

Hrn. Dr. Erich Lindemann, der uns bei der Ausführung eines großen Teiles der hier beschriebenen Versuche aufs wirksamste und eifrigste unterstützte, sagen wir hierfür auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns zur Durchführung der Versuche Mittel und Apparate zur Verfügung stellte, fühlen wir uns zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Nachschrift: Wie Hr. Otto Gerngroß uns mitteilt, wird nach seinen, bisher noch nicht veröffentlichten Beobachtungen die Fällung des Bariumsulfats aus saurer Lösung auch durch die von ihm dargestellte Dikresyl-methan-disulfonsäure, sowie durch eine dieser letzteren Säure chemisch nahestehende, von ihm aus Neradol D isolierte Sulfonsäure verhindert. Eine von uns vorgenommene, vergleichende Prüfung ergab, daß die beiden eben genannten, uns von Hrn. Gerngroß freundlichst zur Verfügung gestellten Sulfonsäuren in etwa gleicher Weise wie das Cellulose-trisulfat die Ausscheidung des Bariumsulfats aus sauren Lösungen innerhalb gewisser Grenzen zu unterdrücken vermögen.

---

## 116. F. Henrich und W. Herold: Zur Kenntnis orcein-artiger Farbstoffe.

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

(Eingegangen am 3. März 1928.)

Amino-orcin (2-Amino-3,5-dioxy-1-methyl-benzol) ist besonders in alkalischer Lösung ein sehr leicht autoxydabler Körper. Schon vor längerer Zeit fand F. Henrich<sup>1)</sup>, daß bei der Selbstoxydation in schwach-alkalischer Lösung ein Gemisch von Farbstoffen entsteht, die nach allen Reaktionen und Derivaten den Orcein- und Lackmus-Farbstoffen sehr nahe stehen, vermutlich sogar in ihnen enthalten sind. Die Aufklärung dieser Farbstoffe war aber bisher mit Schwierigkeiten verknüpft, die durch die Zersetzlichkeit der Körper bei der Bildung und Reinigung bedingt wurden. Solange mit wäßrigen Lösungen gearbeitet wurde, konnten Analysen, die auf mögliche Körper stimmten, nicht erhalten werden. Erst als wir fanden, daß freies Amino-orcin darstellbar ist und sich auch in manchen organischen Lösungsmitteln beim Durchleiten von trockner Luft oxydiert, erhielten wir genügend reine Produkte.

Als trockne Luft längere Zeit durch Lösungen von Amino-orcin in Äther, Benzol, Xylol geleitet wurde, fand weder bei Zimmer-Temperatur noch in der Siedehitze eine Oxydation statt und das Amino-orcin konnte aus den Lösungsmitteln wiedergewonnen werden. Dagegen fand bei der gleichen Behandlung von Amino-orcin in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol in der Wärme sehr bald eine Einwirkung von Sauerstoff statt. Diese Oxydation verläuft in Lösung von Amylalkohol anscheinend anders als in der von Methyl- und Äthylalkohol. Bei Abwesenheit von Sauerstoff aber blieb auch unter diesen Verhältnissen das Amino-orcin unverändert.

Nach einigen Versuchen fanden wir, daß bei folgender Versuchsanordnung das Hauptprodukt in guter Ausbeute entsteht: 5 g Amino-orcin werden in

---

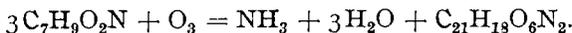
<sup>1)</sup> B. 30, 1104 [1897]; Monatsh. Chem. 9, 493 [1898]; Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1, 595, 599 [1902].

150 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, filtriert und in einen Rundkolben gegeben. Auf diesen ist ein Kühler aufgesetzt, der mit einer Wasserstrahl-Pumpe in Verbindung steht, während durch die zweite Bohrung des Korks ein Rohr nahezu bis auf den Boden des Kolbens reicht, durch das die getrocknete Luft eintreten kann. Anfangs wurde trockne Luft bei Zimmer-Temperatur durch die alkoholische Lösung geleitet. Dabei oxydierte sich die Reaktionsmasse nur sehr langsam. Als aber die Lösung auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt wurde, ging die Einwirkung erheblich rascher vor sich, wobei sich Ammoniak in beträchtlichen Mengen abspaltete. Nach wenigen Stunden begann sich dann ein dunkles Reaktionsprodukt feinpulverig auszuscheiden, dessen Menge sich im Verlauf weiterer Stunden erheblich vermehrte. Wenn die Lösung nach der Abscheidung des Reaktionsproduktes zu stoßen beginnt, filtriert man es ab und leitet weitere 12 Stdn. Luft durch das Filtrat. Dann ist die Reaktion beendet. Es entstanden so ca. 4 g des feinpulverigen, dunklen Körpers, der sich als Farbstoff erwies, mit blauer bis blauvioletter Farbe von schwach alkalischem Wasser gelöst wurde und durch Säure wieder rot ausfiel. Der Farbstoff ließ sich leider nicht krystallisieren, doch gab er, nachdem er mit Alkohol gewaschen war, bei der Analyse von Produkten verschiedenster Darstellungen übereinstimmende Resultate:

0.1214 g Sbst.: 0.2834 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 0.3608 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O. — 0.1255 g Sbst.: 0.2938 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O. — 0.1197 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 747 mm). — 0.1341 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 746 mm).

Gf. C 63.68, 63.83, 63.86, H 4.78, 4.91, 4.95, N 7.01, 7.06.

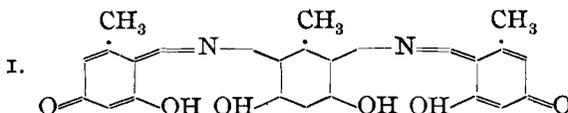
Diese Zahlen stimmen auf einen Körper, der aus 3 Mol. Amino-orcin und 3 Atomen Sauerstoff durch Austritt von 1 Mol. Ammoniak und 3 Mol. Wasser sich bilden kann:



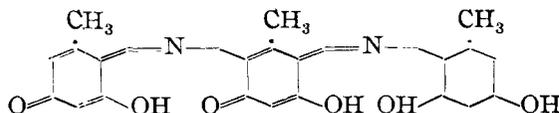
Für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> berechnet: C 63.9, H 4.6, N 7.1.

Von der Mutterlauge dieses Hauptproduktes der Reaktion wurde der Alkohol ganz abdestilliert. Es blieb eine braunschwarze Masse zurück, die mit Äther extrahiert wurde. Dabei ging mit rotbrauner Farbe ein Körper in Lösung, der sich beim Abdestillieren des größten Teils des Äthers in Form von braunen Massen abschied. Sie wurden abgesaugt und aus Essigäther krystallisiert. Dabei schieden sich braune Nadeln ab, die den Schmp. 208° zeigten. Dieser Körper, sowie der äther-unlösliche Teil des Rückstandes konnten noch nicht näher untersucht werden.

Um die Bildung des Farbstoffs, der als Hauptprodukt oben beschrieben wurde, zu verstehen, wird man nach unseren Versuchen annehmen müssen, daß in der ersten Phase Oxydation zu einem Chinon-imid stattfindet. Wenn 2 Mol. dieses Chinon-imids dann auf 1 Mol. unverändertes Amino-orcin unter Austritt von je 1 Mol. Ammoniak und Wasser einwirken, kann ein komplizierteres Indophenol entstehen, dem wir unter Vorbehalt zunächst die Formel:



resp. eine desmotrope Form, z. B.:



zuerteilen. Andere Möglichkeiten, z. B. primäre Bildung von Diphenylamin-Derivaten, standen bisher mit den Versuchen in Widerspruch, doch sollen sie später genauer in Betracht gezogen werden.

Daß sich bei dieser Art von Oxydation wirklich Indophenole bilden können, beweisen zwei Versuche: Der eine wurde mit dem Amino-kresorcin (5-Amino-2.4-dioxy-1-methyl-benzol) angestellt. Wie Henrich und Götz zeigten<sup>2)</sup>, geht dieses Amino-kresorcin in alkalischer Lösung zuerst in ein goldgelbes Indophenol über, das sich dann von selbst in der alkalischen Lösung unter Wasser-Abspaltung in ein Phenoxazon verwandelt. Als wir freies Amino-kresorcin in alkoholischer Lösung genau so behandelten wie oben Amino-orcin, schied sich nur der gelbe Indophenol-Farbstoff ab, so daß er nach dieser Methode bei Ausschluß von Alkali und Wasser in guter Ausbeute erhalten werden kann, während es früher Schwierigkeiten machte, ihn (als Zwischenprodukt) zu isolieren.

Der 2. Versuch wurde mit *p*-Amino-phenol angestellt. Durch eine verd. alkohol. Lösung von 1 Mol. *p*-Amino-phenol, 1 Mol. Phenol und 1 Atom Natrium wurde Luft geleitet. Nach kurzer Zeit trat Blaugrünfärbung ein, und die Lösung zeigte mit Alkali und Säure die Indophenol-Reaktion.

Um für die oben angenommene Konstitution des Farbstoffs aus Amino-orcin Anhaltspunkte zu bekommen, wurden Spaltungsversuche verschiedener Art angestellt. Nach dem Kochen mit Schwefelsäure 1:2 konnte ein gelb gefärbter Körper in geringer Menge ausgeäthert werden, der bisher noch nicht krystallisierbar war und auch in zu geringer Menge erhalten wurde. Auch die Spaltung mit konz. Salzsäure gab keine gut faßbaren Produkte, vermutlich deshalb, weil die zu erwartenden Chinon-Moleküle mit der konz. Salzsäure weiter zu zersetzlichen Verbindungen reagierten. Darum wurde die Substanz mit einer Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure im Rohr erhitzt, wobei die Spaltung über den Leukokörper geht und zersetzliche Zwischenprodukte sich wohl nicht leicht bilden können.

Als darum je 4 g Farbstoff mit einer Lösung von 16 g  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  in 40 ccm konz. Salzsäure auf 180–200° im Rohr erhitzt wurden, hatte sich in der Hauptsache eine dunkle Masse abgeschieden, von der abfiltriert wurde und die noch nicht näher untersucht werden konnte. Das Filtrat aber gab nach der Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen im Vakuum eine anscheinend beträchtliche Menge eines Chlorhydrat-Gemisches (10%), das in der Hauptsache aus salzsaurem Amino-orcin bestand.

Um alle Zweifel darüber auszuschließen, daß Amino-orcin nicht etwa noch an den Farbstoff von seiner Bildung her adsorbiert war, wurde der Farbstoff, der stets schon mehrere Male mit Alkohol gewaschen war, mit verd. Salzsäure öfters in der Wärme ausgelaugt und die salzsaure Lösung im Vakuum eingeengt. Es hinterblieben kaum charakterisierbare Mengen eines Chlorhydrats. Dann wurde der mit Salzsäure ausgezogene Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure im Rohr erhitzt. Dabei ergab sich nach dem Einengen eine ansehnliche Menge von salzsaurem Amino-orcin. Außerdem wurde der Farbstoff mit warmem Wasser ausgelaugt und mit der Lösung die sehr charakteristische Reaktion des Eisenchlorids auf Amino-orcin angestellt. Es trat keine Spur dieser Reaktion ein.

Wir haben darum allen Grund anzunehmen, daß Amino-orcin dem Farbstoff von der Darstellung her nicht mehr adhäriert, sondern daß es ein Spaltungsprodukt des Farbstoffs ist. Dies durch Spaltung erhaltene Amino-

<sup>2)</sup> B. 58, 1055 ff. [1925].

orcein wurde noch durch sein Triacetyl-Derivat charakterisiert, das genau so schmolz wie eines, das aus salzsaurem Amino-orcin erhalten wurde. Auch eine Mischprobe beider zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Wenn man die obigen Formeln ansieht, so bemerkt man, daß Spaltung auch zu Diamino-orcin führen könnte. Es war aber denkbar, daß Diamino-orcin bei der hohen Temperatur unbeständig ist und in Amino-orcin und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zerfällt. Diese Möglichkeit mußte besonders darum diskutiert werden, weil wir stets in dem Roh-Chlorhydrat der Spaltung eine geringe Menge von nadelförmig krystallisiertem Chlorhydrat neben den charakteristischen Rhomben des salzsauren Amino-orcins fanden. Außerdem wurden stets geringe Mengen von Chlorammonium aus dem Gemisch der Chlorhydrate isoliert. Darum erhitzen wir salzsaures Diamino-orcin mit der Zinnchlorür-Lösung auf gleiche Weise wie den Farbstoff, im Rohr auf  $200^\circ$ . Der Inhalt des Rohres wurde erst eingengt und dann nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Als das Filtrat im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt wurde, schieden sich farblose Krystalle aus, die die Eigenschaften des salzsauren Diamino-orcins zeigten. Aus der Mutterlauge konnte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , aber kein salzsaures Amino-orcin isoliert werden. Man kann also annehmen, daß der aus freiem Amino-orcin durch Oxydation in alkoholischer Lösung entstehende, orcein-ähnliche Farbstoff bei der Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure im Rohr salzsaures Amino-orcin gibt.

Das zweite, in erheblich größerer Menge entstehende Spaltprodukt oxydiert sich bald, gibt aber dann nicht mehr die Reaktionen des ursprünglichen Farbstoffs. Aus der Mutterlauge des salzsauren Amino-orcins wurde dann noch eine Substanz von sirup-artiger Konsistenz erhalten, die hygroskopisch ist und nur schwer trocken erhalten werden konnte. Sie enthält neben geringen Mengen von Amino-orcin anscheinend ein stickstoff-freies Phenol, denn acetyliert konnte ein stickstoff-freies Acetylderivat erhalten werden. Dieser Sirup wurde auch bei der folgenden und anderen Spaltungen ähnlicher Körper erhalten.

Um nun zu sehen, ob Orcein der gleichen Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure unterliegt, wurde eine Probe eines vor 20 Jahren bezogenen Präparats, von dem aber nur wenig zur Verfügung stand, der gleichen Spaltung unterworfen wie der obige Farbstoff. Die Reaktionsmasse sah aus wie die bei der Spaltung des beschriebenen Farbstoffs erhaltene. Aus der Zinnlauge konnte, außer viel Chlorammonium, ein Chlorhydrat in geringer Menge erhalten werden, das mit Eisenchlorid die Reaktion des Amino-orcins zeigte. Es ist indessen möglich, daß das seinerzeit bezogene Orcein nicht aus Orseille-Flechten hergestellt wurde, sondern aus Orcin und Ammoniak. Wir wollen versuchen, ob wir noch Orcein aus Flechten auftreiben können, um es dann analog zu spalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf verwandte Farbstoffe ausgedehnt.

Der Liebig-Gesellschaft möchten wir für freundlichst gewährte Hilfe auch an dieser Stelle herzlichst danken.

---