

Titrationen: Das aus 5 g Aurin erhaltene noch feuchte Salz wird unter Stickstoff in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 2 Mol. Natronlauge gelöst und von dieser Lösung nach Bedarf in eine Bürette gedrückt.

I. 100 ccm dieser Lösung werden 15 Min. unter Stickstoff gekocht und liefern angesäuert 0.615 g Leukaurin (Schmp. 233°). 21.9 ccm davon entfärbten 20.0 ccm angesäuerter $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 14.4 ccm sind nötig, um 200 ccm angesäuerter $\frac{1}{100}$ -n. Methylenblau-Lösung zu entfärbten.

Daraus ergibt sich das Verhältnis Leukaurin:Jod:Methylenblau wie 1:4.0:0.9.

II. Eine zweite, wie vorher hergestellte Lösung hat folgende Werte ergeben: 38.0 ccm sind nötig, um 20.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zu entfärbten. 50.0 ccm verbrauchen, nachdem sie 15 Min. unter Stickstoff gekocht worden sind, 15.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 19.6 ccm sind nötig, um 50.0 ccm angesäuerte Indigcarmin-Lösung in der Kälte (0.0090-molar) zu entfärbten. Verhältnis: Jodverbrauch in der Kälte: Jodverbrauch nach der Alkalispaltung:Indigcarminverbrauch gleich 4:2.4:0.94.

237. G. Scheuing und O. Schaff:

Die Brom-Reaktion der Fuchsin-schwefligen Säure.

[Aus d. Chem. Laborat. der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. April 1923.)

Guareschi¹⁾ hat 1913 die Beobachtung gemacht, daß Fuchsin-schweflige Säure auch zum Nachweis von Brom dienen kann, da sie damit Rotvioletfärbung gibt, während Chlor wenig intensive Gelbfärbung hervorruft und Jod ohne Einwirkung bleibt. Eine Verwechslung mit der Aldehyd-Reaktion läßt sich vermeiden, besser als nach dem von Guareschi angegebenen Verfahren, wenn man Fuchsin-schweflige Säure verwendet, die keine freie schweflige Säure enthält, also eine saure Lösung von Fuchsin-leukosulfonsäure²⁾. Aldehyde geben dann, außer in hoher Konzentration und da erst beim längeren Stehen, keine Färbung. Guareschi hat die Reaktion nicht weiter untersucht; er nahm an, daß der dabei entstehende Farbstoff Tetrabrom-fuchsin sei, weil sich dieses nach einer Bemerkung von Caro und Gräbe³⁾ aus Fuchsin durch Bromwasser bildet. Wir haben im Anschluß an die erwähnte Arbeit von H. Wieland und G. Scheuing²⁾ über die Farbreaktion der Fuchsin-schwefligen Säure mit Aldehyd auch diese Reaktion untersucht, um festzustellen, wieweit der Mechanismus der Farbstoffbildung Ähnlichkeit zeigt mit der Aldehyd-Reaktion.

Gibt man zu einem Überschuß von Bromwasser in der Kälte eine verd. salzaure Lösung von Parafuchsin-leukosulfonsäure, so entsteht sofort ein blauer, flockiger Niederschlag. Dieser ist schwefelfrei und macht aus Jodkali Jod frei, enthält also Perbromid. Er stellt ein Gemisch von einem Farbstoff und einem farblosen Körper dar, die auf folgendem Weg getrennt werden können: Das Rohprodukt wird durch Verreiben mit wenig Aceton vom Hauptteil des noch anhaftenden Wassers befreit, dann in Aceton gelöst und mit konz. wäßrigem Bromwasserstoff versetzt. Dadurch fällt der Farbstoff großenteils in langen, feinen, metallisch grünen Nadeln aus. Der andere Gemengteil wird aus der Mutterlauge durch Zugabe von viel Wasser krystallinisch erhalten und nochmal in der gleichen Weise

¹⁾ Fr. 52, 451 [1913]. ²⁾ H. Wieland und G. Scheuing, B. 54, 2527 [1921].

³⁾ A. 179, 203 [1875].

mit Bromwasserstoff behandelt. Man erhält so 40 % der angewandten Leukosulfonsäure als krystallisierten Farbstoff. Dieser ist unlöslich in Wasser und verd. Säure, wenig mit violettreter Farbe in Eisessig und Alkohol. Zur Analyse eignet er sich nicht, da er schon an der Luft Bromwasserstoff verliert, aber man kann daraus leicht durch Behandeln mit Natriumacetat und Aceton und Ausfällen der Lösung mit Wasser das Carbinol erhalten. Aus Essigester, Benzol, Äther umkristallisiert, stellt es feine, vollkommen farblose Nadeln dar. Die Analyse stimmt auf ein Hexabrom-pararosanilin.

0.2318 g Sbst.: 0.3362 g AgBr (Carius).

$C_{19}H_{13}ON_3Br_6$. Ber. Br 61.6. Gef. Br 61.7.

Da das Carbinol keinen Schmelzpunkt zeigt, sondern über 260° verkohlt, kann zur leichten Identifizierung des Farbstoffs sein Äthyläther dienen (Schmp. 223°), den man durch längeres Kochen des Farbstoffs mit absolutem Alkohol erhält. Der andere farblose und mit Säure nicht mehr Farbstoff liefernde Bestandteil des Gemenges hat sich als Tetrabrom-*p, p'*-diamino-benzophenon erwiesen, identisch mit dem Produkt, das aus *p, p'*-Diamino-benzophenon in kalter, saurer, wäßriger Lösung durch überschüssiges Bromwasser entsteht. Es wird, aus Essigester, Eisessig und Benzol umkristallisiert, in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 247° (Misch-Schmp. mit dem aus Diamino-benzophenon erhaltenen Produkt ohne Depression) erhalten.

0.2249 g Sbst.: 0.3193 g AgBr (Carius). — 0.2331 g Sbst. (Produkt aus Diamino-benzophenon): 0.3339 g AgBr.

$C_{13}H_8ON_2Br_4$. Ber. Br 60.6. Gef. Br 60.4, 60.9.

Das Benzophenon-Derivat bildet sich durch die oxydierende Wirkung des Broms⁴⁾ auf Hexabrom-parafuchsin; denn auch aus dem isolierten Bromfarbstoff wird durch Brom ein Kern abgesprengt. Bromiert man Leukosulfonsäure in Eisessig, also unter Ausschluß von Wasser, so ist diese Oxydationswirkung des Broms nicht zu beobachten; man erhält nur das krystallisierte Perbromid des Hexabrom-parafuchsin.

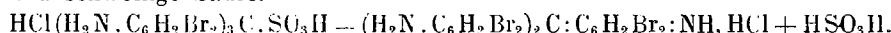
Die Einwirkung von überschüssigem Brom auf Parafuchsin-leukosulfonsäure führt also zu Hexabrom-pararosanilin. Das gleiche gilt für Parafuchsin selbst. Der erwähnte, scheinbar abweichende Befund Caros und Gräbes, daß nämlich nur 4 At. Brom eintreten, erklärt sich aus der Verwendung von Fuchsin, in dem die Methylgruppe des einen Kerns die Substitution unter diesen Bedingungen verhindert. Gibt man nun zu einer verd., schwach sauren Parafuchsin-leukosulfonsäure-Lösung unter Rühren die auf 4 At. berechnete Menge Bromwasser, also $1/3$ der zur Bildung einer 6-fach bromierten Leukosulfonsäure nötigen Menge, so trübt sich die Lösung von Anfang an durch einen zuerst fast farblosen, aber sehr schnell sich bläuenden, flockigen Niederschlag. Isoliert gleicht er dem bei der Durchbromierung erhaltenen, gibt aber keine Perbromid-Reaktion. Er wird wie dieser aufgearbeitet und läßt sich so bis auf einen geringen schmierigen Rest in krystallisierten Farbstoff umwandeln. Das daraus hergestellte Carbinol erweist sich nach Eigenschaften und Analyse als reines Hexabrom-pararosanilin (Schmp. und Misch-Schmp. 223°):

0.2164 g Sbst.: 0.3127 g AgBr.

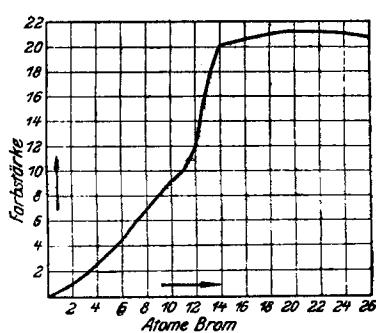
Ber. Br 61.6. Gef. Br 61.5.

⁴⁾ vergl. B. Clarke und R. H. Patsch, Am. 34, 912 [1912].

Man erhält nun einerseits 65% der möglichen Menge an Hexabrom-parafuchsin (1.8 g aus 3.8 g Parafuchsin-leukosulfonsäure), andererseits findet man $\frac{2}{3}$ der angewandten Leukosulfonsäure (isoliert 1.7 g halogenfreies Pararosanilin) unverändert in der Mutterlauge. Daraus ergibt sich der überraschende Schluß, daß die Bromierung von Parafuchsin-leukosulfonsäure nicht über niedriger bromierte Zwischenstufen verläuft, sondern daß gleichzeitig 6 At. Brom in das Molekül eintreten. Zu dem gleichen Resultat führt die Einwirkung von wenig Brom auf Parafuchsin selbst. Diese Beobachtung erinnert an die Bromierung des Anilins, doch bleibt auffallend, daß hier die drei Anilinreste ein und desselben Moleküls vorzugsweise mit dem Brom reagieren. Der Farbstoff der Farbreaktion ist also Hexabrom-parafuchsin. Wie entsteht aber aus der Leukosulfonsäure Farbstoff? Da bei der Einwirkung von 4 At. Brom auf Parafuchsin-leukosulfonsäure ebensoviel Hexabrom-parafuchsin krystallisiert erhalten wird, wie aus Parafuchsin selbst, und $\frac{2}{3}$ der angewandten Leukosulfonsäure unverändert bleiben, ist es ausgeschlossen, daß das Brom etwa zuerst die Sulfonsäure-Gruppe angreift und oxydiert. Es wird die ganze Brommenge zur Substitution verbraucht, und das führt nach dem, was vorher ausgeführt, zu einer 6-fach bromierten Leukosulfonsäure. Diese ist unbeständig und zerfällt spontan in Farbstoff und schweflige Säure.



Verhiedet man, daß bei der Zugabe der 4 At. Brom Halogen in den Luftraum über der Lösung gelangt, so tritt nach der Zugabe des Broms deutlich Geruch nach schwefliger Säure auf, der sich beim Stehen noch verstärkt. Die Menge der freigewordenen schwefligen Säure durch Titration zu bestimmen, gelingt nicht, da die Lösung zu tief gefärbt ist. Aber der durch wenig Brom aus der Leukosulfonsäure erhaltene Niederschlag enthält nur sehr geringe Mengen Schwefel, die wohl auf langsamem Zerfall der bromierten Leukosulfonsäure zurückzuführen sind. Ein Gleichgewicht zwischen Leukosulfonsäure einer- und Farbstoff und schwefliger Säure andererseits ist nicht wahrscheinlich, da es nicht gelingt, an den isolierten Farbstoff schweflige Säure anzulagern. Die Brom-Reaktion des Schiffsschen Reagens beruht also auf der gleichen Erscheinung wie die Reaktion mit Aldehyd. Es entsteht durch Substitution eine Leukosulfonsäure, die spontan in Farbstoff und schweflige Säure zerfällt, mit dem einen Unterschied, daß Brom sofort zu der unbeständigen Leukosulfonsäure führt, während bei der Aldehyd-Reaktion eine noch beständige, nur partiell substituierte Sulfonsäure als Zwischenstufe auftritt.



Das sich so ergebende Bild der Farbreaktion wird bestätigt durch den colorimetrischen Vergleich der Farbintensitäten, die durch steigende Brommengen in einer sehr verdünnten Parafuchsin-leukosulfonsäure-Lösung hervorgerufen werden. Die Farbstärke nimmt bis zu 14 At. Brom zu. Damit sind 95 % der maximalen Farbintensität erreicht. Bis dahin ist auch weder freies Brom in der Lösung nachzuweisen, noch liegt der Farbstoff als Perbromid vor. Es sind 14 At. Brom nötig, weil die durch den Zerfall der bromierten Leukosulfonsäure frei

werdende schweflige Säure Brom verbraucht. Eine Unregelmäßigkeit zeigt die Kurve. Sie steigt am Ende schneller als am Anfang. Das ist vielleicht damit zu erklären, daß anfangs nur ein Teil des Farbstoffs zur Beobachtung kommt, weil die bromierte Leukosulfonsäure langsam zerfällt. Je mehr Brom angewandt wird, desto eher ist die Möglichkeit zur Bildung von Perbromiden der bromierten Leukosulfonsäure gegeben, die rasch zerfallen. Für die bequeme, annähernde Bestimmung⁵⁾ sehr kleiner Brommengen läßt sich die Reaktion verwenden, wenn nicht mehr als 10 Atome Brom auf 1 Mol. Leukosulfonsäure treffen. Wesentlich ist aber, daß der Farbstoff in der Lösung gleichzeitig erzeugt wird, da der Farbstoff schnell ausflockt und dann die Werte zu niedrig werden. Deswegen erscheint auch das Reagens, das Denigès⁶⁾ vorgeschlagen hat, eine durch Schwefelsäure entfärbte Fuchsin-Lösung⁷⁾, für colorimetrische Zwecke unbrauchbar, weil hier durch den hohen Elektrolyt-Gehalt der Farbstoff fast augenblicklich ausflockt.

238. Gustav Heller und Hellmuth Lauth:
Über die Natur der Isatoide (II).

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 21. April 1923.)

Von seinen Angriffen gegen meine Veröffentlichungen in der Isatin-Reihe hat A. Hantzsch infolge meiner Publikation über die Natur der Isatoide¹⁾ die diesbezüglichen zurückgenommen²⁾, und es sei der Kürze halber nur seine Bemerkung zurückgewiesen, daß meine Molekulargewichts-Bestimmungen unrichtig gewesen seien, und daß die dimolare Natur der Isatoide durch die von ihm und W. Meyer ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen, nämlich in schmelzendem Eisessig, direkt bestätigt werde. Demgegenüber ist darauf hinzuweisen, daß für das früher von mir als Isalidon bezeichnete Methyl-isatoid sowohl in schmelzendem Äthylenbromid wie Phenol richtige Werte gefunden waren, in siedender Essigsäure und in Ameisensäure dagegen nur die halben Werte. Im Gegensatz zur früheren Auffassung müssen letztere Zahlen also aus irgend einem Grunde anomal sein, wie sich ohne weiteres ergab, nachdem aus den von Benade ausgeführten Elementaranalysen die richtigen Formeln sich unzweideutig ableiten ließen³⁾.

⁵⁾ F. Wünsche, Arch. f. exper. Path. u. Pharm. 84, 328 [1916]; E. Oppenheimer, ebenda 89, 17 [1921]; G. Hartwick, Bio. Z. 107, 202 [1921].

⁶⁾ C. r. 153, 1010 [1912].

⁷⁾ Hier beruht die Farbstoffbildung darauf, daß das weniger stark basische Hexabrom-parafuchsin nicht, wie Parafuchsin selbst, durch Addition von Säure zum farblosen Carbinsalz wird.

¹⁾ B. 55, 1006 [1922]. ²⁾ B. 55, 3180 [1922].

³⁾ Im übrigen muß darauf hingewiesen werden, daß an der Änderung der Auffassung von Hrn. Hantzsch Hr. Kollege Reddelen einen wesentlichen Anteil hat, der, nachdem zwischen Hantzsch und mir eine Einigung nicht zu erzielen war, sich bereitwilligst der Mühe unterzog, einige hauptsächliche Versuche zum Teil in Gemeinschaft mit mir nachzuarbeiten, worüber eine protokollarische Feststellung, welche von Hrn. Paal mitunterzeichnet wurde, vorliegt. Sie umfaßt 9 Punkte, welche alle wesentlichen Angaben von Benade und mir bestätigen.

Hantzsch kommt in der erwähnten Polemik (S. 3180) auch auf die Silbersalze der Isatine zurück. Ich habe früher (B. 54, 2217 [1921]) schon darauf hingewiesen, daß er in ein und derselben Arbeit (B. 54, 1259 [1921]) sagt: die reine Substanz ist bordeauxrot, S. 1264 aber nennt er sie rot bis rotbraun, obwohl auf S. 1260 steht, daß ein unrichtig dargestelltes Silbersalz eine braune Farbe besitzt. B. 55, 3186 [1922] nennt er dann die Silbersalze rotviolett und bezeichnet die Angabe