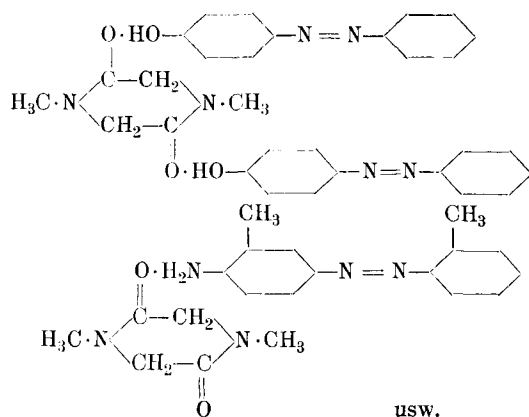


## Zur Theorie des Anfärbens von Wolle und Seide. II.

VON PAUL PFEIFFER UND LIU WANG. Chemisches Institut der Universität Bonn.

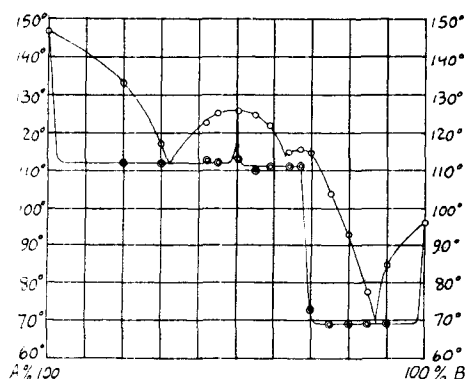
(Eingeg. 22. Januar 1927.)

In der Mitteilung von P. Pfeiffer und Olga Angern<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand ist gezeigt worden, daß sich Sarkosinanhydrid mit Farbstoffen der Oxyazo- und Aminoazoreihe zu gut charakterisierten Molekülverbindungen vereinigt, in denen der Wasserstoff der Hydroxyl- bzw. Aminogruppe nebervalenzartig an den Carbonylsauerstoff des Sarkosinanhydrids gebunden ist, entsprechend den Formeln:



Für die Färbetheorie ergibt sich aus diesen Versuchen das Resultat, daß beim Anfärben von Wolle und Seide, die ja säureamidartige Gruppierungen von der Art des Sarkosinanhydrids enthalten, entsprechende Restaffinitätsabsättigungen, also rein chemische Bindungen, eine wesentliche Rolle spielen müssen.

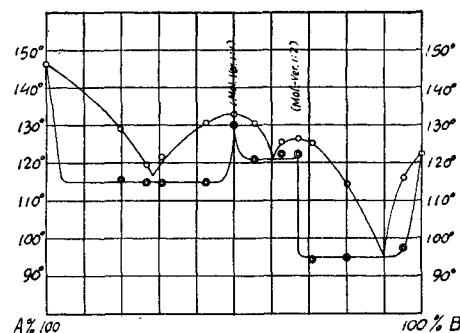
Im weiteren Ausbau dieses Gebiets haben wir zunächst versucht, einfache Phenole und einfache aromatische Amine an Sarkosinanhydrid

I. Sarkosinanhydrid +  $\alpha$ -Naphthol.

anzulagern. Solche Anlagerungen mußten nach den aufgestellten Konstitutionsformeln der Additionsprodukte von Oxy- und Aminoazokörpern an Sarkosinanhydrid unbedingt möglich sein, da ja die Azogruppen mit der gegenseitigen Verknüpfung der Komponenten nichts zu tun haben. Das experimentelle Ergebnis bestätigte unsere Vermutung<sup>2)</sup>.

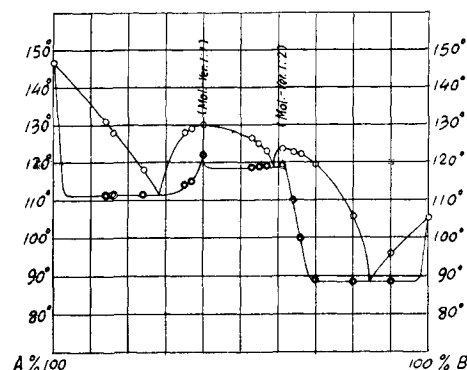
Durch Aufnahme der Auftau-Schmelzdiagramme gelang es, die Existenz von Verbindungen des Sarkosin-

anhydrids mit  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol und Brenzcatechin nachzuweisen (Kurven I, II und III). Nach den betreffenden Schmelzkurven, welche je zwei Maxima haben, vereinigen sich die drei Phenole mit Sarkosin-

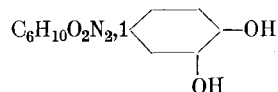
II. Sarkosinanhydrid +  $\beta$ -Naphthol.

anhydrid sowohl im Molekularverhältnis 1:1 wie auch im Verhältnis 1:2. Durch zweckmäßige Auswahl der Lösungsmittel, der Mengenverhältnisse der Kompo-

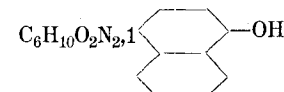
## III. Sarkosinanhydrid + Brenzcatechin.



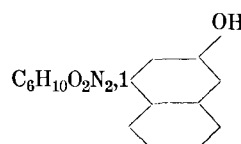
nenten und der Konzentrationsbedingungen konnten vier dieser Verbindungen in reiner, kristallisierter Form isoliert werden. Die nachstehende Tabelle zeigt ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften:



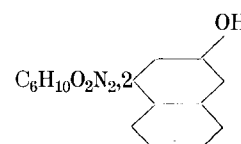
lange und breite Platten  
F. = 130°



farblose Prismen  
F. = 126,2°

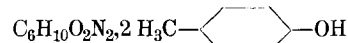


farblose Prismen;  
F. = 134°.



farblose, rhombische Kristalle;  
F. = 127°.

Ihnen schließt sich dann noch eine Verbindung des *p*-Kresols an:



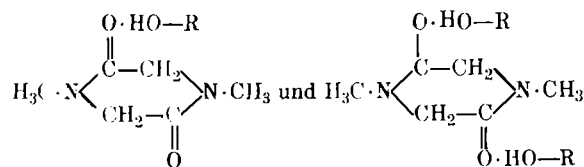
große rhombische Kristalle; F. = 76°,

deren Zusammensetzung bisher nur analytisch bestimmt wurde.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 253 [1926].

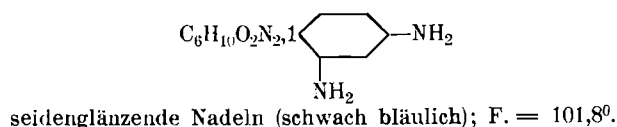
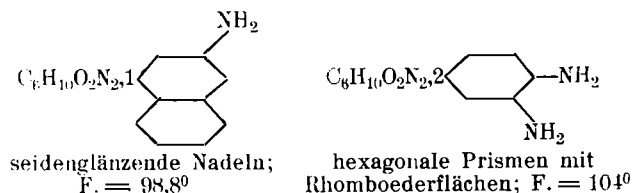
<sup>2)</sup> Über Vereinigungen des Glykokollanhydrids mit mehrwertigen Phenolen siehe Powarnin und Tichomirow, C. 95, III, 857 [1924].

Die Konstitution dieser Phenolverbindungen muß nach den früheren Erörterungen durch die Symbole:

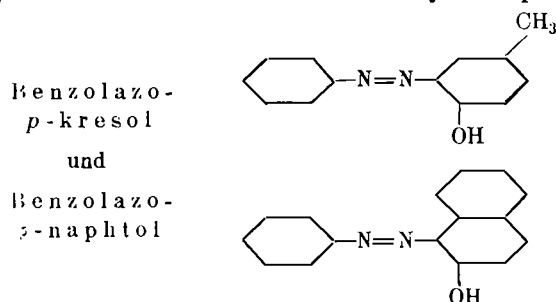


wiedergegeben werden, nach denen sie die Grundsysteme der Sarkosinanhydridverbindungen der phenolischen Azofarbstoffe sind.

Die Vereinigungen des Sarkosinanhydrids mit einfachen, aromatischen Aminen sind schon in anderem Zusammenhang beschrieben worden. Es genügt daher, wenn an dieser Stelle ihre Formeln mitgeteilt werden:

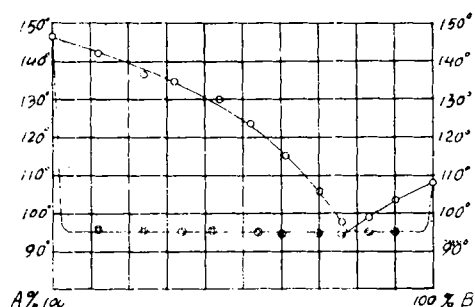


Nachdem wir so eine Reihe von einfachen Phenolen und Aminen mit Sarkosinanhydrid vereinigt und dadurch die von Pfeiffer und Angern aufgestellten Konstitutionsformeln der Verbindungen aus Sarkosinanhydrid und Oxy- und Aminoazofarbstoffen erheblich gestützt hatten, haben wir versucht, solche Monoxyazokörper mit Sarkosinanhydrid zu vereinigen, in denen die Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Azorest steht. Bei diesen Azokörpern war ein Sonderverhalten sehr leicht möglich. Wir nahmen die beiden *o*-Oxyazokörper:



Die aufgenommenen Auftau-Schmelzdiagramme zeigen eindeutig, daß diese Farbstoffe von Sarkosinanhydrid

IV. Sarkosinanhydrid + Benzolazo-*p*-kresol.

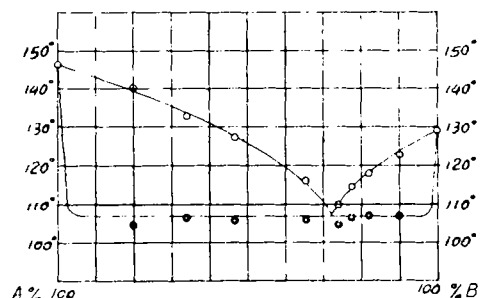


nicht gebunden werden. Die Schmelzkurven (IV und V) haben weder ein Maximum noch einen Knick; sie bestehen einfach aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt schneiden.

Da sich nun nach Pfeiffer und Angern *p*-Oxyazobenzol und auch Benzolazosalicylsäure glatt mit

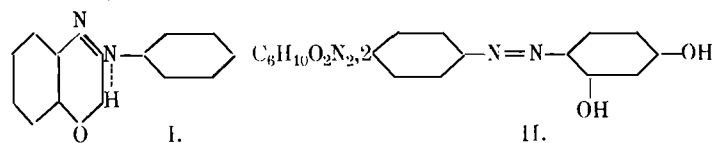
Sarkosinanhydrid vereinigen, so folgt, daß die zum Azorest *o*-ständige Hydroxylgruppe keine genügende Restaffinität zur Anlagerung an Säureamide besitzt, eine Tatsache, die man darauf zurückführen kann, daß sich in

V. Sarkosinanhydrid + Benzolazo- $\beta$ -naphthol.

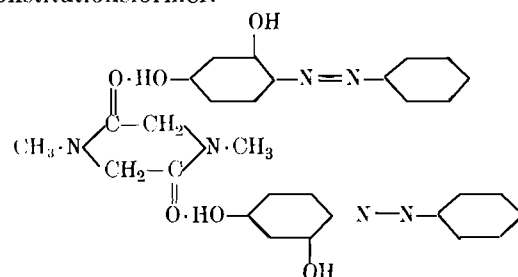


den *o*-Oxyazokörpern der Hydroxylwasserstoff nebenvalenzartig an den Azorest anlagert und so seine Restaffinität weitgehend einbüßt (Formel I).

Für die von Pfeiffer und Angern beschriebene Vereinigung von Sarkosinanhydrid mit 2,4-Dioxyazobenzol (Formel II):

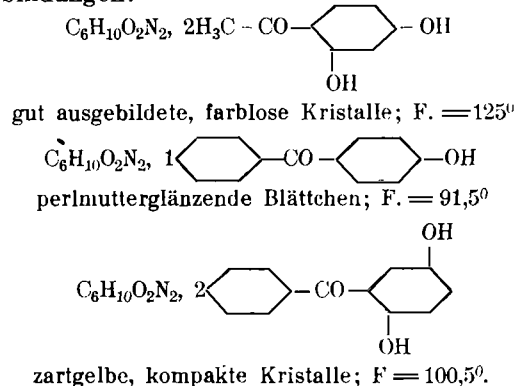


in der für die gegenseitige Bindung der Komponenten a priori sowohl das *o*-ständige wie das *p*-ständige Hydroxyl in Betracht kommen kann, ist jetzt eindeutig die Konstitutionsformel:



bewiesen, da ja das *o*-ständige Hydroxyl als Bindestelle ausgeschlossen ist.

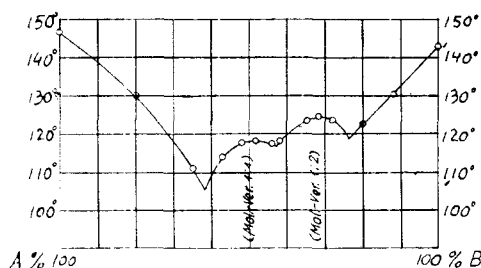
Weiterhin wurde nun untersucht, wie sich die Oxyketone und Oxychinone gegen Sarkosinanhydrid verhalten, um auch bei den Verbindungen dieser Körperklassen Anhaltspunkte für die Ursache ihres Farbstoffcharakters zu gewinnen. Von den auf ihr Anlagerungsvermögen geprüften Oxyketonen gaben Resacetophenon, *p*-Oxybenzophenon und 2,5-Dioxybenzophenon gut kristallisierte Molekülverbindungen:



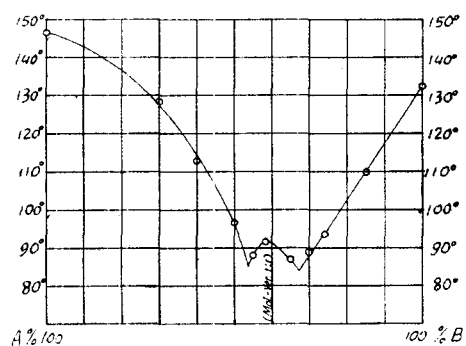
Die Zusammensetzung dieser Verbindungen folgt aus der Analyse sorgfältig kristallisierter Präparate. Die

Auftau-Schmelzkurven (VI, VII und VIII) weisen ebenfalls auf ihre Existenz hin. Besonders interessant ist das Diagramm des Systems: Sarkosinanhydrid + Resacetophenon. Die Schmelzkurve besitzt zwei Maxima, die bei

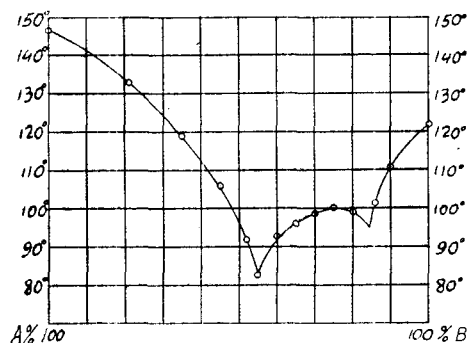
VI. Sarkosinanhydrid + Resacetophenon.



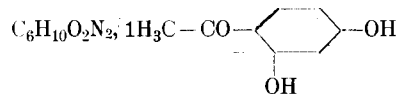
VII. Sarkosinanhydrid + *p*-Oxybenzophenon.



VIII. Sarkosinanhydrid + 2,5-Dioxybenzophenon.

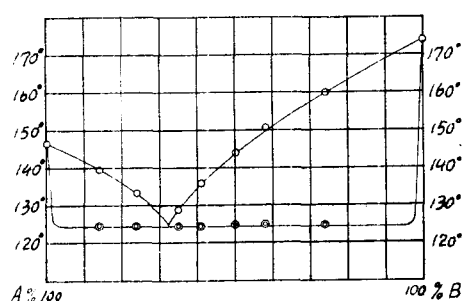


den Molekularverhältnissen 1:1 und 1:2 liegen, so daß außer der schon erwähnten Verbindung 1:2 noch das Additionsprodukt:



existiert, welches aber aus Lösungen bisher nicht in kristallisierter, reiner Form erhalten werden konnte.

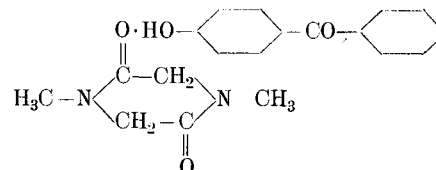
IX. Sarkosinanhydrid + Xanthon.



Die Schmelzkurven der Systeme: Sarkosinanhydrid + *p*-Oxybenzophenon und Sarkosinanhydrid + 2,5-Dioxybenzophenon haben nur je ein Maximum, dessen Lage die analytischen Resultate bestätigt.

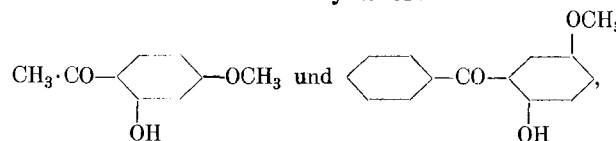
Über die Konstitution der Sarkosinanhydridverbindungen der Oxyketone ist zunächst zu sagen, daß — ebenso wie bei den Verbindungen der Oxyazokörper — eine der Hydroxylgruppen die Verknüpfung der Komponenten übernimmt. Denn das hydroxylfreie Keton Xanthon gibt mit Sarkosinanhydrid, wie die Auftau-Schmelzkurve (IX) zeigt, keine Molekülverbindung.

Damit ist für die Verbindung des *p*-Oxybenzophenons eindeutig die Formel:



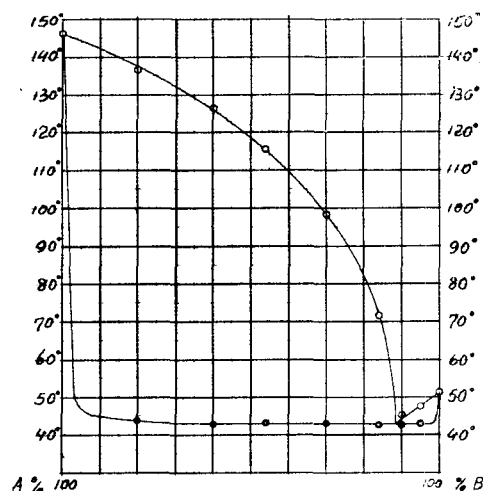
bestimmt.

Für die Vereinigungen des Sarkosinanhydrids mit 2,4-Dioxyacetophenon und 2,5-Dioxybenzophenon war die Konstitutionsfrage ebenfalls gelöst, als sich herausstellte, daß sich die beiden Monomethyläther:

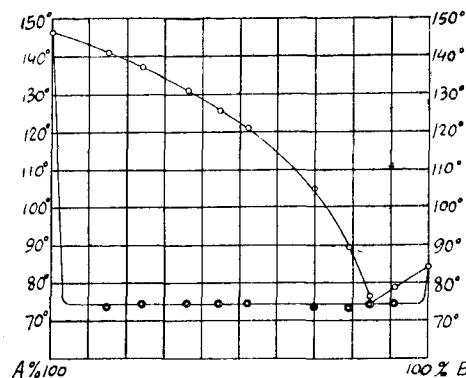


die nur noch eine zum Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppe enthalten, nicht mit Sarkosinanhydrid

X. Sarkosinanhydrid + Päonol.

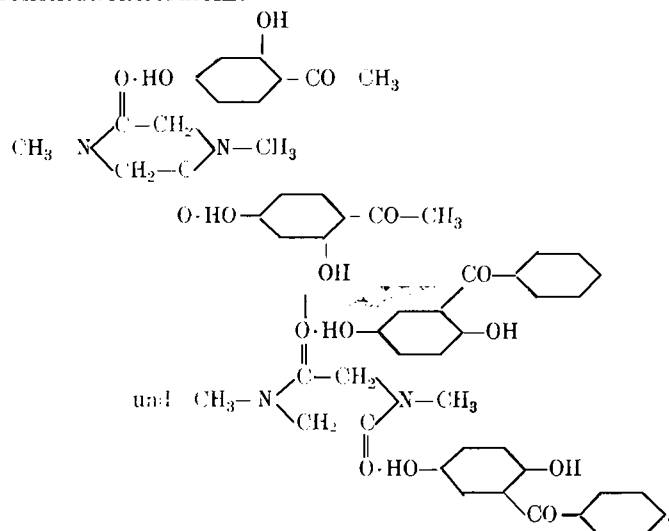


XI. Sarkosinanhydrid + 2-Oxy-5-methoxybenzophenon.

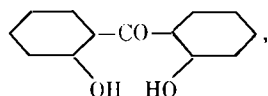


vereinigen, sich also ganz den *o*-Oxyazokörpern anschließen. Die Schmelzpunktskurven der betreffenden Gemische (X und XI) bestehen nur aus je zwei sich im eutektischen Punkt schneidenden Ästen.

Demnach besitzen die Vereinigungen des Sarkosinanhydrids mit den beiden Dioxyketonen die folgenden Konstitutionsformeln:

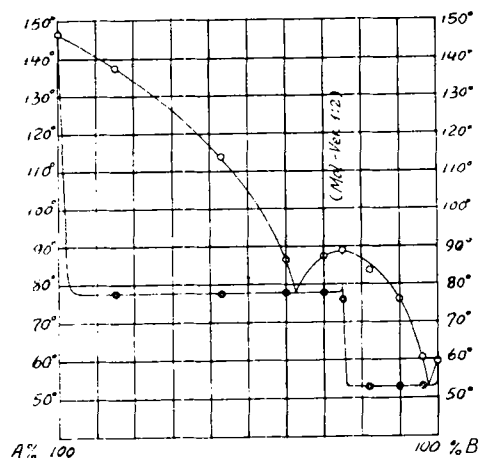


Nach diesen Resultaten mußte es zunächst überraschen, daß das *o,o'*-Dioxybenzophenon, welches nur orthoständige OH-Gruppen enthält:



nach dem Verlauf der Auftau-Schmelzkurve (XII) zu schließen, sich mit Sarkosinanhydrid zu einer Molekül-

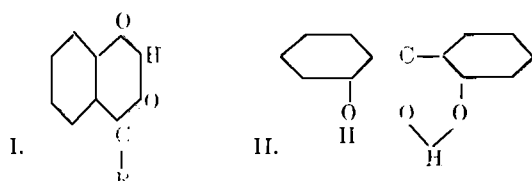
XII. Sarkosinanhydrid + *o,o'*-Dioxybenzophenon.



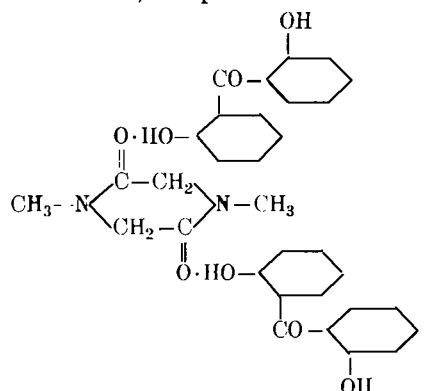
verbindung 1 : 2 vereinigt, die sich durch Kristallisation aus wenig warmem Alkohol in schönen, kompakten, schwach gelb gefärbten, durchsichtigen Kristallen vom Schmelzpunkt 89,8° isolieren läßt.

Die Bildung dieser Molekülverbindung wird aber verständlich, sobald wir annehmen, daß die mangelnde Additionsfähigkeit der sonstigen *o*-Oxyketone darauf beruht, daß der Wasserstoff der OH-Gruppe intramolekular durch den Carbonylsauerstoff abgesättigt wird, wobei ein heterocyclischer Nebenvaleenzsechsering entsteht (Formel I):

Dann können wir nämlich dem 2,2'-Dioxybenzophenon die Formel II

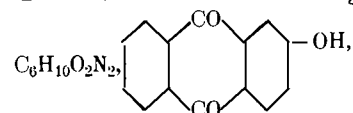


geben, nach der diese Verbindung noch eine aktive OH-Gruppe enthält, die (intermolekular) durch den Carbonylsauerstoff des Sarkosinanhydrids abgesättigt werden kann, entsprechend der Formel:



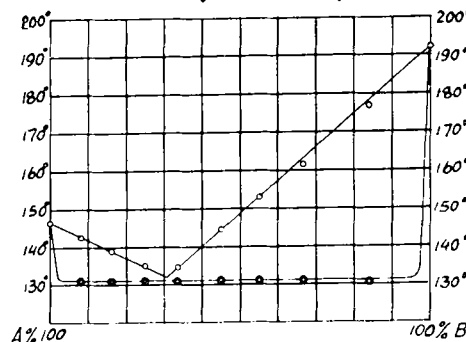
Von besonderem Interesse mußte es noch sein, die Additionsfähigkeit der Chinonfarbstoffe zu untersuchen; sie stellen sich ganz den Oxyketonen an die Seite.

So vereinigt sich 2-Oxyanthrachinon glatt mit Sarkosinanhydrid zu der Molekülverbindung:

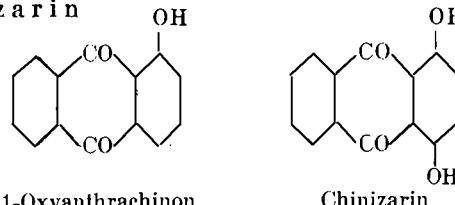


goldgelbe, dünne Blättchen vom Schmp. 262°, während 1-Oxyanthrachinon, nach dem Verlauf der Auftau-

XIII. Sarkosinanhydrid + 1-Oxyanthrachinon.

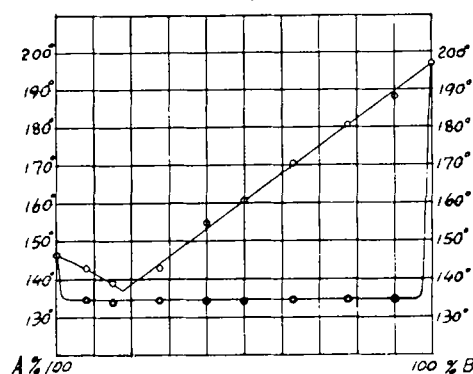


Schmelzkurve (XIII) zu schließen, keine Verbindungstendenz zum Sarkosinanhydrid hat. Daß sich auch Chinizarin

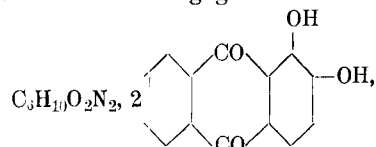


nicht mit Sarkosinanhydrid vereinigt — die Schmelzkurve besitzt kein Maximum und keinen Knick (XIV) —, ist

XIV. Sarkosinanhydrid + Chinizarin.

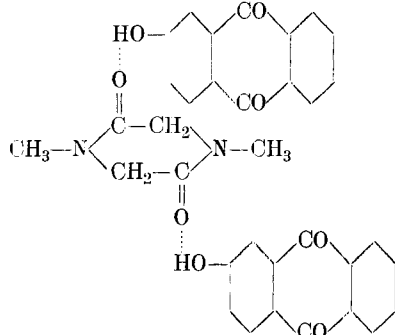


damit ohne weiteres verständlich, daß im Gegensatz zum Chinizarin das isomere Alizarin mit Sarkosinanhydrid glatt eine Molekülverbindung gibt:

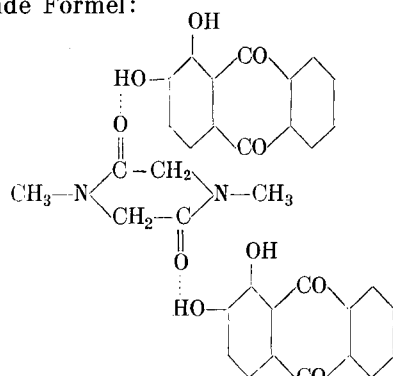


steht ebenfalls mit unseren Erfahrungen in bestem Einklang. Diese Verbindung kristallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester in rotorangefarbenen, durchsichtigen, schön ausgebildeten Kristallen.

Nach den bisherigen Erörterungen ist nicht daran zu zweifeln, daß der Verbindung des 2-Oxyanthrachinons die Konstitutionsformel:

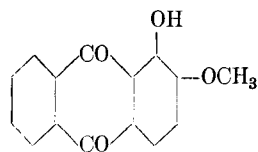


zukommt, und daß die Verbindung des Alizarins die entsprechende Formel:



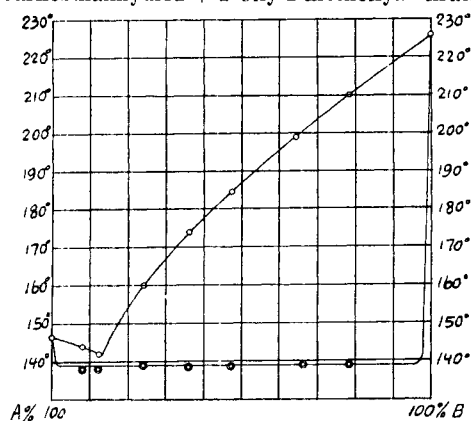
besitzt.

Daß im Alizarin das  $\alpha$ -ständige Hydroxyl mit der gegenseitigen Bindung der Komponenten nichts zu tun hat, geht vor allem noch daraus hervor, daß der Alizarin- $\beta$ -methyläther:

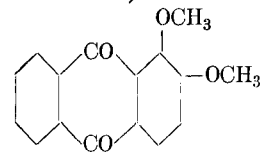


nach dem Verlauf der Auftau-Schmelzkurve (XV), keine Verbindungstendenz zum Sarkosinanhydrid hat.

XV. Sarkosinanhydrid + 1-Oxy-2-methoxyanthrachinon.



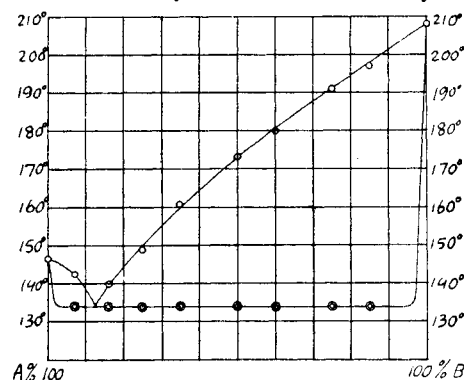
Das ebenfalls indifferente Verhalten des Alizarindimethyläthers (Kurve XVI):



war nach alledem vorauszusehen.

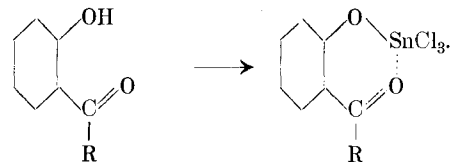
Fassen wir die Ergebnisse der ersten und zweiten Mitteilung zusammen, so kommen wir zu dem Ergebnis, daß sich die Chromogene, d. h. die farbigen Grund-

XVI. Sarkosinanhydrid + Alizarindimethyläther.



verbindungen, aus denen die eigentlichen Farbstoffe erst durch Einführung von Hydroxylgruppen, Aminogruppen usw. entstehen, nicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen. Das hat sich sowohl in der Azoreihe, wie in der Keton- und Chinonreihe zeigen lassen. Sobald wir aber in das farbige Molekül Hydroxyle oder Aminogruppen einführen, die sogenannten auxochromen Gruppen, dann macht sich die Fähigkeit zur Bildung gut charakterisierter Sarkosinanhydridverbindungen stark bemerkbar. Diese Gruppen übernehmen durch ihre Wasserstoffatome die Verknüpfung der Komponenten. Indifferent verhalten sich aber solche Oxyderivate der Azo-, Keton- und Chinonreihe, bei denen sich die Hydroxyl-Gruppe in Nachbarstellung zum Chromophor befindet, wohl dadurch bedingt, daß zwischen dem Chromophor und dem Hydroxylwasserstoff Affinitätsabsättigung erfolgt.

Dieses indifferente Verhalten des  $o$ -Hydroxyls ist um so interessanter, als gerade dieses Hydroxyl maßgebend für die Farblackbildung ist. Frühere, von dem einen von uns veröffentlichte Untersuchungen<sup>3)</sup> haben einwandfrei gezeigt, daß zwar ganz allgemein Oxyketone und Oxychinone mit Zinntetrachlorid Additionsprodukte geben, daß aber nur solche Verbindungen dieser Art in innerkomplexe Zinnverbindungen (Zinnsubstitutionsprodukte) übergeführt werden können, welche ein zum Carbonyl orthoständiges Hydroxyl enthalten:

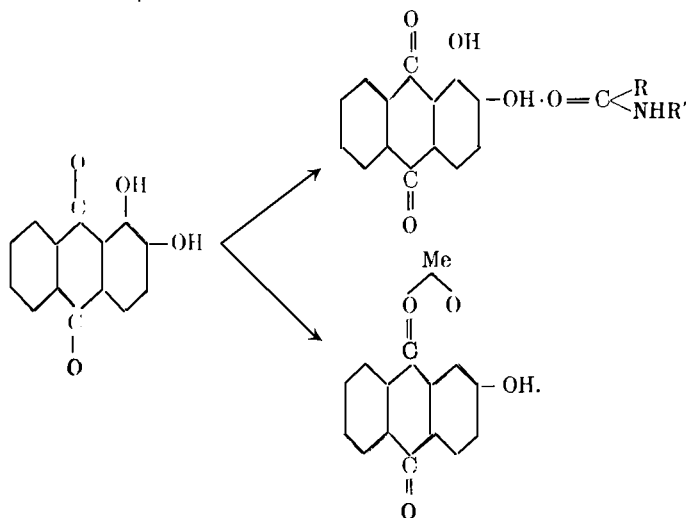


Wir sehen also, daß die Bildung innerer Komplexsalze (die Farblackbildung) und die Anlagerung eines Farbstoffs an Sarkosinanhydrid zwei Vorgänge sind, die sich an ganz verschiedenen Hydroxylen abspielen<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer und Mitarbeiter, A. 398, 137 [1913].

<sup>4)</sup> Von besonderem Interesse ist es nun, das Verhalten sulfurierter ortho-Oxyazokörper gegen Aminosäuren und Sarkosinanhydrid kennenzulernen, da ja gerade sie besonders wichtige Farbstoffe sind.

Das kommt besonders schön beim Alizarin zum Ausdruck. Die Lackbildung dieses Farbstoffs ist nach einer früheren Mitteilung<sup>5)</sup> eine Funktion des  $\alpha$ -Hydroxyls, während die Additionsfähigkeit des Alizarins an säureamidartige Verbindungen — wie wir jetzt wissen — durch das  $\beta$ -Hydroxyl bedingt wird<sup>6)</sup>:



### Experimenteller Teil.

#### 1. Sarkosinanhidrid + $\alpha$ -Naphthol.

Zur Darstellung der Molekülverbindung 1 : 1 schmilzt man 0,12 g Sarkosinanhidrid mit 0,25 g  $\alpha$ -Naphthol (Schmp. 96°) zusammen und löst die Schmelze in 2,5 ccm Alkohol. Nach einiger Zeit scheiden sich gut ausgebildete, farblose Prismen aus, die abgesaugt und im Vakuum neben Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Schmp. 126,2°.

5,650 mg Sbst. gaben 0,474 ccm N (17,5°, 752 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1 : 1) 9,79; Gef. 9,76% N.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve I)

Gewichtsprozent $\alpha$ -Naphthol.									
0	20	33	42	45	50,3	55	59	64	
67	70	75	80	85	90	100			
Auftaupunkte.									
144	112	112	112,5	112	113	110	111	111,3	
111,3	73	69	69	69	69	95			
Schmelzpunkte.									
146,5	133	117	122,6	125,2	125,9	124,8	122	114,8	
115,3	114,6	103,9	92,8	77,3	84,6	96			

Die Schmelzkurve besitzt zwei Temperaturmaxima bei den Molekularverhältnissen 1 : 1 und 1 : 2. Das Maximum für das Molekularverhältnis 1 : 1 liegt bei rund 126°, entsprechend dem Schmp. 126,2° für die isolierte Verbindung.

#### 2. Sarkosinanhidrid + $\beta$ -Naphthol.

Das aus heißem Wasser umkristallisierte  $\beta$ -Naphthol bildet schöne, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 122°.

##### Molekülverbindung 1 : 1.

Man schmilzt 0,1 g  $\beta$ -Naphthol und 0,1 g Sarkosinanhidrid zusammen, löst die erstarrte Schmelze in 1 ccm Alkohol und überläßt die Lösung in einem geschlossenen Kölbchen der ruhigen Kristallisation. Allmählich scheiden sich farblose, glänzende, zu Büscheln zusammengewachsene Prismen vom Schmp. 134° ab.

3,298 mg Sbst. gaben 0,286 ccm N (24°, 756 mm)

Ber. (Molekularverhältnis 1 : 1) 9,79; Gef. 9,91% N.

<sup>5)</sup> P. Pfeiffer und Mitarbeiter, l. c. Seite 157.

<sup>6)</sup> Auch die gewöhnliche Salzbildung des Alizarins findet primär am  $\beta$ -Hydroxyl statt.

##### Molekülverbindung 1 : 2.

Man schmilzt 0,2 g  $\beta$ -Naphthol und 0,1 g Sarkosinanhidrid zusammen und löst die erstarrte Masse in 1,5 ccm heißem Alkohol. Sobald sich aus der Lösung kleine Kristalle abscheiden, fügt man noch einige Tropfen Alkohol hinzu, erwärmt die trübe Flüssigkeit auf dem Wasserbad, bis sie völlig klar geworden ist, und läßt sie in einem verschlossenen Kölbchen über Nacht stehen. Es haben sich dann farblose, durchsichtige, schön ausgebildete, rhombische Kristalle abgeschieden, die bei 127° schmelzen.

7,911 mg Sbst. gaben 0,456 ccm N (23°, 753 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1 : 2) 6,51; Gef. 6,59% N.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve II)  
Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphthol.

0	19,9	26,7	30,9	42,3	50	55,3	62,5	67	
70,9	80	95	100						
Auftaupunkte.									
144	115,5	115	114,8	115	130	121	122,2	122,2	
94,5	95	97,3	120						
Schmelzpunkte.									
146,5	129	119,4	121,2	130,6	133	130,3	125,5	126,2	
125,3	114,2	116	122,5						

Nach diesen Daten sind zwei Temperaturmaxima vorhanden, die den Molekularverhältnissen 1 : 1 und 1 : 2 entsprechen. Das Maximum beim Molekularverhältnis (1 : 1) 133,3 stimmt mit dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung (1 : 1) 134°, das Maximum beim Molekularverhältnis (1 : 2) 126,2 mit dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung (1 : 2) 127° überein.

#### 3. Sarkosinanhidrid + Brenzcatechin.

Zur Darstellung der Molekülverbindung (1 : 1) löst man die erstarrte Schmelze von 0,08 g Sarkosinanhidrid und 0,14 g Brenzcatechin (Schmp. 105°) in 1,2 ccm heißem Alkohol. Nach dem Erkalten scheiden sich fast farblose Nadeln aus, die aus warmem Alkohol umkristallisiert werden. Farblose, durchsichtige, lange und breite Platten, die unter vorhergehendem Erweichen bei 130° schmelzen. Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

8,863 mg Sbst. gaben 0,856 ccm N (23°, 760 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1 : 1) 11,11%; Gef. 11,14% N.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve III).

Gewichtsprozent Brenzcatechin.									
0	14	16	24	35	37	40	53	55	57
61	64	66	70	80	90	100			
Auftaupunkte.									
144	111,2	111,2	111,5	114	115	122	118,9	118,9	119
119,2	110	100	89	88,5	88,6	104			
Schmelzpunkte.									
146,5	131	128	118	128	129	130	126,5	125	123
123,3	122,9	122,5	119,5	105,5	96	105			

Die Schmelzkurve zeigt also zwei Maxima, die den Verbindungen 1 : 1 und 1 : 2 entsprechen. Das Maximum für die Verbindung 1 : 1 liegt bei 130°, entsprechend dem Schmp. 130° der isolierten Verbindung.

#### 4. Sarkosinanhidrid + *p*-Kresol.

Man trägt 0,12 g Sarkosinanhidrid in 0,6 ccm heißes *p*-Kresol ein und rührt die zähe, stark lichtbrechende Flüssigkeit gut um. Es scheiden sich dann sofort farblose, seidenglänzende, weiche Nadeln aus, die gut zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und neben Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Schneeweißes Pulver vom Erweichungspunkt 65° und Schmp. 75°. Aus Alkohol umkristallisiert: große, rhombische Kristalle oder lange, gut ausgebildete Kristallplatten vom Schmelzpunkt 76°

(Erweichungspunkt 66,5°). Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man Sarkosinanhidrid und *p*-Kresol im Molekularverhältnis 1:2 zusammenschmilzt und die Schmelze in möglichst wenig warmem Alkohol löst.

7,088 mg Sbst. gaben 0,482 ccm N (15°, 757 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1:2) 7,82; Gef. 8,03% N.

#### 5. Sarkosinanhidrid + Benzol-azo-*p*-kresol.

Benzol-azo-*p*-kresol wurde nach Nölting und Kohn<sup>7)</sup> durch Einwirkung von Phenyl diazoniumchlorid auf *p*-Kresol dargestellt. Aus Benzol umkristallisiert: orangegelbe Blättchen vom Schmp. 108°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve IV).

Gewichtsprozent Azokörper.

0	12	24	32	44	52	61	70	76	83	90	100
Auftaupunkte.											
144	96,2	95,2	95,6	95	95	94,5	94,5	94,5	95	95	106
Schmelzpunkte.											
146,5	142	136,5	134,8	130	123,5	115	106	98	99	103,5	108

Nach diesen Zahlen, die eine Schmelzkurve ohne Maximum und Knick ergeben, existiert keine Verbindung zwischen den beiden Komponenten.

#### 6. Sarkosinanhidrid + Benzol-azo- $\beta$ -naphthol.

Darstellung des Azofarbstoffs nach Witt und Dedichen<sup>8)</sup>. Aus Alkohol umkristallisiert: Dunkelrote, glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 129°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve V).

Gewichtsprozent Azokörper.

0	20	34	46,6	65,2	74	77,5	82	90	100
Auftaupunkte.									
144	104,5	106,5	105,5	106	104,5	106,5	107	107	127
Schmelzpunkte.									
146,5	140	133	127,2	116	109,8	114,5	118	123	129

Die nach diesen Daten gezeichnete Kurve beweist, daß keine Verbindung zwischen den beiden Komponenten existiert.

#### 7. Sarkosinanhidrid + Resacetophenon.

Das reine Resacetophenon bildete hellgelbe Nadeln, die bei 143° schmolzen und schon einige Grade vorher weich wurden. Zur Darstellung der Verbindung 1:2 schmilzt man 0,064 g Sarkosinanhidrid mit 0,136 g Resacetophenon (Molekularverhältnis 1:2) zusammen, löst die erstarrte Schmelze in 1 ccm heißem Alkohol und überläßt dann die Lösung in einem verschlossenen Kölbchen der ruhigen Kristallisation, die schon nach einer Stunde beginnt. Nach 12 Stunden sammelt man die kalkspatähnlichen, farblosen, durchsichtigen Kristalle auf Ton und trocknet sie im Vakuum neben Phosphorpentoxyd. Schmp. 125°.

6,654 mg Sbst. gaben 0,349 ccm N (19°, 752 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1:2) 6,28; Gef. 6,07% N.

Die gleiche Verbindung erhält man auch, wenn man 0,071 g Sarkosinanhidrid und 0,076 g Resacetophenon (Molekularverhältnis 1:1), ohne das Gemisch vorher zusammenzuschmelzen, in 1 ccm heißem Alkohol löst. Der Schmelzpunkt der stark lichtbrechenden, durchsichtigen Prismen liegt wiederum bei 125°; das Gemisch der beiden Substanzproben zeigt keine Schmelzpunktdepression.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve VI).

Gewichtsprozent Resacetophenon.

0	20	35	43	48	51,7	56	58	65	68,2
72	80	88	100						

<sup>7)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 351 [1884].

<sup>8)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 2657 [1897], dort die Darstellung des  $\alpha$ -Naphtholfarbstoffs; der  $\beta$ -Naphtholfarbstoff wurde ganz analog erhalten.

Schmelzpunkte<sup>9)</sup>.

146,5	130	111	114	117,6	118	117,2	118	123,6	124,9
123,8	122,8	130,5	143						

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve zeigt zwei Maxima, die bei den Verbindungen 1:1 und 1:2 liegen. Der Schmelzpunkt des Gemisches 1:2 fällt mit dem der isolierten Verbindung 1:2 zusammen.

#### 8. Sarkosinanhidrid + *p*-Oxybenzophenon.

Man erhält die Verbindung 1:1 in perlmutterglänzenden Blättchen, wenn man Sarkosinanhidrid und *p*-Oxybenzophenon (Schmp. 132,5°) im Molekularverhältnis 1:2 zusammenschmilzt, die erstarrte Schmelze in möglichst wenig heißem Alkohol löst und die Lösung in einem verschlossenen Kölbchen der ruhigen Kristallisation überläßt. Schmp. 91,5°.

Zur gleichen Verbindung gelangt man bei Anwendung von 0,15 g Sarkosinanhidrid und 0,1 g Benzophenon (Molekularverhältnis 2:1). Große, farblose, durchsichtige Kristalle vom Schmp. 91,5°. Die Mischprobe zeigt keine Depression. Trocknen der Substanz neben Phosphorpentoxyd.

6,658 mg Sbst. gaben 0,484 ccm N (22°, 750 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1:1) 8,24; Gef. 8,30% N.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve VII).

Gewichtsprozent *p*-Oxybenzophenon.

0	30	40	50	55	58,2	65	70	74	85	100
---	----	----	----	----	------	----	----	----	----	-----

Schmelzpunkte<sup>10)</sup>.

146,5	128,2	113	96,8	88	91,6	87	89	93,8	110	132,5
-------	-------	-----	------	----	------	----	----	------	-----	-------

Die Schmelzkurve hat ein Temperaturmaximum (rund 92°), welches beim Molekularverhältnis 1:1 liegt. Es stimmt fast völlig mit dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung (91,5°) überein.

#### 9. Sarkosinanhidrid + 2,5-Dioxybenzophenon.

Zur Darstellung der Verbindung 1:2 schmilzt man 0,1 g 2,5-Dioxybenzophenon (dargestellt aus 2,5-Dimethoxybenzophenon mit überschüssigem Bromwasserstoff; Schmp. 122°) mit 0,053 g Sarkosinanhidrid zusammen, löst die erstarrte Schmelze unter Erwärmen in 1 ccm Alkohol und engt die Lösung etwas ein. Die Kristallisation setzt sehr langsam ein, verläuft dann aber rasch und fast quantitativ zu Ende. Zartgelbe, kompakte Kristalle vom Schmelzpunkt 100,5°.

4,627 mg Sbst. gaben 0,198 ccm N (24°, 756 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1:2) 4,91; Gef. 4,89% N.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve VIII).

Gewichtsprozent Dioxybenzophenon.

0	21	35	45	52	55	60	65	70	75
80	86	90	100						

Schmelzpunkte<sup>11)</sup>.

146,5	133	119	106	92	83	93	96	98,5	100,3
99	101,5	111	122						

Das Temperaturmaximum der Schmelzkurve liegt bei etwa 100° und entspricht dem Molekularverhältnis 1:2; es stimmt mit dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung (100,5°) überein.

#### 10. Sarkosinanhidrid + Xanthon.

Das angewandte Xanthon schmolz bei 174°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve IX).

Gewichtsprozent Xanthon.

0	14	24	35	41	50	58	74	100
---	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte.

144	124,7	124,9	124,4	124,5	125	125	125	172
-----	-------	-------	-------	-------	-----	-----	-----	-----

Schmelzpunkte.

146,5	139,5	133,5	129	136	144	150,8	160	174
-------	-------	-------	-----	-----	-----	-------	-----	-----

<sup>9)</sup> <sup>10)</sup> <sup>11)</sup> Die Auftaupunkte ließen sich nicht genau feststellen.

Nach diesen Daten, die eine Schmelzkurve ohne Maximum und ohne Knick geben, verbindet sich Sarkosinanhidrid nicht mit Xanthon.

#### 11. Sarkosinanhidrid + Päonol.

Das Päonol (Resacetophenon-4-methyläther) bildete farblose, stark lichtbrechende, lange Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 51,3°.

Um eine zu starke Verdampfung des Päonols zu vermeiden, wurden die Gemische bei der Bestimmung der Schmelzpunkte in ein vorgewärmtes Bad gebracht (notwendig bei Temperaturen über 50°).

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve X).

Gewichtsprocente Päonol.									
0	20	40	54	70	84	90	95	100	
Auftaupunkte.									
144	44	43	43	43	42,3	42,6	43	50	
Schmelzpunkte.									
146,5	137	126,8	115,5	98,2	72	45,3	48	51,3	

Nach diesen Daten, die eine Schmelzkurve ohne Maximum oder Knick ergeben, existiert keine Verbindung zwischen Sarkosinanhidrid und Päonol.

#### 12. Sarkosinanhidrid + 2-Oxy-5-methoxybenzophenon.

Das 2-Oxy-5-methoxybenzophenon ist ein Nebenprodukt bei der Darstellung von 2,5-Dimethoxybenzophenon aus Hydrochinondimethyläther und Benzoylchlorid. Aus verdünntem Alkohol unkristallisiert: zartgelbe, glänzende, durchsichtige Kristalle vom Schmp. 84°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve XI).

Gewichtsprocente 2-Oxy-5-methoxybenzophenon.									
0	15	24	36	44,4	52	70	79	84,7	91
Auftaupunkte.									
144	73,8	74,5	74,5	74,5	74,5	73,8	73,4	74,2	74,5
Schmelzpunkte.									
146,5	141	137,2	131	125,5	121	105	89,5	76,5	79

Da die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve nur aus zwei Ästen besteht, die sich im eutektischen Punkt schneiden, so existiert keine Verbindung zwischen Sarkosinanhidrid und 2-Oxy-5-methoxybenzophenon.

#### 13. Sarkosinanhidrid + *o,o'*-Dioxybenzophenon.

Darstellung des *o,o'*-Dioxybenzophenons durch Schmelzen von Xanthon mit Ätzkali<sup>12)</sup>. Hellgelbe glänzende Kristalle vom Schmp. 59,5°.

Zur Darstellung der Verbindung 1:2 schmilzt man 0,06 g Sarkosinanhidrid und 0,14 g *o,o'*-Dioxybenzophenon zusammen, löst die erstarrte Schmelze in wenig warmem Alkohol und überläßt die Lösung in einem verschlossenen Kölbchen der ruhigen Kristallisation. Schöne, kompakte, schwach gelb gefärbte, durchsichtige Kristalle vom Schmelzpunkt 89,8° (Erweichungspunkt 88°).

5,430 mg Sbst. gaben 0,230 ccm N (17°, 762 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1:2) 4,91; Gef. 5,00% N.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve XII).

Gewichtsprocente Dioxybenzophenon.									
0	15	43	60	70	75	82	90	96	100
Auftaupunkte.									
144	77,8	77,4	77,8	77,8	76	53	53	53	59
Schmelzpunkte.									
146,5	137,5	114	86,3	87,3	88,9	83,6	76	60,2	59,5

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve zeigt ein deutliches Maximum beim Molekularverhältnis

der Komponenten 1:2. Der maximale Schmelzpunkt rund 89° stimmt mit dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung 1:2 überein.

#### 14. Sarkosinanhidrid + 1-Oxyanthrachinon.

Das rohe 1-Oxyanthrachinon<sup>13)</sup> wurde aus Alkohol unkristallisiert: Goldgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 192,5°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve XIII).

Gewichtsprocente 1-Oxyanthrachinon.

0	8	16	25	33,4	45	55	66,6	84	100
Auftaupunkte.									
144	131	131	131	131	131	131	131	130,5	190
Schmelzpunkte.									
146,5	142,8	139	135	134,5	144,5	153	161,3	177	192,5

Diese Daten ergeben eine Schmelzkurve ohne Maximum und ohne Knick. Es existiert also keine Verbindung zwischen den beiden Komponenten.

#### 15. Sarkosinanhidrid + 2-Oxyanthrachinon.

Das rohe 2-Oxyanthrachinon wurde durch Sublimation und nachträgliche Kristallisation aus Eisessig gereinigt. Gelbe Blättchen vom Schmp. 302°.

Man erhält die Molekülverbindung 1:2 leicht in goldgelben, glänzenden, dünnen Blättchen, die bei 262° klar durchgeschmolzen sind, wenn man 0,125 g Sarkosinanhidrid und 0,055 g 2-Oxyanthrachinon unter Erwärmen in 4,5 bis 5 ccm Essigsäureäthylester löst, die Lösung filtriert und das klare Filtrat langsam erkalten läßt (Probe I). Der Versuch wurde mit positivem Erfolg wiederholt (Probe II).

I. 4,648 mg Sbst. gaben 0,186 ccm N (20°, 760 mm).

II. 5,425 mg Sbst. gaben 0,218 ccm N (19°, 760 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1:2) 4,75%; Gef. I. 4,66% N.  
II. 4,70% N.

Wegen des hohen Schmelzpunktes des 2-Oxyanthrachinons ließ sich die Auftau-Schmelzkurve nicht einwandfrei bestimmen.

#### 16. Sarkosinanhidrid + Chinizarin.

Das angewandte Chinizarin bildete schöne, rote, glänzende Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 197°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve XIV).

Gewichtsprocente Chinizarin.

0	8	15	27,4	40	50	62,8	77,2	90	100
Auftaupunkte.									
144	134,4	134	134,2	134,2	134,2	134,5	134,6	134,6	195
Schmelzpunkte.									
146,5	143	139	143	154,8	160,8	170,5	180,5	188	197

Nach diesen Daten, die eine Schmelzkurve ohne Maximum und ohne Knick ergeben, verbinden sich Sarkosinanhidrid und Chinizarin nicht miteinander.

#### 17. Sarkosinanhidrid + Alizarin.

Das käufliche Alizarin wurde durch Destillation, Sublimation und Kristallisation aus Eisessig gereinigt.

Zur Darstellung der Molekülverbindung 1:2 löst man unter Erwärmen 115 mg Sarkosinanhidrid und 30 mg Alizarin in einer Mischung von 3 ccm Alkohol und 2 ccm Essigsäureäthylester und läßt die klare Lösung ruhig in einem geschlossenen Kölbchen stehen. Die Kristallisation beginnt erst nach mehreren Tagen. Nach Beendigung derselben filtriert man die rotorange gefärbten, durchsichtigen, schön ausgebildeten Kristalle ab und trocknet sie auf Ton im Vakuum neben Phosphorpentoxyd.

6,428 mg Sbst. gaben 0,262 ccm N (21°, 760 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1:2) 4,50; Gef. 4,73% N.

<sup>13)</sup> 1- und 2-Oxyanthrachinon wurden uns in liebenswürdiger Weise von der I. G. Farbenindustrie, A.-G., Werk Ludwigshafen überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

<sup>12)</sup> Richter, Journ. prakt. Chem. (2) 28, 285 [1883].



Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden 151 mg Sarkosinanhidrid, 40 mg Alizarin, 4 ccm Alkohol und 2,8 ccm Essigsäureäthylester angewandt; die Kristallisation begann sofort, als die klare Lösung bei Zimmertemperatur mit einem Kriställchen vom Versuch I geimpft wurde.

8,028 mg Sbst. gaben 0,311 ccm N (23°, 755 mm).

Ber. (Molekularverhältnis 1:2) 4,50; Gef. 4,44% N.

#### 18. Sarkosinanhidrid + 1-Oxy-2-methoxy-anthrachinon.

Darstellung des Anthrachinonderivats durch Methylieren von Alizarin mit Dimethylsulfat und Alkali<sup>14)</sup>. Aus Alkohol umkristallisiert: orangegelbe Nadeln vom Schmp. 226°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve XV).

Gewichtsprocente 1-Oxy-2-methoxyanthrachinon.

0	8	12,4	24	36	47,2	64,1	78,2	100
Auftaupunkte.								
144	138	138	139	138,5	138,5	139	139	224
Schmelzpunkte.								
146,5	144	142	160	174	184,2	199	210	226

<sup>14)</sup> Gräbe und Aders, LIEBIGS Ann. 318, 369 [1901]

Nach diesen Daten, welche die Kurve XV ergeben, existiert keine Molekülverbindung zwischen den beiden Komponenten.

#### 19. Sarkosinanhidrid + 1,2-Dimethoxy-anthrachinon.

Der Schmelzpunkt des reinen Dimethyläthers liegt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 208°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurve XVI).

Gewichtsprocente 1,2-Dimethoxyanthrachinon.

0	7	16	25	35	50	60	75	85	100
Auftaupunkte.									
144	134	134	134	134	134	134	134	134	206
Schmelzpunkte.									
146,5	142,5	140	149	161	173,2	180	191	197	208

Sarkosinanhidrid und 1,2-Dimethoxyanthrachinon verbinden sich nach diesen Daten, welche die Kurve XVI ergeben, nicht miteinander.

#### Kurventafeln.

In den eingefügten Kurventafeln sind auf der Abscisse die Gewichtsprocente der Mischungen abgetragen; A% = Gehalt an Sarkosinanhidrid, B% = Gehalt an Farbstoff.

[A. 10.]

## Über eine quantitative Stabilitätsprobe für rauchlose Pulversorten.

Von Dr. J. C. A. SIMON THOMAS, Amsterdam.

(Eingeg. 27. Februar 1927.)

Das Erscheinen des Buches von Prof. Dr. H. Brunswig „Das rauchlose Pulver“ gibt mir Veranlassung, mitzuteilen, daß die qualitative Stabilitätsprobe, welche in diesem Buch auf Seite 392 erwähnt wird und welche ich 1898 veröffentlicht habe<sup>1)</sup>, nach und nach zu einer

stopfen geschlossen werden kann, in einem Ölbad, das durch einen Temperaturregler auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird, erhitzt werden.

Um die Probe nicht zu lange dauern zu lassen, wird für nitroglycerinhaltige Pulver die Temperatur 104

### Stabilitätsprobe bei 104°—106° C.

Nummer	Bezeichnung	Nitro- glycerin- gehalt in %	Stickstoff- gehalt der Schießwolle in %	Stabilisatoren	Abnahme in den ersten 8 Stunden in %	Abnahme nach n—8 Stunden								
						24—8 Stunden in %	32—8 Stunden in %	48—8 Stunden in %	56—8 Stunden in %	72—8 Stunden in %	80—8 Stunden in %	96—8 Stunden in %	104—8 Stunden in %	120—8 Stunden in %
1	Würfelpulver	39,7	12,6	Keine	0,91	0,09	0,21	0,93	1,71	13,89	—	—	—	—
2	"	40,2	12,7		0,76	0,38	0,59	1,89	6,38	16,31	—	—	—	—
3	"	40,5	12,6	1,6% Vaselin	1,24	0,06	0,27	1,06	1,42	2,31	3,09	4,68	5,50	8,43
4	"	40,4	12,6	1,8% Vaselin, 10% Centralit	1,07	0,00	0,03	0,55	0,78	1,07	1,60	2,35	3,20	5,33
5	Röhrenpulver	39,7	12,6	3,4% Vaselin, 0,8% NaHCO <sub>3</sub>	1,28	0,01	0,16	0,40	0,65	1,30	1,55	2,16	2,74	3,83
6	"	23,2	12,6	3,8% Vaselin, 0,9% NaHCO <sub>3</sub>	2,59	0,04	0,07	0,26	0,39	0,64	0,70	1,07	1,43	1,74
7	"	22,7	12,5	4,7% Vaselin, 0,9% NaHCO <sub>3</sub>	2,51	0,02	0,07	0,20	0,29	0,37	0,42	0,73	1,08	1,44
8	"	25,1	12,6	3,7% Vaselin, 1,2% Centralit, 0,4% NaHCO <sub>3</sub>	1,60	0,03	0,09	0,45	0,56	0,89	1,20	1,63	1,88	2,40
9	"	38,9	13,1	5,2% Vaselin	0,44	0,03	0,12	0,35	0,45	0,54	0,78	0,99	1,18	3,25
10	"	38,9	13,0	5,0% Vaselin	0,44	0,02	0,02	0,34	0,61	0,90	1,12	1,43	1,62	1,86
11	"	28,8	11,3	6,7% Centralit	0,92	0,01	0,08	0,33	0,89	1,27	1,49	1,89	2,29	2,98
12	"	28,1	12,1	7,1% Centralit	0,89	0,06	0,11	0,27	0,48	0,83	1,09	1,49	1,83	2,23
13	"	25,5	12,6	2,1% Vaselin, 0,7% Centralit, 0,5% NaHCO <sub>3</sub>	2,00	0,00	0,09	0,36	0,48	0,88	1,10	1,73	2,04	2,86
14	"	28,4	11,9	7,5% Centralit	0,97	0,01	0,12	0,45	0,71	1,33	1,73	2,24	2,70	3,15
15	"	25,4	12,6	3,5% Vaselin, 1,1% Centralit, 0,4% NaHCO <sub>3</sub>	1,99	0,01	0,07	0,27	0,54	0,92	1,12	1,35	1,86	2,09
16	"	25,1	12,6	3,9% Vaselin, 1,1% Centralit, 0,5% NaHCO <sub>3</sub>	1,75	0,03	0,18	0,34	0,43	0,83	0,99	1,23	1,44	1,92

quantitativen Probe ausgearbeitet worden ist, welche seit Jahren bei der niederländischen Marine zur Prüfung der rauchlosen Pulversorten gebraucht wird und auch bei Abnahmen in ausländischen Fabriken gute Dienste geleistet hat.

Sie besteht darin, daß 4 g des Pulvers, fein gemahlen, bis es durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geht, in einem Glasrohr von 160 mm Länge und 18 mm lichter Weite, das mit einem eingeschliffenen Glas-

bis 106° C und für Nitrocellulosepulver die Temperatur 109—111° C gewählt.

Die Gläser werden erst 8 Stunden offen erhitzt, um Feuchtigkeit und Reste von flüchtigen Lösungsmitteln entweichen zu lassen, dann wird gewogen, weiter fortwährend geschlossen erhitzt und aus praktischen Rücksichten nach je 16 und 8 Stunden gewogen, so daß man dann morgens und abends die Wägungen ausführen kann.

Gute nitroglycerinhaltige und Nitrocellulosepulver dürfen nach 72 Stunden unter Abzug der Gewichts-

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 11, 1027 [1898].