

520. A. Koch: Ueber den schwefelhaltigen Farbstoff aus Paraphenylendiamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In Fortsetzung meiner Untersuchung¹⁾ über die von Lauth entdeckte Gruppe schwefelhaltiger Farbstoffe habe ich zunächst die Zusammensetzung des Farbstoffs aus Phenylendiamin zu ermitteln gesucht.

Von den drei isomeren Phenylendiaminen giebt nur die Paraverbindung einen hierher gehörigen Farbstoff. Man erhält ihn bei successiver Behandlung der sauren Lösung von salzsaurem Paraphenylendiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid als salzsaures Salz in Form grün kantharidenglänzender, oft in einander verschlungener Krystalle, die durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten sind.

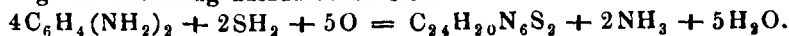
Diese Verbindung ist leicht mit schön violetter Farbe in Wasser und Alkohol löslich; reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaures Natron entfärben die Lösungen; durch schwache Oxydationsmittel und schon durch den Sauerstoff der Luft wird die ursprüngliche Farbe wiederhergestellt, während starke Oxydationsmittel die Verbindung vollständig zerstören. Säuren, Alkalien und Salze bewirken Abscheidung des Farbstoffes; der durch Säuren erzeugte Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rein blauer Farbe wieder auf.

Die freie Base des Farbstoffes wurde durch Versetzen einer verdünnten, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Ammoniak in kleinen, braunschwarzen Blättchen erhalten. Die Substanz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_3S$, die aus andernorts zu entwickelnden theoretischen Gründen wohl zu der Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$ verdoppelt werden muss.

Base $C_{24}H_{20}N_6S_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	63.15 pCt.	63.08	62.95 pCt.
H	4.39 -	4.63	4.69 -
N	18.42 -	17.94	—
S	14.04 -	13.75	—

Die Reaction verläuft demnach hier insofern etwas anders als beim Dimethylparaphenyldiamin, als der Eintritt des Schwefels von einer theilweisen Abspaltung von Ammoniak begleitet ist. Nach der gefundenen Zusammensetzung würde die Bildung der Verbindung durch folgende Gleichung auszudrücken sein:



¹⁾ Diese Berichte XII, 592.

²⁾ Compt. rend. 82, 1441.

Die Farbstoffbase zeigt im Wesentlichen dieselben Eigenschaften wie das salzsaure Salz, unterscheidet sich jedoch von diesem, abgesehen von der Form der Krystalle, durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol.

Von dem Farbstoff habe ich noch die folgenden Salze analysirt:

Salzsaures Salz, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2ClH + 4H_2O$.

Seine Eigenschaften und Bildungsweise wurden oben angeführt. Das Krystallwasser entweicht bei 100^0 .

	Berechnet	Gefunden
$4H_2O$	11.98 pCt.	12.21 12.41 pCt.

Wasserfreie Verbindung: $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2ClH$.

	Berechnet	Gefunden
N_6	15.88 pCt.	15.70 — pCt.
Cl	13.42 -	13.60 13.54 -

Schwefelsaures Salz, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot SO_4H_2 + 1H_2O$.

Durch Kochen des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Kleine spiessige, grün metallglänzende Nadeln. Im lufttrocknen Salz wurde ein Molekül Krystallwasser gefunden.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.14 pCt.	3.38 pCt.
S	17.33 -	17.34 -

Salpetersaures Salz, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2NO_3H + 4H_2O$.

Durch Sättigen der freien Base mit HNO_3 erhalten. Braune Nadeln mit grünlichem Flächenschimmer.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11.01 pCt.	11.38 pCt.
N	19.24 -	19.37 -

Oxalsaures Salz, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot C_2O_4H_2 + 4H_2O$.

Aus der freien Base und Oxalsäure erhalten. Bildet dunkelgrüne Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11.65 pCt.	11.88 pCt.
C	57.14 -	56.97 -
H	4.03 -	4.21 -

Zinnchloriddoppelverbindung, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2ClH \cdot ZnCl_2 + 1H_2O$.

Durch Versetzen des in Salzsäure gelösten salzsauren Salzes des Farbstoffes mit $ZnCl_2$ erhalten. Rothbraune, grünlich schimmernde haarförmige Krystalle.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.80 pCt.	2.63 pCt.
Cl	21.10 -	21.34 -
Zn	9.49 -	9.80 -

Quecksilberchloriddoppelverbindung, $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2ClH$
 $HgCl_2$.

Dargestellt durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid.

Gefunden	Berechnet
Cl 17.50 pCt.	17.75 pCt.

Durch Behandlung der Farbstoffbase mit geschmolzenem, essigsauren Natron und Essigsäureanhydrid wird eine Acetylverbindung des Farbstoffs gebildet. Dieselbe wurde jedoch nicht in deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten; sondern stellte auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nur eine fast weisse Masse von krystallinischem Habitus dar. Die Analyse ergab für die erwartete Zusammensetzung $C_{24}H_{16}N_4S_2(NHC_2H_3O)_2$ nur annähernde Zahlen. Dass eine Acetylverbindung vorlag, wurde aus dem Verhalten der Verbindung gegen Alkalien, durch die der ursprüngliche Farbstoff wieder erzeugt wurde, erkannt.

Berlin, Organisches Laborat. d. Kgl. Technischen Hochschule.

521. C. Wurster: Ueber die durch Oxydationsmittel aus Di- und Tetraparaphenyldiamin entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. November.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akademie d. Wissensch. zu München.]

Vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Sendtner und Hrn. Schobig nachgewiesen, dass die roth und blau gefärbten Körper, welche aus Dimethylparaphenyldiamin und Tetramethylparaphenyldiamin in saurer Lösung durch Oxydationsmittel entstehen, keinen Sauerstoff enthalten, sondern wasserstoffärmere Verbindungen sind. Ueber die Constitution der betreffenden Körper wollte ich mich damals noch nicht aussprechen, da ich jedoch für einige Zeit verhindert bin, die wissenschaftliche Untersuchung dieser Verbindungen weiter fortzuführen, so sehe ich mich veranlasst, die Ansicht, die ich mir über die Natur derselben gebildet habe, hier in Kürze mitzuthellen.

Der rothe Farbstoff aus Dimethylparaphenyldiamin lässt sich als ziemlich beständige Bromverbindung isoliren. Noch leichter wird derselbe als Ferrocyanverbindung erhalten, wenn die sehr concentrirte saure Lösung des schwefelsauren Diamins mit einer concentrirten Lösung von Ferricyankalium zusammengebracht wird. Das in Wasser mit rother Farbe etwas lösliche Salz bildet glänzende, dunkelgrüne Nadelchen, die sich ohne Zersetzung bei 100^0 trocknen lassen.