-resorufamin überein.

extrahiert von neuem mit Chloroform, schüttelt mit Bicarbonat aus und versetzt wieder mit wenig Essigsäure und etwas Natriumacetat. Falls kein Gallocyanin mehr ausfällt, extrahiert man nochmals mit Chloroform, destilliert dieses ab und krystallisiert den Rückstand aus Xylol um. So wurden mikroskopische Kryställchen erhalten, welche beim Trocknen ein leichtes dunkelblaues Pulver bilden und bei 203—204° schmelzen. Sie wurden zur Analyse bei 100—110° getrocknet.

$C_{16}H_{14}N_2O_5$. Ber. C 61.14, H 4.45, N 8.91.

Gef. » 61.25, » 4.57, » 8.45.

Der Körper ist in organischen Lösungsmitteln durchweg löslicher als Gallocyanin und auch löslicher als Prune. Diese Lösungen sind violettrot bis blau gefärbt.

In reinem Wasser, in Bicarbonatlösung und in Laugen löst sich die Substanz mit rein blauer Farbe, welche auch nach Zusatz überschüssigen Alkalis bestehen bleibt. Nach längerem Stehen der alkalischen Lösung tritt jedoch Zersetzung ein, und die Lösung wird grün mit brauner Fluorescenz. Konzentrierte Salzsäure löst blau (zweisäuriges Salz) und wird auf Wasserzusatz rot (einsäuriges Salz). Letzteres läßt sich durch Chlornatrium aussalzen und ist weniger hydrolysierbar, wie Gallocyaninchlorhydrat. Mit konzentrierter Schwefelsäure von 5 Prozent Schwefelsäureanhydrid-Gehalt erhält man eine rote Lösung, die durch Verdünnen zuerst blau und dann rot wird (Existenz von 3 Salzreihen). Die Ausbeute an Iso-Prune läßt zu wünschen übrig.

II. Dimethyl-gallocyanin (Formel V).

Die nach Entfernung des Gallocyanins und des Iso-Prunes resultierende Chloroformlösung gibt beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge eine gewisse Menge Prune an diese ab, während der Ätherester im Chloroform bleibt. Schüttelt man dieses nun mit starker Salzsäure, so wird es extrahiert und kann aus der sauren Lösung nach dem Verdünnen mit etwas Wasser durch Kochsalz als Chlorhydrat ausgesalzen werden. Durch Zersetzen mit Wasser und Natriumacetat wird die Base in Freiheit gesetzt. Die Ausbeute betrug etwa 20% vom angewandten Gallocyanin.

Mit besserer Ausbeute erhält man den Körper jedoch aus dem Prune. Man verfährt wie bei der Methylierung des Gallocyanins, schüttelt die Reaktionsmasse nach Zusatz einer genügenden Menge Natriumacetat mit Chloroform aus, wäscht die Chloroformlösung mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser, destilliert ab und krystallisiert den Rückstand aus Benzol um. 5 g Prune ergaben so 1.2 g reinen Ätherester.

In Wasser fast unlösliche, in organischen Lösungsmitteln meistens gut lösliche, dicke, gut ausgebildete, bronzeglänzende Prismen, welche bei 197° schmolzen. Sie wurden zur Analyse gepulvert und bei 100—110° getrocknet.

$C_{17}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 62.19, H 4.87, N 8.53.
Gef. » 61.23, » 5.02, » 8.45.

Zur Salzbildung mit Basen ist der Ätherester nicht befähigt, gibt dagegen mit Säuren gut krystallisierende Salze, welche durch viel Wasser partiell hydrolysiert werden. Fixiert sich nicht auf Metallbeizen, dagegen auf tannierter Baumwolle mit violettblauer Farbe.

Schwach rauchende Schwefelsäure (5 Prozent Schwefelsäureanhydrid) gibt eine rote Lösung, welche durch Verdünnen mit Eis über blau in rot übergeht (Existenz von 3 Salzreihen mit Säuren).

Platinchlorwasserstoffsäure fällt aus der wäßrigen, schwach sauren, roten Lösung des Chlorhydrats das in Wasser fast unlösliche Chloroplatinat als zunächst amorph, beim Stehen bald krystallinisch werdenden, fast schwarzen Niederschlag, welcher zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

$(C_{17}H_{17}N_2O_3Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 38.27, H 3.19, Pt 18.29.
Gef. » 38.48, » 3.25, » 18.47.

Versetzt man die verdünnte, wäßrige Lösung eines Salzes mit überschüssiger Lauge, so geht die zunächst blaue Farbe bald in hellgrün über und nimmt eine braune Fluorescenz an. Es scheint hierbei derselbe Körper zu entstehen, wie aus dem Iso-Prune.

Methylierung des Pyrogallins (Formel VII).

1 g wurde in 60 ccm n_{10} -Natronlauge gelöst und zu der rotvioletten Lösung 1 g Methylsulfat tropfenweise unter Schütteln hinzugefügt. Wenn alles Methylsulfat verschwunden war, wurde auf 1 l mit Wasser verdünnt, mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit verdünnter Lauge und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und konzentriert. So wurden metallgrüne Prismen erhalten, welche bei 199—200° schmolzen, in Wasser wenig mit rein blauer Farbe, recht gut in den gebräuchlichen organischen Solvenzien mit violetter Farbe löslich sind. Wurde zur Analyse bei 100—110° getrocknet.

$C_{15}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 66.66, H 5.18, N 10.37.
Gef. » 66.16, » 5.14, » 10.25.

Zur Salzbildung mit Basen unfähig, verbindet sich der Äther mit Säuren zu gut krystallisierenden, durch viel Wasser hydrolysierbaren Salzen. Konzentrierte Schwefelsäure mit 5 Prozent Schwefelsäureanhydrid gibt eine rote, durch Verdünnen über blau in rot übergehende Lösung (3 Salzreihen mit Säuren). Der Farbstoff zieht

ebensowenig wie der Diäther des Gallocyanins auf Metallbeizen, wohl aber auf Tannin mit rein blauer Farbe.

Methylierung des Azurins (Formel IX).

1 g wurde in 200 ccm Methylalkohol gelöst, mit 10 ccm stärkster rauchender Salzsäure versetzt und während 3 Stdn. auf dem Wasserbade rückfließend erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand in 1 l Wasser gelöst, mit überschüssigem Natriumacetat versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde hierauf durch Wasser mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser von dem unangegriffenen Azurin befreit, dann getrocknet und auf ein kleines Volumen verdampft. Während des Verdunstens bildeten sich metallglänzende Kryställchen, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten wurden. Sie schmelzen dann bei 190° und wurden zur Analyse bei 100—110° getrocknet.

$C_{16}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 64.43, H 4.36, N 8.72.

Gef. » 64.62, » 4.81, » 9.39.

In den meisten organischen Lösungsmitteln löst sich der Ester leicht mit roter Farbe und mehr oder weniger starker ziegelroter Fluorescenz. Aus seiner violetten, rot fluorescierenden, wäßrigen Lösung wird er auch bei Gegenwart von Carbonaten durch Chloroform, Benzol und Äther ausgeschüttelt. Carbonate in der Wärme und Laugen bei Zimmertemperatur verseifen schnell und geben eine grüne, braun fluorescierende Lösung, während der Geruch nach Dimethylamin auftritt.

Konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salzsäure geben blaue Lösungen, welche durch Verdünnen in rot übergehen. Das durch Kochsalz aussalzbare Chlorid wird durch Wasser stark hydrolysiert.

Theoretische Folgerungen aus den vorstehend mitgeteilten Tatsachen behalten wir uns einstweilen vor.

Mülhausen i. E., 25. August 1910, Organ. Laboratorium der Städt. Chemie-Schule.