

## 3. Dimethylaminodiphenylchinoxalin.

0.2493 g Sbst.: 22.50 g Benzol, 0.170° Depression. — 0.2394 g Sbst.: 22.85 g Benzol, 0.170° Depression. — 0.4719 g Sbst.: 22.85 g Benzol, 0.330° Depression.

$C_{22}H_{19}N_3$ . Ber. M 325. Gef. M 327, 308, 313.

Durch diese Versuche ist festgestellt, dass der beschriebene Wechsel mit einer Aenderung des Molekulargewichtes nichts zu thun hat. Immerhin bestände noch die Möglichkeit, dass zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel Verbindungen entstanden wären. Solche Verbindungen können aber an dem Fluorescenz- und Farben-Wechsel kaum theilgehabt sein, da sowohl schwach wie stark basische Amine, die überdies noch den verschiedenartigsten Körperklassen entstammen, sich völlig gleichartig verhalten.

Stuttgart, 16. Juni 1904.

Technische Hochschule. Laboratorium für allgem. Chemie.

### 388. R. Gnehm und F. Kaufler: Zur Kenntniss des Immedialreinblaus.

(Eingegangen am 21. Juni 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die wissenschaftliche Bearbeitung des umfangreichen Gebietes der Schwefelfarbstoffe ist in ihren positiven Ergebnissen weit zurückgeblieben hinter den praktischen Erfolge, die in der stets wachsenden Patentliteratur und in einer beträchtlichen Zahl zum Theil trefflicher Erzeugnisse ihren Ausdruck finden.

Es steht dies wohl wesentlich im Zusammenhang mit der Schwierigkeit, bei der Bildung sowohl wie bei Abbauprobieren Verbindungen zu isoliren, die zum Ausgangspunkt förderlicher Studien gemacht werden könnten.

An Anläufen hierzu fehlt es nicht, wovon uns ein Blick in die Literatur überzeugt.

Es sind da vor allem die Arbeiten von Vidal<sup>1)</sup> zu erwähnen, dessen scharfsinnige Betrachtungen allerdings nicht derart durch experimentelles Material gestützt sind, als dass sie für vollkommen bewiesen erachtet werden dürften.

Auch die schöne Arbeit von Meyenberg und Levy<sup>2)</sup>, in welcher die Bildung eines Farbstoffes aus Dimethyl *p*-phenylendiaminbiosulfosäure und *o*-Dithiophenol beschrieben ist, vermag nicht die Frage

<sup>1)</sup> F. P. 231188. E. P. 13093 [1896].

<sup>2)</sup> Rev. Génér. Mat. Col. 1902, 212.

nach der Constitution in dem gewünschten Maasse zu fördern; von den dort behandelten Körpern sind keine Analysen publicirt; es scheint eine scharfe Charakterisirung jener Verbindungen überhaupt nicht leicht zu sein.

Der Weg über die krystallisirbaren Bisulfitadditionsproducte<sup>1)</sup> kann der Unbeständigkeit der Letzteren wegen nicht mit Erfolg begangen werden; ebenso wenig liefern Alkyilirungs- und Benzylirungs-Versuche<sup>2)</sup> feste Stützpunkte.

Die Absicht, aus Polythiosulfosäuren von Diaminen zu Schwefelfarbstoffen vom Typus bekannter Producte zu gelangen (A. G. Green und A. G. Perkin<sup>3)</sup>), hat sich bislang auch nicht realisiren lassen.

Der synthetische Weg hat bis jetzt versagt.

Immerhin verdient die Vidal'sche Auffassung der Körper als Thiazinderivate — zum Mindesten für die aus einfachen Ausgangsmaterialien und bei niederen Temperaturen entstehenden Schwefelfarbstoffe — volle Beachtung; eine weitere Stütze erhält sie durch die Angaben der D. R.-P. 141357 und 141358. (Bildung blauer Schwefelfarbstoffe z. B. aus Methylenviolet und Chlorschwefel etc. B. A. S. F.)

Von einer experimentellen Prüfung der Vidal'schen Anschauung ist bisher in der Literatur wenig vermerkt. Wohl haben Gnehm und Bots<sup>4)</sup> Spaltungsversuche ausgeführt, dabei aber keine fassbaren Körper in solchen Mengen erhalten, dass damit weitere Untersuchungen hätten vorgenommen werden können.

Durch nachstehende Mittheilung glauben wir den Ansichten über den Bau der Schwefelfarbstoffe (wenigstens jener vom Immedialblau-Typus) eine festere Grundlage insofern geben zu können, als es uns gelungen ist, aus dem Immedialreinblau ein definirbares, krystallisirtes Abbauprodukt zu gewinnen.

Zunächst wurde in Ergänzung der Versuche von Bots<sup>5)</sup> die Reduction mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart entschwefelnder Metalle, wie von Quecksilber und feingepulvertem Antimon, vorgenommen, dann die Kalischmelze für sich und unter Zusatz von Zinnoxidulnatron Zinn, Zink, Quecksilber, Bleioxyd versucht. Destillationen mit Zink- und Eisen-Pulver, ebenso wie mit Bleioxyd, hatten denselben Misserfolg, wie ihn bereits Bots beschreibt. Trotz vielfältiger Modificationen gelang es nicht, die von jenem in minimalen Mengen erhaltene krystallinische Substanz in besserer Ausbeute zu gewinnen.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 135952, Zus. 134937.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 134176, Zus. 131758 (Bayer).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **83**, 1201 [1903].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. **69**, 171 [1904].

<sup>5)</sup> Dissertation, Zürich 1903, S. 90.

Der Misserfolg dieser zahlreichen Versuche brachte uns auf den Gedanken, Derivate, die sich in den üblichen Solventien lösen, dadurch zu gewinnen, dass der Schwefel in den Seitenketten, dem ja die Schwefelfarbstoffe vermuthlich ihre unerquicklichen Eigenschaften verdanken, durch ein neutrales Atom ersetzt würde.

Der Versuch hat diese Ueberlegung gerechtfertigt. Durch gleichzeitige Oxydation und Bromirung ist es möglich, auf dem Wege über die Sulfosäure eine schwefelhaltige Seitenkette durch Brom zu ersetzen. Es wurde versucht, diese Reaction auf das Immedialreinblau anzuwenden.

Das benützte Ausgangsmaterial war Immedialreinblau, welches nach D. R.-P. 134947<sup>1)</sup> durch Schmelzen von *p* Dimethylamido-*p*-Oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatrium erzeugt wird.

Zur Reinigung wurde die Farbstoffpaste mit Salzsäure von etwa 10 pCt. versetzt, worauf das grünliche Chlorhydrat des Leukofarbstoffes ausfiel. Dieses wurde scharf abgesaugt und daraus das reine Leukoimmedialreinblau durch Extraction mit verdünnter, warmer Salzsäure gewonnen. Diese gereinigte Substanz ergab dieselben Resultate, wie ihr Gemisch mit den höheren Condensationsproducten, welche im Handelsproduct vorkommen; bei den späteren Versuchen wurde deshalb die Reinigung derart vorgenommen, dass der Leukokörper in verdünnter Lauge suspendirt und in der Wärme Luft durch die Mischung geleitet, nach Beendigung der Oxydation angesäuert, heiss filtrirt und so lange mit verdünnter Salzsäure und heissem Wasser gewaschen wurde, bis das Waschwasser nur mehr schwach reinblau gefärbt war. Hierdurch wird bewirkt, dass weder unverändertes Diphenylaminderivat, noch das entsprechende Thiazin, das Methylenviolet, im Farbstoff vorhanden sei.

Der getrocknete Farbstoff stellt ein bronceglänzendes Pulver dar, das noch Asche enthält; durch Umfällen aus concentrirter Schwefelsäure kann es davon nahezu befreit werden.

Zunächst wurde versucht, den Farbstoff mit Wasser und Brom im Rohr zu erhitzen. Nach dreistündigem Erhitzen auf 120–130°, hatte sich eine schwarze Masse gebildet, aus der sich mittels Eisessig, Anisol oder Nitrobenzol ein rothvioletter Körper extrahiren liess, der sich beim Erkalten in Flocken ausschied; es gelang jedoch nicht, denselben, der anscheinend nicht einheitlich ist, zur Krystallisation zu bringen.

Dagegen wurde ein günstiges Ergebniss erzielt, als die Oxydation bezw. Bromirung des Farbstoffes durch Einwirkung von Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure vorgenommen wurde.

<sup>1)</sup> Leop. Cassella & Co.

Nachdem bei mehreren Versuchen bereits beim Vermischen der Reagentien eine so heftige Einwirkung stattfand, dass das Einschmelzrohr zerschmettert wurde, und bei anderen eine zu starke Zersetzung und Verkohlung erfolgte, wurde nachstehendes Verfahren als durchführbar gefunden. 7 g Immedialreinblau und 20 g Kaliumbromat werden fein gepulvert, vorsichtig gemischt und mit 25 ccm Wasser in das Einschmelzrohr gebracht; falls der Farbstoff noch stark säurehaltig ist, empfiehlt es sich, einen Tropfen Lauge hinzuzufügen. Ferner werden in einem Reagensrohr 25 ccm 10-procentiger Bromwasserstoffsäure eingeschmolzen; man legt einen dicken Glasstab derart in das Einschmelzrohr, dass das eingebrachte Reagensrohr die Flüssigkeit nicht berührt, und schmilzt zu. Hierauf kühlt man das Einschmelzrohr so lange in einer Kältemischung, bis die Hauptmenge der Flüssigkeit gefroren ist, zerschlägt durch Umdrehen das Reagensrohr mit der Bromwasserstoffsäure, belässt noch einige Minuten in der Kältemischung und lässt bei gewöhnlicher Temperatur aufthauen. Hierauf erhitzt man im Schiessoßen während 4 Stunden auf 115–125°. Wenn man die Temperatur über 140° steigen lässt, entweichen beim Oeffnen der Röhre bedeutende Mengen von Methylbromid; eine geringe Bildung dieses Körpers findet übrigens immer statt.

Nach dem Erkalten wird die Röhre vorsichtig geöffnet, da ein sehr starker Druck herrscht, der Inhalt wird in viel Wasser gegossen und filtrirt, der Rückstand getrocknet und fein gepulvert. Nunmehr kocht man so lange mit Nitrobenzol aus, als dieses noch rothviolet gefärbt ist. Beim Erkalten der ersten Auszüge scheiden sich langsam rothviolette Massen aus, welche sich unter dem Mikroskop als Haufwerk von Prismen erweisen. Beim abermaligen Umkrystallisiren aus Nitrobenzol werden dunkelviolette Körner von metallischem Oberflächenluster erhalten, die bei starker Vergrößerung als Aggregate von Prismen, die zum Theil schiefe Endflächen haben, erscheinen. Ferner kann der krystallisirte Zustand durch Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop erwiesen werden. Hierbei ist es nothwendig, sehr starke Beleuchtung anzuwenden und die Krystalle zu verkleinern, da sonst in Folge der Undurchsichtigkeit nur die zugespitzten Enden und die kleinen Krystallindividuen eine Aufhellung und Färbung zeigen.

An krystallinischem Product werden 3 g = 42 pCt. des Ausgangsmaterials erhalten; die Ausbeute schwankt in der Regel zwischen 30 und 50 pCt.

Der Körper ist in Wasser, Aether und Petroläther unlöslich, fast unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, etwas in heissem Amylalkohol und Xylol, mässig in heissem Eisessig und Anisol und ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol. Die Lösungen sind rothviolet, die amyalkoholische Lösung wird durch

einen Tropfen alkoholischen Kalis blau mit schön rother Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv blau.

Zur Analyse wurde zweimal aus Nitrobenzol krystallisirt und bei 140° getrocknet.

0.2062 g Sbst.: 0.2202 g CO<sub>2</sub>, 0.0247 g H<sub>2</sub>O. — 0.1892 g Sbst.: 0.1980 g CO<sub>2</sub>, 0.0192 g H<sub>2</sub>O. — 0.2107 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 723 mm). — 0.0818 g Sbst.: 4.0 ccm N (16°, 720 mm). — 0.1149 g Sbst.: 0.0449 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1062 g Sbst.: 0.0413 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1062 g Sbst.: 0.1398 g AgBr.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Nitrobenzol.

Substanz	Lösungsmittel	$\Delta T$	$\Delta D + 0.058 \Delta T^1)$
0.1985	32.38	0.055	0.058
0.3217	32.38	0.076	0.080
0.6066 <sup>2)</sup>	32.38	0.165	0.175
0.2164	31.6	0.053	0.056
0.3197	31.6	0.100	0.106
C = 51			

Hieraus giebt sich die Formel C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>SB<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>SB<sub>4</sub>.

Ber. C 29.36, H 1.41, N 4.91, S 5.60, Br 55.91.

Gef. » 29.12, 28.56, » 1.33, 1.15, » 5.30, 5.46, » 5.36, 5.34, » 56.01.

Ber. M 572.

Gef. » 545, 630, 551, 628, 493. Mittel 569.

Da das Immedialreinblau durch die Schwefelschmelze des *p*-Dimethylamido-*p*-Qxydiphenylamins entsteht, war es wichtig zu constatiren, ob im Bromirungsproduct die Methylgruppen erhalten geblieben waren, zumal die Elementaranalyse hier keine sehr scharfe Entscheidung zulässt, und der Körper in Folge seiner schweren Verbrennlichkeit und des hohen Bromgehaltes leicht unscharfe Analysenresultate ergibt.

Obgleich die Methode von Herzig und Meyer<sup>3)</sup> zur Bestimmung des Methyls am Stickstoff für schwefelhaltige Substanzen als unanwendbar bezeichnet wird, gelingt es doch mit Hülfe derselben, die vorliegende Frage zu lösen. Diese Methode beruht darauf, dass die Jodhydrate secundärer und tertiärer Basen, besonders in Gegenwart von Jodammonium, beim Erhitzen Jodmethyl abspalten, welches nach entsprechender Waschung in eine alkoholische Lösung von Silbernitrat geleitet wird; hierbei entspricht jeder Methylgruppe ein Molekül Jodsilber. Bei schwefelhaltigen Substanzen entwickelt sich aber bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff, der theils in der Silbernitratlösung eine Fällung von Schwefelsilber hervorruft,

<sup>1)</sup> Luther-Ostwald, Physicochemische Messmethoden S. 291.

<sup>2)</sup> Langsame Auflösung, fast gesättigt.

<sup>3)</sup> Monatsh. für Chem. 15, 613 [1894]; 16, 599 [1895].

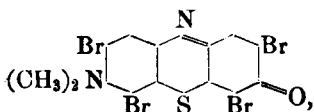
theils sich mit dem Jodmethyl sogleich zu Mercaptan verbindet, wodurch zu wenig Jodsilber erhalten wird. Da sich das Schwefelsilber mit verdünnter, heisser Salpetersäure weglösen lässt, ergibt sich, dass die Methode, mit dieser Modification auf schwefelhaltige Substanzen angewendet, in Folge des zweitgenannten Umstandes principiell ein zu niedriges Resultat ergeben muss.

0.0920 g Sbst. gaben nach Herzig und Meyer: 0.0545 g AgJ. —  
0.0912 g Sbst. gaben nach Herzig und Meyer: 0.0507 g AgJ.

$C_{14}H_8ON_2SBr_4$ . Ber.  $CH_3$  2.62,  $(CH_3)_2$  5.25.

Gef. » 3.90, 3.56.

Hierdurch ist die Anwesenheit zweier Methylgruppen erwiesen. Das eine Stickstoffatom ist also tertiär. Da sich der Körper mit Essigsäureanhydrid ohne Veränderung der Farbe der Lösung kochen lässt und da er in Alkali unlöslich ist, muss man annehmen, dass er weder Amido- noch Hydroxyl-Gruppen enthält und dass der Schwefel an der Ringbildung theilnimmt. Das Verhalten des Körpers stimmt demnach auf eine Substanz von der Formel eines Tetrabromdimethyl-



amidothiazons, also eines Tetrabrom-methylenviolets (Stellung der Bromatome noch ungewiss). Obgleich durch Kochen mit Eisessig und Zinkstaub, schneller

noch mit Essigsäureanhydrid und Aluminiumamalgam, eine Abspaltung von Brom stattfand, wie dies auch bei Diphenylaminderivaten beobachtet wurde<sup>1)</sup>, gelang es trotz wochenlangen Kochens nicht, einen bromfreien Körper zu erhalten.

Mit der Constitution eines Tetrabrommethylenviolets stimmt auch das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Reductionsmittel, wie z. B. Zinnchlorür, wodurch sogleich ein farbloses Leukoacetylderivat entsteht, welches bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte, während Essigsäureanhydrid für sich ohne Wirkung ist; durch Zinnchlorür und Eisessig entsteht ein alkalilöslicher Leukokörper, der sich leicht zum Farbstoff zurückoxydiren lässt.

Es wurde versucht, dieses aus dem Schwefelfarbstoff hergestellte Bromirungsproduct auf synthetischem Wege durch Bromirung des Methylenviolets zu erhalten; obgleich hierbei eine Substanz entstand, welche die Farbenreactionen des Spaltungsproductes aus Immedialreinblau ganz genau aufwies, so konnte auf spectrokopischem Wege erkannt werden, dass das vorliegende Bromirungsproduct des Methylenviolets kein einheitlicher Körper war, sodass behufs Identificirung die beiden Producte noch einer weiteren Bearbeitung unterzogen

<sup>1)</sup> Vergl. Gnehm, diese Berichte 8, 928 [1875].

werden müssen, über deren Ergebnisse wir bald berichten zu können hoffen.

Bei der Behandlung von Immedialreinblau mit Natriumchlorat und Salzsäure wurde bei dem vorbeschriebenen Körper ähnliches Product erhalten; beim Kochen mit den genannten Reagentien entstand eine braune, amorphe Säure; beim Erhitzen im Rohre durch 4 Stunden auf  $130^{\circ}$  bildete sich eine gelbe, weiche Masse, welche beim Krystallisiren aus heissem Alkohol hellgoldgelbe Blättchen ergab, die sublimirten und im zugeschmolzenen Röhrchen bei  $292^{\circ}$  (corr.) schmolzen. Krystallform und Schmelzpunkt (Graëbe  $290^{\circ}$ ), sowie das sonstige Verhalten liessen auf Tetrachlorchinon<sup>1)</sup> schliessen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0.0713 g Subst.: 0.1662 g AgCl.

$C_6O_2Cl_4$ . Ber. Cl 57.68. Gef. Cl 57.63.

Die Ausbeute an Tetrachlorchinon betrug etwa 20 pCt. des Ausgangsmaterials.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnicums, 17. Juni 1904.

### 389. Rudolf Ofner: Ueber die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Zucker.

[Aus dem chem. Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 27. Juni 1904.)

Am 17. März d. J. hat Hr. Prof. Goldschmiedt der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien eine von mir verfasste Abhandlung, betitelt »Zur Kenntniss einiger Reactionen der Hexosen«, überreicht, in welcher gezeigt wird, dass, entgegen dem von Neuberg<sup>2)</sup> aufgestellten Satze, dass nur Ketosen mit secundären Hydrazinen Osazone geben, auch die Glucose im Stande ist, mit Benzylphenylhydrazin unter Osazonbildung zu reagiren, und zwar entsteht hierbei dasselbe Osazon, welches Neuberg aus Fructose erhalten hatte.

In einer weiteren, am 21. April 1904 der Wiener Akademie überreichten Arbeit habe ich ferner gezeigt, dass käufliches Benzylphenylhydrazin stets durch sehr bedeutende Mengen Benzalbenzylphenylhydrazon verunreinigt ist, und dass es ausserdem Phenylhydrazin enthält.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 19 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 959 [1902].