

γ -Phenyl-*n*-butylbromid, Magnesium und Aceton.

Das dem β -Bromäthyl-methyl-anilin formal analoge γ -Phenyl-*n*-butylbromid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, ist durch eine frühere gemeinsame Untersuchung von uns¹⁾ zugänglich gemacht worden. Es kann, wenn auch mit ziemlichem Zeitaufwand gewonnen werden, wenn man aus Acetophenon, Zink und Brom-essigester die β -Methylzimsäure, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$, herstellt, diese hydriert, den Ester der β -Methyl-hydrozimsäure, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, mit Natrium zum Alkohol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ reduziert und darin das Hydroxyl durch Brom ersetzt.

Das Bromid setzt sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, mit Magnesium und Aceton ganz normal, also abweichend vom Bromäthyl-methyl-anilin, um. Beim Fraktionieren des Reaktionsprodukts geht unter 11 mm unterhalb von 100° nur ein geringer Vorlauf über, der unter gewöhnlichem Druck bei $174-176^\circ$ siedet und sich als Sekundärbutyl-benzol²⁾, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, erweist; dann folgt bei $130-140^\circ$ die Hauptmenge, und es bleibt — wiederum in geringer Quantität — das erst über 200° siedende β, η -Diphenyl-*n*-octan, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ ²⁾, das natürlich der synthetischen Wirkung des Magnesiums seine Entstehung verdankt. Der in der Hauptfraktion enthaltene tertiäre Alkohol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, der beim nochmaligen Rektifizieren ohne Anzeichen von Wasserabspaltung um 135° destilliert, erweist sich als rein.

0.1063 g Subst.: 0.3156 g CO_2 , 0.0956 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.42.

Gef. » 80.97, » 10.06.

Er stellt eine sehr zähe Flüssigkeit von nur schwachem Geruch dar.

192. Richard Möhlau: Phenole als Beizenfarbstoffe.

[Mitt. a. d. Lab. f. Farbenchem. u. Färbereitechnik d. Techn. Hochsch. Dresden.]

(Eingegangen am 25. August 1919.)

Hugo Schiff³⁾ hat wohl zuerst auf die Farbenreaktionen hingewiesen, welche organische Verbindungen mit freien Phenol-Hydroxylen (viele Phenole, Phenol-carbonsäuren, Phenol-sulfonsäuren usw.) in Gegenwart von Eisenoxydsalz in möglichst neutraler, verdünnter, wäßriger Lösung zeigen, und er sprach die Ansicht aus,

¹⁾ B. 46, 1266 [1913]. ²⁾ l. c. ³⁾ A. 159, 164 [1871].

daß die Reaktion der Gallustinktur auf Eisensalze, welcher wir unsere Schreibtinte verdanken, eine Reaktion auf freie Hydroxyle sei. Die Frage ist von E. Nickel¹⁾ weiter verfolgt und von Osw. Schluttig und G. S. Neumann²⁾ in der Richtung eingehend geprüft worden, ob die dabei auftretenden Färbungen nur in Lösung beständig sind, oder ob sie sich auch auf Papier befestigen lassen. Denn die Möglichkeit der Fixierung solcher Färbungen auf Papier ist ja die Grundbedingung für die Verwendung der fraglichen phenolischen Verbindungen zur Tintenfabrikation.

Das Ergebnis ihrer Untersuchung faßten die beiden Autoren in dem Satz zusammen: Stickstoff-freie, phenol-artige Körper liefern mit Eisensalzen auf Papier fixierbare kräftige Färbungen, wenn sie entweder zwei Hydroxylgruppen in *ortho*-Stellung oder je eine freie Hydroxyl- und Carboxylgruppe ebenfalls in *ortho*-Stellung zu einander enthalten. Sie konnten aber auch noch feststellen, daß das Vorhandensein zweier Phenol-Hydroxyle oder eines Phenol-Hydroxyls und eines Carboxyls in *ortho*-Stellung zu einander nicht genügt, um mit Eisensalzen Färbungen von der für Eisengallustinten verlangten Widerstandsfähigkeit gegen Luft, Licht und Wasser zu liefern, sondern daß die Anwesenheit dreier freier und benachbarter Phenol-Hydroxyle unumgänglich nötig ist.

Die von Schluttig und Neumann für die Eignung phenolischer Verbindungen zur Tintenbereitung ermittelte Gesetzmäßigkeit steht in engster Beziehung zu derjenigen, welche hinsichtlich der beizenfärbenden Eigenschaften phenol-artiger Farbstoffe gilt. Die für diese von C. Liebermann und St. v. Kostanecki³⁾, von v. Kostanecki⁴⁾, sowie von R. Möhlau und Steimmig⁵⁾ aufgestellten Regeln sind bekanntlich von A. Werner⁶⁾ in einen theoretischen Zusammenhang gebracht worden. Nach ihm sind beizenziehende Farbstoffe konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann. Da hierbei ein Ringschluß stattfindet und zahlreiche Untersuchungen gezeigt haben, daß für den Ringschluß bei Koordinationsverbindungen

¹⁾ Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, Berlin 1888.

²⁾ Die Eisengallustinten, Dresden 1890.

³⁾ A. 240, 245 [1887].

⁴⁾ B. 20, 3144 [1887]; 21, 3111 [1888]; 22, 1348 [1889]

⁵⁾ Z. f. Farben- u. Textilchemie 1904, 273.

⁶⁾ B. 41, 1070 [1908].

dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten, wie für den Ringschluß bei reinen Valenzverbindungen, so werden sich hauptsächlich diejenigen Stoffe als beizenziehend erweisen, bei denen die Bildung innerer Komplexsalze zu fünf- oder sechsgliedrigen Ringen führt.

Werner sieht überhaupt die Eigenschaft chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, in deren Eignung, innere Komplexsalze zu bilden, deren Metallatome gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen gebunden werden. Eine wertvolle Bestätigung hat diese Annahme durch die Arbeiten R. Scholls¹⁾ erhalten.

Die zahlreichen Untersuchungen der letzten zwanzig Jahre haben nun viele farblose organische Verbindungen zutage gefördert, welche innere Komplexsalze zu bilden vermögen, deren wesentliches Charakteristikum große Beständigkeit, verschiedene Farbe je nach der Natur der koordinativ geketteten Gruppen und Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser ist. Dazu gehören β -Diketone, α -Isonitrosoketone, α -Dioxime, Hydroxamsäuren.

Im Folgenden möchte ich zeigen, daß auch einwertige Phenole komplizierterer und mehrwertige Phenole einfacher und komplizierterer Zusammensetzung die Eigenschaften beizenziehender Farbstoffe besitzen.

Zur Ermittlung derselben bediente ich mich der von mir im Jahre 1909 gemachten Beobachtung²⁾, daß im Gegensatz zu den auf Baumwolle fixierten Scheurer-Beizen sich die auf Wolle befestigten weit leichter und kräftiger mit Beizenfarbstoffen anfärben, so daß mit solchen Beizen versehene Wolle überhaupt ein sehr empfindliches Reagens auf Beizenfarbstoffe bildet.

Im Hinblick darauf wurden geprüft:

einwertige Phenole: Phenol, α - und β -Naphthol, α - und β -Anthrol;

mehrwertige Phenole: Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, 1,2-, 1,3-, 1,8-, 2,7-Dioxy-naphthalin, Phenanthrenhydrochinon, 1,2- und 2,3-Dioxy-anthracen, Pyrogallol;

Oxysäuren: Salicylsäure, 3- und 4-Oxy-benzoessäure, 2,3-Oxy-naphthoesäure, Protocatechusäure, Gallussäure und deren Methyl-ester und 1,2-Dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure.

Von Beizen wurden bisher angewendet: auf Wolle fixiertes Aluminium, Eisen und Chrom.

¹⁾ B. 51, 1420 [1918]; 52, 565 [1919].

²⁾ R. Möhlau, Ch.-Z. 33, 1020 [1909].

Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle.

	Al	Fe	Cr
Phenol	—	—	—
α -Naphthol	—	—	—
β -Naphthol	—	—	—
α -Anthrol	braun	braun	gelbbraun
β -Anthrol	gelbbraun	gelbbraun	graubraun
Brenzcatechin	—	hellgrau	gelblichgrau
Resorcin	—	—	—
Hydrochinon	—	—	—
1.2-Dioxy-naphthalin	—	graubraun	gelbbraun
1.3-Dioxy-naphthalin	—	—	—
1.8-Dioxy-naphthalin	schwarz	braunschwarz	braunschwarz
2.7-Dioxy-naphthalin	—	—	—
Phenanthrenhydrochinon	—	—	rotbraun
1.2-Dioxy-anthracen	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
2.3-Dioxy-anthracen	rotbraun	rotbraun	rotbraun
Pyrogallol	—	dunkelgrau	gelbgrau
Salicylsäure	—	hellrot	—
3-Oxy-benzoessäure	—	—	—
4-Oxy-benzoessäure	—	—	—
2.3-Oxy-naphthoesäure	—	rotviolett	—
Protocatechusäure	—	grauviolett	hellgrau
Gallussäure	—	»	gelbgrau
Gallussäure-methylester	—	»	hellgrau
1.2-Dioxy-naphthalin-4 sulfonsäure	gelbbraun	gelbbraun	rotbraun

Die Versuche lehren, daß solche phenol-artige Verbindungen, welche ihrer Konstitution nach innere Komplexsalze zu bilden vermögen, diese Fähigkeit gewissen Metallbeizen gegenüber ebenfalls bekunden. Beim α - bzw. β -Anthrol kommt der Komplexring offenbar zwischen dem *ortho*-ständigen bzw. *para*-ständigen Sauerstoff des Hydroxyls und dem Kohlenstoff des betreffenden Methins zustande.

Betreffs der Widerstandsfähigkeit der Färbungen ist zu bemerken, daß sämtliche Ausfärbungen gegenüber 2-proz. kochender Seifenlösung, sowie gegenüber Licht und Luft bei 30-tägiger Exposition sich dauerhaft erwiesen, ausgenommen die Eisenkomplexsalzfärbungen der Salicylsäure und der 2.3-Oxy-naphthoesäure, welche vollkommen verschwanden, und diejenigen des Brenzcatechins und der Protocatechusäure, welche unter denselben Umständen an Intensität einbüßten.

Ähnliche Resultate hatten Schluttig und Neumann bei der entsprechenden Prüfung der »Eisentinten« aus Salicylsäure, Protocatechusäure, Gallussäure, Gallussäure-methylester, Brenzcatechin und Pyrogallol nach ihrer Streifenmethode auf Papier gewonnen.

Gegenüber $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure bei gewöhnlicher und bei Siedetemperatur zeigten eine hervorragende Echtheit die Färbungen mittels α - und β -Anthrol, 1,8-Dioxy-naphthalin, Phenanthrenhydrochinon, 2,3-Dioxy-anthracen und 1,2-Dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure.

Schon in der Kälte zersetzt wurden die Färbungen mittels Brenzcatechin, 1,2-Dioxy-naphthalin, Pyrogallol, Salicylsäure, 2,3-Oxy-naphthoesäure und Protocatechusäure.

In der Siedehitze verschwanden die Färbungen mittels 1,2-Dioxy-anthracen, Gallussäure und Gallussäure-methylester.

Dresden, August 1919.

193. Karl W. Rosenmund und H. Dornsaft: Über Oxy- und Dioxyphenyl-serin und die Muttersubstanz des Adrenalins.

[Aus dem Pharm. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juni 1919.)

In seinen Arbeiten über β -Oxy- α -aminosäuren¹⁾ hat Erlenmeyer jun. gezeigt, daß sich einige aromatische Aldehyde mit Glykokoll in alkalischer Lösung kondensieren, und daß aus diesen Kondensationsprodukten leicht die entsprechenden Phenyl-serine entstehen.

Die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind von Erlenmeyer genau untersucht worden:

Aus Benzaldehyd und Glykokoll entsteht zunächst unter Wasserabspaltung Benzyliden-glykokoll, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH_2 \cdot COOH$; dieses verbindet sich mit einem weiteren Mol. des Aldehyds zu Benzyliden-phenyl-serin, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(COOH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, das beim Ansäuern in Benzaldehyd und Phenyl-serin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, zerfällt.

Neben dieser Reaktion verläuft noch eine zweite, die zur Bildung von Diphenyl-oxäthylamin führt. Wie Erlenmeyer selbst²⁾ erwähnt, ist die Zahl der Aldehyde, welche in der besprochenen Weise reagieren, beschränkt. Aus dem Methyläther des Salicylaldehyds erhielt er zwar das *o*-Methoxyphenyl-serin, doch gelang es ihm nicht, den nahe verwandten Anisaldehyd in diesem Sinne zur Reaktion zu bringen, ebensowenig wie Cuminaldehyd und Oxy-aldehyde.

Es war daher wünschenswert, eine Methode zu finden, deren Anwendungsmöglichkeit weniger beschränkt ist als die erwähnte, und die insbesondere gestattet, Phenyl-serine mit Phenol-Charakter herzustellen, die möglicherweise physiologisches und biologisches Interesse beanspruchen können.

¹⁾ A. 284, 36.

²⁾ A. 337, 222.