

196. F. Henrich und F. Götz: Über Farbstoffe und andere Derivate des Kresorcins.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. in Erlangen.]

(Eingegangen am 9. April 1925.)

Vor zwei Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Suintheimer und C. Steinmann¹⁾ mitgeteilt, daß das Amino-kresorcin $C_6H_2(CH_3)_1(OH)^2(OH)^4(NH_2)^5$ in schwach alkalischer Lösung leicht der Autoxydation unterliegt, wobei Farbstoffe gebildet werden. Versetzt man eine konz. Lösung des salzsäuren Amino-kresorcins mit so viel 1-proz. Natronlauge oder Kalilauge, daß ein Monoalkalisalz gebildet werden kann, so absorbiert die Lösung lebhaft Sauerstoff. Unter intensiver Hellblaufärbung scheidet sich allmählich ein Körper aus, der nach einiger Zeit wieder verschwindet, besonders wenn ein Überschuß von Alkali vorhanden ist. Unter Ammoniak-Entwicklung färbt sich die Lösung mehr violett, oft mit einem stärkeren Stich ins Rötliche, wobei starke Fluorescenz auftritt, wenn man die Lösung verdünnt. Durch Ansäuern kann dann aus dieser Lösung ein zweites farbiges Oxydationsprodukt abgeschieden werden. Wie zu erwarten war, erwies sich das intermediär entstehende erste Oxydationsprodukt als ein Zwischenprodukt bei der Bildung des zweiten.

Um das Zwischenprodukt fassen zu können, ließen wir die oben beschriebene Lösung des Mononatriumsalzes des Amino-kresorcins im Eisschrank so lange stehen, bis die Menge des sich ausscheidenden Körpers nicht mehr zunahm, was nach etwa 2 Stdn. der Fall war. Nun wurde abgesaugt und das gelbe Ausscheidungsprodukt mit Wasser ausgewaschen, weil es sonst Unorganisches zurückhält. Aus 3.4 g Chlorhydrat entstanden so 0.9 g gelbes Reaktionsprodukt, das sich nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisieren ließ, wobei aber längeres Kochen mit dem Alkohol vermieden werden muß. Es entstanden so gelbe Kryställchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auf etwa 100° schwach orange färbten, bei 130–160° wurde die Orangefärbung intensiver, und von etwa 180° an tritt Dunkel-färbung ein, die die Beobachtung der weiteren Schmelz- oder Zersetzungs-Erscheinung unmöglich macht.

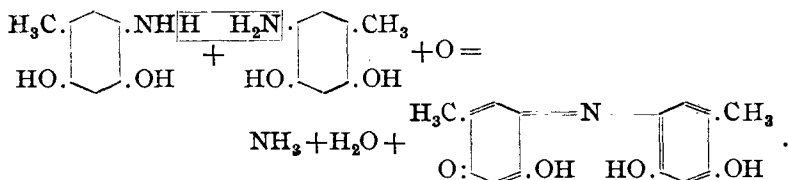
Die Analyse des im Toluolbad ca. 20 Min. getrockneten Präparats ergab folgendes Resultat:

0.1327 g Sbst.: 0.3154 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.0894 g Sbst.: 4.4 ccm N (21°, 741 mm).

$2 C_7H_9O_2N-NH_2-H_2 + O \rightarrow H_2O + C_{14}H_{13}O_4N$. Ber. C 64.9, H 5.0, N 5.4.

Gef. „ 64.87, „ 5.08, „ 5.57.

Da der gelbe Körper sich frisch rein blau (ohne Fluorescenz) in Alkali löst und beim Ansäuern rot wird, wurde geschlossen, daß ein Indophenol vorliegt, das sich nach folgender Gleichung gebildet haben konnte:



¹⁾ B. 55, 3918 [1922].

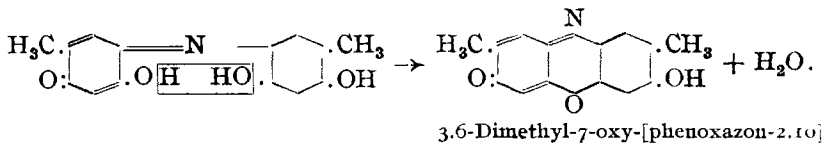
Das 3,3'-Dimethyl-6,4'-trioxy-indophenol²⁾ löst sich in heißem Alkohol ziemlich auf und krystallisiert daraus in gelben, zusammenhängenden Massen. In Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff ist es sowohl in der Kälte wie in der Wärme schwer löslich. Eisessig löst beim Erwärmen leicht mit rötlicher Farbe auf, scheidet aber bald darauf einen anderen, und zwar roten Körper ab, denselben, der beim Erhitzen mit verd. Säuren, bei längerer Einwirkung von Alkali u. a. entsteht, und den wir gleich weiter unten beschreiben werden. Konz. Schwefelsäure löst hellblau mit einem Stich ins Rötliche; beim Verdünnen mit Wasser fällt der rote Körper aus. Verdünnte Natronlauge löst blau mit einem Stich ins Grüne, beim längeren Stehen der alkalischen Lösung wird die blaue Farbe weniger rein, wandelt sich mehr und mehr ins Rötliche und zeigt starke Fluorescenz. Beim Ansäuern fällt dann der rote Körper aus. Beim Acetylieren des gelben Körpers durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde das Acetylderivat des roten erhalten.

Das rote Oxydationsprodukt des Amino-kresorcins, durch längeres Stehenlassen der alkalischen Lösung oder aus dem Zwischenprodukt mit Säuren oder Alkalien dargestellt, läßt sich aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisieren und wird so in schönen, hochroten Nadelchen erhalten. Ein mehrmals umkrystallisiertes Produkt wurde dann analysiert.

0.1094 g Sbst.: 0.2597 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.0882 g Sbst.: 0.2097 g CO₂, 0.0367 g H₂O. — 0.0858 g Sbst.: 4.35 ccm N (22°, 740 mm). — 0.009343 g Sbst.: 0.466 ccm N (17°, 735 mm) (Mikroanalyse nach Pregl).

C₁₄H₁₃O₄N. Ber. C 64.9, H 5.0, N 5.4. Gef. C 64.74, 64.84, H 5.0, 4.84, N 5.6, 5.6.

Die Analyse stimmt also auf die gleiche Formel wie die des Zwischenproduktes. Die intensive Fluorescenz deutete aber darauf hin, daß sich ein Fluorophor gebildet haben müsse, am einfachsten durch Abspaltung von Wasser im Sinne folgender Gleichung:



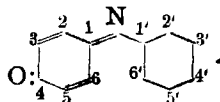
Der Körper mußte also abspaltbares Wasser enthalten, und das bestätigte sich in der Tat. Als 0.1572 g 1—2 Stdn. auf 150° erhitzt wurden, gaben sie 0.0106 g Wasser ab und blieben dann gewichtskonstant. Die Farbe der Substanz änderte sich dabei von Hochrot in Rostbraun. Die Mikroanalyse stimmte jetzt auf das Phenoxazon:

0.0058 g Sbst.: 0.30 ccm N (17°, 735 mm). — C₁₄H₁₁O₃N. Ber. N 5.8. Gef. N 5.81.

Durch Erhitzen mit verd. Säuren oder Kochen mit Wasser geht der orange Körper wieder in den hochroten, wasserhaltigen über.

Nach dieser Auffassung dürfte der Körper nur eine acetylierbare Hydroxylgruppe im Molekül enthalten, und tatsächlich zeigte eine quantitative

²⁾ Das Indophenol ist als [Benzochinon-1.4]-[phenyl-imid]-1 nach folgendem Schema beziffert worden:



Acetyl-Bestimmung seines weiter unten beschriebenen Acetylderivates, daß es nur 1 Mol. Essigsäure abspalten kann. Ob das eine Molekül Wasser als Hydrat oder krystallwasserartig oder anders gebunden ist, konnte noch nicht entschieden werden.

Der hochrote Körper, $C_{14}H_{11}O_3N + H_2O$ löst sich in Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer resp. mäßig, in der Hitze leichter auf und krystallisiert daraus. Benzol und Chloroform lösen kalt sehr schwer, heiß etwas leichter, aber immer noch sehr wenig Substanz, die beim Erkalten auskrystallisiert.

In Gasolin ist der rote Körper in der Kälte wie in der Wärme kaum löslich. Anilin nimmt ihn beim Erwärmen leicht auf, beim Erkalten scheiden sich hochrote Nadeln wieder ab.

Soda löst mit bläulich roter Farbe ohne Fluorescenz. Beim Verdünnen tritt Kupferfarbe und starke Fluorescenz auf. Verd. Säuren nehmen die rote Substanz nicht auf, konzentrierte, besonders Schwefelsäure, lösen sie in der Kälte blaurot und scheiden sie beim Verdünnen wieder ab.

Das Oxy-phenoxazon wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu hell-orangegelben Krystallen, die sich, besonders aus Benzol, gut umkrystallisieren lassen und rein den Schmp. 216—218° zeigen:

0.1218 g Sbst.: 0.303 g CO_2 , 0.0506 g H_2O . — 7.766 mg Sbst.: 0.343 ccm N (19°, 739 mm).

Für das Monoacetylderivat. $C_{16}H_{13}O_4N$. Ber. C 67.9, H 4.6, N 4.9.

Gef. „ 67.85, „ 4.66, „ 5.02.

Die hell-orangegelben Nadeln des Monoacetylderivates sind in Chloroform schon in der Kälte leicht löslich. Alkohol, Benzol und Gasolin lösen in der Kälte schwer, in der Hitze leichter und scheiden den Körper beim Erkalten krystallisiert wieder ab. Eisessig löst in der Kälte mäßig, in der Wärme leichter (kryst.).

Konz. Schwefelsäure löst den Körper in der Kälte blaurot, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein rotes Verseifungsprodukt ab. Mit konz. Salzsäure erwärmt, entsteht eine dunkle Verbindung, die beim Trocknen auf Ton Cantharidenglanz zeigt. Mit Wasser geht dies Salz in den roten Körper über.

Da es wichtig war zu wissen, ob eine oder mehrere Acetylgruppen in das Molekül eingetreten waren, wurde eine quantitative Acetyl-Bestimmung nach der Methode von Wenzel mit der Substanz ausgeführt.

0.3242 g Sbst. gaben eine Menge Essigsäure, die durch 10.53 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge neutralisiert wurde.

Für ein Monoacetylderivat. Ber. $CH_3.CO$ 15.2. Gef. $CH_3.CO$ 14.3.

Da die rote Substanz zu wenig löslich war, um eine Molekulargewichts-Bestimmung auszuführen, wurde sie mit dem Monoacetylderivat in Benzol-Lösung nach der Siedemethode durchgeführt:

0.2332 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 18.5 g C_6H_6 um 0.125°.

$C_{16}H_{13}O_4N$. Ber. M. 283. Gef. M. 263.

Bromierung des Phenoxazons.

Die Lösung des Phenoxazons in Eisessig wurde mit 2 Mol. Brom versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich dunkle Krystalle aus, die nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen cantharidenglänzend waren. Im Schmelz-

punktröhrchen färbte sich der Körper über 230⁰ schwarz und war bei 310⁰ noch nicht geschmolzen. Die Analyse ergab folgende Resultate.

0.1242 g Sbst.: 3.9 ccm N (15⁰, 750 mm). — 0.1797 g Sbst.: 0.1682 g AgBr.
 $C_{14}H_9O_3NBr_2$. Ber. N 3.51, Br 40.1. Gef. N 3.67, Br 39.83.

Das Dibrom-phenoxazon löst sich in warmem Alkohol leicht, in kaltem Benzol und Eisessig schwer, in den heißen Lösungsmitteln leicht auf, so daß der Körper daraus gut krystallisiert. Auch Chloroform löst kalt schwer, heiß leicht, eignet sich aber nicht so gut zur Krystallisation. Gasolin nimmt in der Kälte fast nichts, in der Hitze sehr wenig auf.

Natronlauge löst mit blauroter Farbe, die Lösung zeigt nur ganz schwache Fluorescenz. Bei tropfenweiser Zugabe von Salzsäure tritt ein scharfer Umschlag nach Schwachgelb ein.

Es wurde nun versucht, diesen Körper aus bromiertem Amino-kresorcin darzustellen, was denn auch über das bromierte Indophenol gut gelang.

Bromierung des Amino-kresorcin-Chlorhydrats.

Da Vorversuche gezeigt hatten, daß Amino-kresorcin mit 1 Mol. Brom reagiert, wurden beide, in Eisessig gelöst, zusammengegeben und gelinde erwärmt. Dabei findet eine Reaktion statt, und nach dem Erkalten scheidet sich ein Körper in stahlgrauen Nadeln ab, der sich als das Bromhydrat des Monobrom-amino-kresorcins erwies.

0.1566 g Sbst.: 6.7 ccm N (16⁰, 745 mm). — 0.191 g Sbst.: 0.2462 g AgBr.
 $C_7H_9O_2NBr_2$. Ber. N 4.7, Br 53.52. Gef. N 4.95, Br 54.86.

Die Differenz im Bromgehalt wird dadurch bedingt, daß das Präparat, mit dem die Brombestimmung gemacht wurde, noch etwas Cl enthält.

Das Bromhydrat des Brom-amino-kresorcins bildet silbergraue glänzende Kryställchen, die in Wasser leicht, in Eisessig in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich sind.

Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Braunstein entwickelt sich reichlich Brom. Versetzt man die wäßrige Lösung des Körpers mit soviel Alkali, daß ein Mononatriumsalz gebildet werden kann, so findet starke Autoxydation statt, wobei sich die Lösung tiefblau färbt. Erst nach längerer Zeit wird sie violett, aber ohne merklich zu fluorescieren. Säuert man die Lösung an, ehe die Violettfärbung entsteht, so fällt ein Oxydationsprodukt aus, das sich nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen aus Benzol umkrystallisieren läßt. Die so entstehenden cantharidenglänzenden Krystalle ergaben bei der Analyse ein Resultat, das auf ein Indophenol der Formel: $Br(CH_3)(OH)(O:)C_6H:N.C_6H(OH)_2(CH_3)Br$ stimmte.

11.4 mg Sbst.: 0.37 ccm N (18⁰, 740 mm, korr.). — $C_{14}H_{11}O_4NBr_2$. Ber. N 3.4. Gef. N 3.6.

Dieser Körper war durchaus verschieden von dem früher beschriebenen Bromierungsprodukt des Phenoxazons. Er löst sich ohne Fluorescenz rein blau in Alkali und ist ein sehr scharfer Indicator, der in großer Verdünnung von Tiefblau nach Hellrot scharf umschlägt. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit schöner blauer Farbe, die beim Verdünnen unter Abscheidung des Körpers rot wird. Erhitzt man die konzentriert schwefelsaure Lösung mit Braunstein, so tritt erheblich weniger Brom auf als beim Ausgangsmaterial.

Acetylierung des Brom-indophenols: Das Oxydationsprodukt des bromierten Amino-kresorcins wurde durch Kochen mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid acetyliert und das Acetylierungsprodukt durch Abdestillieren des überschüssigen An-

hydrids auf Zusatz von Wasser abgeschieden. Es löste sich leicht in Benzol, schwer in Gasolin. Hr. Dr. Götz reinigte es durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Gasolin und erhielt bei der Analyse folgende Resultate.

0.2298 g Sbst.: 0.156 g AgBr. — $C_{20}H_{17}O_7NBr_2$. Ber. Br 29.44. Gef. Br 28.89.

Das Acetylderivat ist gelborange und wird durch Alkali allmählich mit tiefblauer Farbe gelöst. Es dürfte also normale Verseifung eingetreten sein.

Gegen Säuren ist das bromierte Indophenol erheblich beständiger als das nicht bromierte. Erst wenn man es längere Zeit mit mäßig konzentrierter Salzsäure kocht, erfolgt Ringschluß zum Phenoxazon, das sich nun in Alkali nicht mehr mit blauer, sondern mit violetter Farbe löst. Diese Lösung zeigt eine schwache Fluorescenz. Der entstandene Körper erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem oben erhaltenen Bromierungsprodukt des Phenoxazons aus Amino-kresorcin.

11.0 mg Sbst.: 0.36 ccm N (21°, 744 mm, kor.). — $C_{14}H_9O_3NBr_2$. Ber. N 3.5. Gef. N 3.7.

Das Brom-phenoxazon gab beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Abddestillieren des überschüssigen Anhydrids ein rotbraunes Acetylderivat, das in Gasolin so gut wie unlöslich ist, von Benzol, Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer, in der Hitze leichter aufgenommen wird. Die Analyse stimmte auf den zu erwartenden Körper.

0.1394 g Sbst.: 0.1191 g AgBr. — $C_{16}H_{11}O_4NBr_2$. Ber. Br 36.25. Gef. Br 36.36.

Beim Erhitzen mit Alkali gibt das Acetylderivat die violette Lösung des Brom-phenoxazons.

Es war nun von Interesse, das Diamino-kresorcin darzustellen und auf seine Oxydation in alkalischer Lösung hin zu untersuchen. Es mußte aus dem von Kostanecki bereits beschriebenen Dinitroso-kresorcin erhalten werden können. v. Kostanecki³⁾ hat diesen Körper durch Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung auf Kresorcin erhalten. Wir fanden, daß er sich in befriedigender Ausbeute erhalten läßt, wenn man eine Lösung von Kresorcin (1 Mol.) in der 3-fachen Menge Alkohol mit 2 Mol. Amylnitrit versetzt. Das sich abscheidende gelbe Rohprodukt läßt sich aus Alkohol rein krystallisieren und bildet dann kleine, gelbe, dünne Rhomben, die sich über 150° dunkel färben und bei 169° verpuffen. Der Körper nimmt beim Trocknen im Toluolbad an Gewicht ab. Nach erreichter Gewichtskonstanz stimmte seine Analyse auf Dinitroso-kresorcin.

0.0921 g Sbst.: 0.1554 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1162 g Sbst.: 15.5 ccm N (16°, 736 mm).

$C_7H_6O_4N_2$. Ber. C 45.6, H 4.3, N 15.3. Gef. C 46.02, H 4.43, N 15.1.

Das Dinitroso-kresorcin (1-Methyl-3.5-dinitroso-2.4-dioxy-benzol) ist in Äther, Benzol und Chloroform sowohl in der Kälte wie in der Wärme kaum löslich. Alkohol löst in der Kälte schwer, in der Hitze leichter. Eisessig löst in der Kälte schwer, in der Hitze leicht.

Reduktion des Dinitroso-kresorcins.

2 g Dinitroso-kresorcin wurden fein gepulvert in überschüssige Zinnchlorür-Lösung (10 g in 25 ccm konz. Salzsäure) eingetragen. Die Masse erwärmt sich, und aus der entfärbten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten das salzsaure Diamino-kresorcin in farblosen, viereckigen Blättchen aus, die sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren lassen. Beim Erhitzen

³⁾ B. 20, 3135 [1887].

im Schmelzpunktsröhrchen färben sie sich bei ca. 220° dunkel und zersetzen sich bei 286—288° unter Aufschäumen.

0.178 g Sbst.: 19 ccm N (11°, 727 mm). — $C_7H_{10}O_2N_2$, 2HCl. Ber. N 12.33. Gef. N 12.27.

Das Dichlorhydrat des Diamino-kresorcins ist sehr leicht in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung, ganz schwach alkalisch gemacht, erleidet an der Luft Autoxydation. Sie färbt sich dabei erst blau, wird aber allmählich farblos.

Acetylierung des Diamino-kresorcins.

Das trockne Chlorhydrat wurde mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht, das überschüssige Anhydrid abdestilliert und der Rest mit Wasser verrührt, wobei er nach einiger Zeit fest wurde. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol-Gasolin (3:1) umkrystallisiert. Es bildet weiße Krystalle vom Schmp. 134°.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

0.1177 g Sbst.: 0.241 g CO_2 , 0.059 g H_2O . — 0.01238 g Sbst.: 0.98 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{15}H_{18}O_6N_2$. Ber. C 55.9, H 5.6, N 8.7. Gef. C 55.82, H 5.62, N 8.73.

Die Analyse stimmt auf ein Tetraacetylderivat des Diamino-kresorcins. Dieser Körper löst sich leicht in kaltem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Gasolin. Durch alkoholische Kalilauge wird er verseift.

Durch trockne Destillation geht dies Tetraacetylderivat in ein Di-ortho-Kondensationsprodukt über. Zuerst destilliert hierbei ein Öl, das Essigsäureanhydrid enthält, dann, über 350°, kommt ein leicht erstarrendes Produkt, das sich aus Gasolin umkrystallisieren ließ und rein den Schmp. 144° zeigte.

0.00661 g Sbst.: 0.81 ccm N (17°, 737 mm).

$CH_3.C_6H_2\left[\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}\right]C.CH_3)_2$, d. i. $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.8. Gef. N 13.8.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in Petroläther. Gasolin löst in der Kälte schwer, in der Hitze leichter. Mit alkoholischer Kalilauge tritt keine Verseifung ein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Ein Teil des zur Kresorcin-Darstellung nötigen Toluyldiamins konnte aus Mitteln der Japan-Stiftung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft beschafft werden. Eine sehr große Menge dieses Diamins und dann auch von Kresorcin verdanke ich der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Auch an dieser Stelle danke ich den beiden Spendern bestens für die wertvolle Beihilfe.