

**82. Richard Willstätter und Gustav Schudel:
Über die Isolierung von Farbstoffen mit Pikrinsäure und
Dichlor-pikrinsäure.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der K. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 11. Februar 1918.)

Für die Untersuchung der in der Natur verbreiteten Farbstoffe der Benzo-pyrylium-Gruppe war die von Willstätter und Everest angegebene Anthocyanidin-Probe¹⁾ von Nutzen, nämlich die Prüfung, wie sich die Oxoniumfarbstoffe zwischen ihren wäßrigen Lösungen und Amylalkohol verteilen. Die zuckerfreien Farbstoffe lassen sich mit dieser Verteilungsmethode ziemlich leicht isolieren, die natürlich vorkommenden Glucoside entweder gar nicht oder nur schwierig. Bei vielen, den Diglucosiden, ist die Verteilung derart, daß sie fast quantitativ in der wäßrigen Lösung bleiben, bei den Monoglucosiden so, daß sie zwar teilweise in Amylalkohol übergeben, aber zu wenig darin löslich sind, als daß die Extraktion durch Amylalkohol für präparative Zwecke brauchbar wäre.

Die Anwendung der pikrinsauren Salze dieser Farbstoffe ermöglicht einen methodischen Fortschritt. Die in Wasser leicht, aber in Äther und anderen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln unlöslichen Farbstoffe lassen sich mit Hilfe von Pikrinsäure aus wäßriger Lösung in organische Solvenzien überführen. Dieses Verfahren ist zur Isolierung von Anthocyanen und auch von anderen basischen Farbstoffen aus verschiedenen Klassen anwendbar.

Fuchsin geht beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit Pikrinsäure und Schütteln mit Äther vollständig in die ätherische Schicht über; ähnlich verhält sich Parafuchsin, dessen Pikrat aber aus der ätherischen Lösung rasch zum großen Teil auskristallisiert.

Die Farbstoffe der Anthocyan-Gruppe unterscheiden sich bei Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung der Chloride folgendermaßen in ihrer Verteilung:

Anthocyanidine (z. B. Cyanidin) gehen aus wäßriger Lösung mit Pikrinsäure quantitativ in Äther über.

Monoglucoside (wie Chrysanthemin) und Diglucoside (wie Cyanin) gehen auch mit Pikrinsäure gar nicht in alkoholfreien Äther über.

Mit geeigneten organischen Lösungsmitteln kann man aber auch die Pikrate der glucosidischen Farbstoffe ihrer wäßrigen Lösung ent-

¹⁾ A. 401, 189, 205 [1913]; 408, 15, 34 [1914]; 412, 113, 200 und 208 [1916].

ziehen. Das Verhalten wird durch die Verteilungszahl¹⁾ gekennzeichnet, die den aus wäßriger Lösung durch Amylalkohol oder allgemeiner von einem organischen Lösungsmittel aufgenommenen Bruchteil eines Farbstoffes in Prozenten angibt.

Verteilungszahlen der Pikrate.

Lösungsmittel	Monoglucosid-pikrat	Diglucosid-pikrat
Diäthylketon	ca. 50	0
Amylalkohol	80—90	ca. 30
Amylalkohol (2 Teile) + Acetophenon (1 Teil)	100	70—80

Mit Hilfe von Pikrinsäure und Diäthylketon lassen sich also Anthocyane mit einem und mit zwei Zuckerresten gut analytisch unterscheiden; es gelingt auch, sie in präparativem Maßstab zu trennen mit Hilfe eines anderen Ketons, des Carvons, dessen Lösungsvermögen für die Pikrate größer ist. Endlich lassen sich mit Acetophenon, das zweckmäßig mit Amylalkohol verdünnt wird, sogar die Farbstoffe von der Art des Cyanins aus wäßriger Flüssigkeit, z. B. aus dem Saft von Früchten, extrahieren.

Für die praktische Anwendung ist indessen die Verteilung der glucosidischen Farbstoffpikrate zum Teil noch zu ungünstig, und namentlich ist ihre Löslichkeit im allgemeinen viel zu gering. Manche substituierte Pikrinsäuren, wie Chlor-pikrinsäure, die von S. Tijmstra²⁾ beschrieben worden ist, und besonders die von J. J. Blankisma³⁾ erwähnte Dichlor-pikrinsäure, bieten den Vorteil, daß ihre Verbindungen mit den basischen Farbstoffen viel leichter löslich in organischen Solvenzien sind. Freilich bedingt die große Löslichkeit der Dichlor-pikrinsäure in Wasser, daß mehr Reagens erforderlich ist. Die Anwendung von Styphninsäure war dagegen nicht vorteilhaft.

Die wäßrige Lösung von Fuchsin und Parafuchsin gibt beim Versetzen mit viel Dichlor-pikrinsäure den Farbstoff vollständig an Äther ab, und er bleibt in diesem gelöst. Auch Safranin wird bei Gegenwart von Dichlor-pikrinsäure durch Diäthylketon mit gelbroter Farbe extrahiert. Methylenblau wird von Äther vollständig als Dichlor-pikrat extrahiert, das aber rasch in bronzeglänzenden Prismen auskrystallisiert.

Die Überlegenheit der Dichlor-pikrinsäure bei der Isolierung der Anthocyane zeigt die nachfolgende Tabelle. Es gelingt schon mit Äther, die monoglucosidischen Farbstoffe zu extrahieren. Viel günstiger

¹⁾ A. 412, 200, 208 [1916].

²⁾ R. 21, 292 [1902].

³⁾ R. 27, 36 [1908].

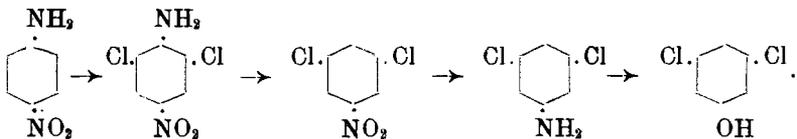
sind Verteilung und Löslichkeit bei anderen Solvenzien. Gemische von Acetophenon und Amylalkohol extrahieren Cyanin und andere Diglucoside mit einem Male vollständig aus der sehr verdünnten wäßrigen Lösung in Form der Dichlor-pikrate.

Verteilungszahlen der Dichlor-pikrate.

Lösungsmittel	Monoglucoside	Diglucoside
Äther	40	ungefähr 3
Diäthylketon	fast 100	ca. 60
Amylalkohol	100	ca. 90
Acetophenon (1 Teil) + Amylalkohol (2 Teile)	100	100

Während die Abscheidung der Anthocyane durch Krystallisation ihrer Pikrate auf die Fälle beschränkt ist (Önin, Myrtillin, Idaein, Malvin), in denen sich die Salze durch Schwerlöslichkeit auszeichnen, ist die Extraktion der Pikrate allgemein anwendbar. Für die Darstellung der Farbstoffe ist nur zu beachten, daß Alkalisalze der Pikrinsäuren in die organischen Lösungsmittel mit übergehen. Über die Anwendung des Dichlor-trinitro-phenols zur Isolierung von Anthocyanen, z. B. zur Darstellung des sehr schwer rein zu erhaltenden Farbstoffs der roten Rübe, wird später an anderem Orte berichtet, hier soll nur die Gewinnung der als Reagens nützlichen Dichlor-pikrinsäure beschrieben werden.

Darstellung von 3.5-Dichlor-phenol.



1-Amino-4-nitro-2.6-dichlor-benzol. Darstellung am besten nach B. Flürscheim¹⁾ durch Einleiten von Chlor bei 0° in die Lösung von Nitranilin (100 g) in Eisessig (300 g) und konz. Salzsäure (600 g) bis zur Gewichtszunahme von 101 g; Ausbeute fast theoretisch.

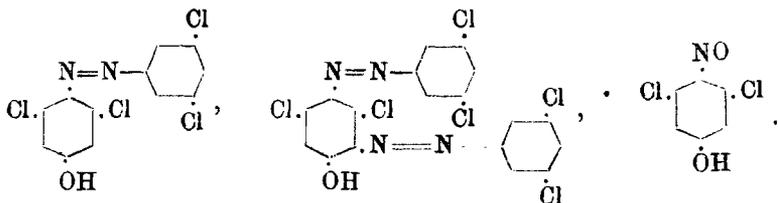
1-Nitro-3.5-dichlor-benzol; im wesentlichen nach A. F. Holleman²⁾. Dichlor-nitranilin (103 g) wird fein gepulvert in Alkohol (570 cem) suspendiert und unter Schütteln mit konz. Schwefelsäure (100 g) vermischt; das in feiner Verteilung abgeschiedene Sulfat verrührt man 1 1/2 Stunden bei 20° mit dem gepulverten Nitrit. Die Zersetzung der Diazoverbindung verläuft am glattesten, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zum Eintritt der Stickstoff-Entwicklung erwärmt und die Temperatur nie über 50°

¹⁾ Soc. 93, 1772 [1908].

²⁾ R. 23, 357 und zwar 366 [1904].

steigen läßt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wird die Zersetzung im siedenden Wasserbad vervollständigt. Das Produkt wird durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus Alkohol von ein wenig Phenoläther befreit. Ausbeute 78–79 g (82–83% der Theorie).

Den Nitrokörper reduziert man mit Eisenfeile und Salzsäure¹⁾. Aus dem 3.5-Dichlor-anilin ist das 3.5-Dichlor-phenol von J. J. Blanksma²⁾ durch Einwirkung von viel Nitrit und verdünnter Schwefelsäure bei Wasserbad-Temperatur dargestellt worden. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist unbefriedigend. In dem dunkelbraunroten Gemisch von Nebenprodukten fanden wir in reichlicher Menge 4-Mono- und 2.4-Disazofarbstoff und 4-Nitroso-3.5-dichlor-phenol:



Diese Azofarbstoffe entstehen dadurch, daß schon gebildetes Phenol mit noch vorhandener Diazoverbindung sogar in der schwefelsauren Lösung kuppelt. Aus dem beim Verkochen nach Blanksma entstehenden Gemisch lassen sich die Bestandteile in folgender Weise isolieren. Beim Auflösen in Äther hinterbleibt ein Teil des Disazofarbstoffs, der darin sehr schwer löslich ist. Die ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand in Benzol gelöst. Beim Ausschütteln der benzolischen Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge bleibt der Disazofarbstoff quantitativ zurück, als Natriumsalz im Benzol gelöst. Die wäßrig-alkalische Lösung gibt den Monoazofarbstoff als Natriumsalz an Äther ab, bei häufigem Ausschütteln vollständig. Dabei bleibt in der wäßrigen Schicht das Phenol und sein Nitroso-derivat, die durch Umkrystallisation aus Petroläther getrennt werden.

Man kann statt dessen die wäßrig-alkalische Lösung mit mehr Natriumhydroxyd versetzen und weiter ausäthern. Dann geht auch das Nitroso-phenol als Natriumverbindung in Äther über, während das Phenol in der wäßrigen Lösung hinterbleibt. Der Disazofarbstoff wird also durch sein benzollösliches Natriumsalz, der Monoazofarbstoff durch seine ätherlösliche Natriumverbindung isoliert, das Nitroso-phenol durch sein aus starker Lauge in Äther gehendes Natriumsalz.

So lange das Dichlor-phenol Nitrosokörper enthält, ist es gelb, auch in ätherischer Lösung, und namentlich ist seine alkalische

¹⁾ Vergl. A. F. Holleman, R. 23, 367 [1904] und 25, 186 [1906].

²⁾ R. 27, 25, 29 [1908].

Lösung intensiv gelb, während das reine Phenol sich in Alkalien farblos löst.

4-[3'.5'-Dichlor-benzolazo]-3.5-dichlor-phenol, $C_{12}H_6ON_2Cl_4$; aus den Komponenten in Sodalösung dargestellt, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden, flachen, braunroten Prismen vom Schmp. 191—192° (korr.), leicht löslich in Äther. Das Natriumsalz kristallisiert aus Natronlauge in schönen, gelben Prismen; es verteilt sich zwischen Äther und sehr verdünnter Lauge und geht aus 20-prozentiger mit einem Male quantitativ in Äther.

0.1496 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{12}H_6ON_2Cl_4$. Ber. N 8.34. Gef. N 8.58.

Der Disazofarbstoff $C_{18}H_8ON_4Cl_6$ bildet lange, glänzende, orangefarbige Nadeln vom Schmp. 260—261° (korr.), Sein Natriumsalz geht aus verdünnter Natronlauge quantitativ in Äther über.

0.1594 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 720.6 mm).

$C_{18}H_8ON_4Cl_6$. Ber. N 11.01. Gef. N 11.25.

4-Nitroso-3.5-dichlor-phenol, $C_6H_3O_2NCl_2$, durch Eintropfen von Schwefelsäure in die Lösung von Dichlor-phenol-Natrium + Natriumnitrit dargestellt. Es kristallisiert aus heißem Wasser in feinen Prismen von sehr schwach grünlich gelber Farbe, ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther sehr leicht, in Petroläther ziemlich leicht. Schmp. 150—151° (korr.), zuvor erweichend.

0.1380 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 708.7 mm).

$C_6H_3O_2NCl_2$. Ber. N 7.30. Gef. N 6.95.

3.5-Dichlor-phenol: Das Dichlor-diazobenzol läßt sich in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure, deren Siedepunkt durch Zusatz von Sulfat erhöht wird, ziemlich glatt verkokeln, namentlich wenn man das entstehende Phenol sofort durch Abdestillieren entfernt. Ein Vorbild für dieses Verfahren war die Gewinnung von Guajacol aus o-Anisidin nach dem D. R. P. 95339 von Kalle & Co.¹⁾

3.5-Dichlor-anilin (54 g) verrührt man mit Schwefelsäure (150 ccm H_2SO_4 + 660 ccm H_2O) zu einem feinen Brei und trägt unter fortgesetztem Rühren das gepulverte Natriumnitrit (23 g) ein. Wenn die Flüssigkeit, in der sich das Dichlor-anilin-Sulfat vollständig aufgelöst, keine Salpetrigsäure-Reaktion mehr gibt, so wird sie von bald auftretenden ockergelben Flocken abfiltriert und in das lebhaft siedende Gemisch von 900 g Schwefelsäure, 500 g Wasser und 600 g Natriumsulfat (wasserfrei) eingetropt, das sich im Kolben mit abwärts gerichtetem Kühler befindet. Die Destillationstemperatur bewegt sich

¹⁾ Friedländer, IV, 124.

zwischen 145° und 155°. Zufließen und Abdampfen wird so geregelt, daß das Flüssigkeitsvolumen ungefähr konstant bleibt. Aus dem Destillat isoliert man das Phenol unter Aussalzen mit Äther; die Hauptmenge krystallisiert beim Einengen der ätherischen Lösung, die letzten Anteile werden durch Destillation unter vermindertem Druck (Sdp. 122—124° unter 8 mm) gewonnen. Die Ausbeute betrug 39.6 g, d. i. 73 % der Theorie.

Das 3.5-Dichlor-phenol (Schmp. 68°) ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich schwer löslich; es wird von Wasser bei einer Temperatur unter Handwärme verflüssigt and erstarrt beim Abkühlen wieder zu großen Prismen.

Dichlor-pikrinsäure (2.4.6-Trinitro-3.5-dichlor-phenol).

Diese Verbindung ist von J. J. Blanksma¹⁾ kurz angeführt worden. Zur Nitrierung tragen wir die Lösung von 3.5-Dichlorphenol (81.5 g) in der vierfachen Menge Eisessig allmählich ein in rote rauchende Salpetersäure (326 g) und erwärmen $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbade bis auf 70°. Dann wird die Flüssigkeit²⁾ mäßig verdünnt und mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht; das schwer lösliche Kaliumsalz saugt man ab und wäscht es aus. Das Salz wird durch Schütteln mit 2-n. Schwefelsäure und Äther zersetzt und die ätherische Lösung wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen, so daß sie keine Kaliumverbindung mehr enthält. Ausbeute etwa 90 g (ca. 60 % der Theorie).

Das Dichlor-trinitro-phenol krystallisiert aus Eisessig in blaßgelben Prismen vom Schmp. 139—140° (korr.; nach Blanksma 135°).

0.1891 g Sbst.: 0.1792 g AgCl (nach Carius). — 0.1749 g Sbst.: 0.1550 g CO₂, 0.0069 g H₂O.

C₆H₂O₇N₃Cl₂. Ber. C 24.16, H 0.34, Cl 23.80.

Gef. » 24.17, » 0.44, » 23.44.

Die Substanz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem mäßig löslich, sehr leicht in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Petroläther. Die Lösung in wasserfreiem Äther ist farblos.

¹⁾ R. 27, 25, 36 [1908].

²⁾ Die beim Nitrieren von Dichlor-phenol mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (ohne Eisessig) entstehende Lösung scheidet beim Abkühlen in rötlichgelben oder blaßgelben Krystallen ein Reaktionsprodukt ab, das erst beim Auflösen in Alkali und Ansäuern oder durch vorsichtiges Erwärmen in Dichlor-phenol übergeführt wird; es entwickelt beim Erwärmen nitrose Gase und verliert zugleich Wasser.

Die gesättigten wäßrigen Lösungen enthalten bei 19.7° in 10 ccm 0.74 g Dichlor-pikrinsäure, 0.74 g Natriumsalz, 0.055 g Kaliumsalz. Die Salze sind citronengelb, das Kaliumsalz bildet feine Nadeln, das Natriumsalz vierseitige Prismen.

88. C. Harries und Reinold Haarmann: Über einen Laboratoriums-Apparat zur Wasserdampf-Destillation im Vakuum.

(Eingegangen am 9. Februar 1918.)

Die Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum ist in der Praxis schon seit langer Zeit mit Erfolg angewendet worden¹⁾ und das Prinzip, welches man innehalten muß, um die hohe Temperatur des Wasserdampfs im Destillationskolben zu bewahren, lange bekannt²⁾.

In den Laboratorien der Hochschulen wird das Verfahren aber nur selten angewandt, und ein spezieller Apparat dafür ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.

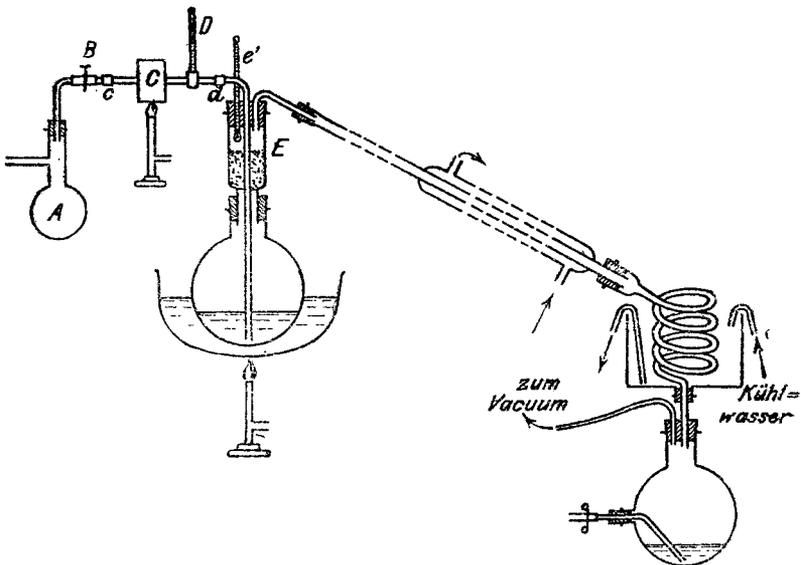


Fig. I.

¹⁾ Vergl. Engler, Höfer: Das Erdöl. Leipzig, S. Hirzel, 1916, S. 10/11.

²⁾ Privatmitteilung von Hrn. Dr. A. Schmidt, Höchst a. M., und anderen mehr.