

Die Substanz enthält gewiß noch etwas Monocarbonsäure.
Calciumsalz: 0.1721 g Sbst.: 0.0415 g CaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6$ Ca. Ber. Ca 7.49. Gef. Ca 7.09.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.

204. C. Liebermann und G. Mühle: Über Azafrin (III.)¹⁾.

(Eingegangen am 24. August 1915.)

In der letzten Mitteilung über Azafrin²⁾ ist eine Reihe tiefgefärbter Verbindungen beschrieben worden, welche der in Eisessig oder Chloroform gelöste Farbstoff bei der Einwirkung starker mineralischer und organischer Säuren liefert. Obgleich die entstandenen Produkte mit Ausnahme der Überchlorsäure-Verbindung, welche in Nadelchen krystallisiert, nur als amorphe, wenig beständige Fällungen erhalten werden konnten, so erlaubte doch das aus ihnen gewonnene analytische Material im Zusammenhange mit den bei der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung des Azafrins selbst gefundenen Zahlen, für seine empirische Zusammensetzung einen bestimmten Ausdruck zu geben ($\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_5$). Diese Formel wurde noch gestützt durch den Befund, daß Azafrin bei der erschöpfenden Methylierung ein gut krystallisierendes Methylazafrin $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_5$ gibt, welches mit starken Säuren eine der obigen parallele Verbindungsreihe bildet.

Trotz der Ausdehnung der Ergebnisse haben wir nicht verkannt, daß diese salzartigen Verbindungen infolge ihrer Unbeständigkeit und ihres amorphen Zustandes nur eine begrenzte Sicherheit für die Feststellung der genauen Formel und Molekulargröße des Azafrins bieten konnten. Wir glaubten es deshalb als einen Fortschritt begrüßen zu können, als es uns gelang, das Azafrin durch Addition von Jod in kalter benzolischer Lösung in ein Jodid überzuführen, welches prächtig krystallisierte und sich als sehr beständig erwies. Leider hat die Analyse desselben bisher zu keinem eindeutigen Ergebnisse geführt, da für die angenommene Formel des Azafrins die gefundenen Zahlen zwischen den für eine Aufnahme von drei und vier Atomen Jod berechneten liegen.

¹⁾ Infolge des ganz unerwarteten Hinscheidens von Hrn. Geheimrat Liebermann zu Weihnachten vorigen Jahres war ich gezwungen, die im guten Gange befindliche Arbeit abubrechen und die vorliegenden Ergebnisse zu veröffentlichen, ohne daß ein endgültiger Abschluß gewonnen worden ist.
Mühle.

²⁾ C. Liebermann und W. Schiller, B. 46, 1973 [1913].

Bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinmohr oder kolloidalem Palladium als Überträger geht das Azafrin in einen farblosen, öligen Körper über, welcher sich durch Oxydationsmittel nicht mehr in Azafrin zurückführen läßt. Die bei seiner Elementaranalyse erhaltenen Werte lassen noch keinen Schluß auf die Anzahl der aufgenommenen Wasserstoffatome zu.

Es ist bei der Aufstellung der Formel $C_{31}H_{42}O_5$ betont worden, daß ähnliche Formeln wie $C_{31}H_{40}O_5$ oder $C_{30}H_{38}O_5$ daneben noch nicht als ausgeschlossen gelten dürfen¹⁾. Diese Erwägung erscheint um so mehr berechtigt, als es sich bei den Derivaten des Azafrins um sehr schwer verbrennliche Substanzen handelt, deren Elementaranalysen leicht zu geringe Werte für den Kohlenstoffgehalt ergeben. In dieser Ansicht wurden wir noch bestärkt durch die Angaben von Herzig und Faltis²⁾, welche bei der Verbrennung des Bixin nach intensiver wirkenden Methoden die bereits von van Hasselt verbesserten Werte für den Kohlenstoff wiederum erhöhten und so von der Formel $C_{29}H_{42}O_5$ zu dem neuen Ausdruck $C_{28}H_{40}O_4$ gelangten.

Es ist denkbar, daß beim Azafrin ähnliche Verhältnisse vorliegen. Jedenfalls lassen sich die sowohl bei dem Jodid wie bei dem Reduktionsprodukt erhaltenen Zahlen mit der bestehenden Formulierung $C_{31}H_{42}O_5$ ohne weiteres nicht in Übereinstimmung bringen. Eine Klärung dieser Unstimmigkeiten muß unter den bestehenden Verhältnissen der Zukunft überlassen bleiben.

Wir waren an Hand der uns durch die Güte des Hrn. van Hasselt überlassenen Präparate von Bixin und Methylbixin in der Lage, jederzeit direkte Vergleiche mit den beim Azafrin erhaltenen Ergebnissen anstellen zu können. Es hat sich dabei gezeigt, daß beim Bixin in keinem Falle eine Addition von Jod statthat, wie das ja auch nach den wenig ausgeprägten Reaktionen dieses Farbstoffes mit starken Säuren zu erwarten war. Dagegen gibt er bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium als Überträger einen dem Azafrin-Reduktionsprodukte ähnlichen öligen Körper.

Eine gewisse Ähnlichkeit des Azafrins mit dem Bixin ist also auf dieser Grundlage nicht zu verkennen, wenn auch in dem Punkte der salzartigen Verbindungen ein markanter Unterschied bestehen bleibt.

Es ließen sich hier vielleicht noch Beziehungen zu der Gruppe der Carotinoide finden, deren sauerstoffreichstes Glied, das Fucoxanthin³⁾, mit Mineralsäuren farbige Verbindungen wie auch ein charakteristisches Jodadditionsprodukt zu bilden imstande ist.

¹⁾ l. c.

²⁾ M. 35, 997 [1914].

³⁾ R. Willstätter und H. J. Page, A. 404, 237, 253 [1914].

Experimenteller Teil.

Der uns noch zur Verfügung stehende, durch einmalige Extraktion von Azafranillo-Wurzpulver mit heißem Benzol erhaltene Azafrin-Vorrat wurde durch erneutes Extrahieren mit Benzol im Soxhlet gereinigt. Es zeigte sich, daß er noch etwa 4 % an Verunreinigungen enthält, welche als braune, pulverige Harzmasse in der Patrone zurückbleiben. Aus den benzolischen Extrakten konnte das Azafrin des öfteren in schönen seideglänzenden Nadeln erhalten werden. Die Mutterlaugen davon hinterließen eine beträchtliche Menge (ca. 20 %) Azafrin-Harz.

Die schöne Reihe von farbigen Verbindungen des Azafrins mit Säuren konnte noch weiter ergänzt werden. Eine prachtvolle, violette Farbreaktion mit konzentrierter Ameisensäure hatte früher nur kurze Erwähnung gefunden.

1 g Azafrin wurde mit 30 ccm Ameisensäure 5 Minuten lang unter Rückfluß gekocht und die filtrierte, tiefviolette Lösung im Vakuum über festem Ätzkali abgedunstet. Das ameisensaure Salz bleibt in grünschwarzen Krusten zurück, die beim Reiben Cantharidenglanz annehmen.

0.1848 g Sbst.: 0.4861 g CO_2 , 0.1396 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{O}_5$, CH_3O_2 . Ber. C 71.06, H 8.20.

Gef. » 71.73, » 8.44.

Eine Lösung von Azafrin in einer Mischung gleicher Teile Essigsäure und Ameisensäure behält ihre tiefviolette Farbe monatelang unverändert bei. Durch Fällung der filtrierten Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung wird die Ameisensäureverbindung in cantharidenglänzenden Flocken erhalten, welche nach dem Abfiltrieren von Alkohol mit reiner violetter Farbe gelöst werden. Beim Verdunsten dieser Lösung verbleiben metallglänzende, im durchfallenden Lichte blaugefärbte Krusten, die einen beträchtlichen Kochsalzgehalt (4.8 % Na) aufweisen.

Es ist uns noch nicht gelungen, die den stark gefärbten Salzen des Azafrins zugrunde liegende säurefreie Form rein darzustellen. Die Salzsäureverbindung gibt zwar mit Alkali unter geeigneten Bedingungen eine chlorfreie, farblose Substanz, welche bereits mit verdünnten Säuren spontan farbige Salze bildet, doch konnte diese noch nicht in eine für die Analyse brauchbare Form gebracht werden. Jedenfalls ist die den Salzen des Azafrins zugrunde liegende Base vom Azafrin selbst durchaus verschieden. Vielleicht bestehen Beziehungen zu einem Umwandlungsprodukt des Azafrins, das sich beim längeren Kochen mit Eisessig noch besser aber mit Dimethylanilin

bildet. Dabei geht der Farbstoff in einen farblosen Körper über, welcher noch immer die Zusammensetzung des Azafrins zeigt.

3 g Azafrin wurden mit 15 ccm Dimethylanilin während 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann das Ganze in viel verdünnte Salzsäure eingegossen. Die ausfallenden hellgelben Flocken wurden nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrierte Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen stellt das erhaltene Produkt ein hellgelbes amorphes Pulver dar, das stickstoff- und aschefrei ist. Es ist in kaltem Alkohol und Benzol leicht löslich, durch Ligroin aus diesen Lösungen fällbar.

0.1707 g Sbst.: 0.4679 g CO_2 , 0.1330 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_5$. Ber. C 75.25, H 8.56.

Gef. » 74.76, » 8.71.

Jodid des Azafrins.

Die Addition von Jod an Azafrin verläuft in kalter benzolischer oder essigsaurer Lösung ziemlich langsam, kann aber durch Erwärmen beschleunigt werden.

0.4 g Azafrin wurden mit wenig Benzol fein angerieben und unter längerem Kochen in 125 ccm Benzol gelöst. Nach dem Filtrieren wurde eine Lösung von 0.2 g Jod in 10 ccm Benzol zugesetzt, wobei die ursprüngliche gelbe Farbe der benzolischen Azafrinlösung rasch in blaugrün übergeht. Nach etwa 24-stündigem Stehen hatte sich ein schweres grünschwarzes Pulver von krystallinischer Beschaffenheit abgesetzt, das nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Ligroin eine tiefgrüne Farbe zeigte. Zur Reinigung wurde es in siedendem Chloroform gelöst und die filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft.

Die Jodverbindung krystallisiert dann in kurzen dicken Säulchen von fast schwarzer Farbe aus. Der Rest kann aus der Mutterlauge mit Ligroin in Form eines grobkörnigen, schwach cantharidenglänzenden Pulvers gefällt werden.

0.1855 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.2830 g CO_2 , 0.0829 g H_2O . — 0.1421 g Sbst.: 0.2166 g CO_2 , 0.0613 g H_2O . — 0.1766 g Sbst.: 0.1523 g AgJ. — 0.1324 g Sbst.: 0.1137 g AgJ.

Gef. C 41.61, 41.57, H 5.00, 4.80, J 46.62, 46.42.

Es würde sich berechnen für:

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{J}_3$. C 42.50, H 4.83, J 43.51

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{J}_4$. » 37.12, » 4.22, » 50.66.

Die erhaltenen Zahlen liegen etwa in der Mitte zwischen den für die Aufnahme von 3 und 4 Atomen Jod berechneten Werten.

Charakteristisch für das Jodid ist seine prächtige königsblaue Lösungsfarbe in Chloroform, die auch bei längerem Kochen bestehen

bleibt. Von Alkohol wird es mit violetter Farbe gelöst. Diese Lösung wird durch einen Überschuß von schwefliger Säure vollkommen entfärbt. Beim Wegkochen der schwefligen Säure tritt die ursprüngliche Färbung wieder schön auf. Größere Mengen des Jodides sind in Alkohol wie in Benzol nur sehr schwer löslich; die Lösungsgeschwindigkeit wird aber durch Zusatz von alkoholischer schwefliger Säure ganz außerordentlich beschleunigt. Wir haben diese Eigenschaft mehrfach zur Umkrystallisation des Jodides aus einem siedenden Gemisch von Benzol und alkoholischer schwefliger Säure mit nachherigem Wegkochen der schwefligen Säure benutzt. Dabei erhielten wir schöne schwefelfreie Nadelchen des Jodides.

0.1285 g Sbst.: 0.1976 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.1684 g Sbst.: 0.1460 g AgJ.

Gef. C 41.94, H 5.15, J 46.86.

Die Jodverbindung schmilzt unter Zersetzung bei 145° . Mit Kalilauge bildet sie in alkoholischer Lösung ein farbloses Kaliumsalz, das beim Ansäuern unter Rückbildung der ursprünglichen violetten Färbung zerlegt wird. Zugleich tritt ein intensiver Geruch nach Jodoform auf. Bemerkenswert ist es nun, daß diese Bildung von Jodoform auch beim Verreiben mit wäßrigem Kali eintritt. Diese Erscheinung dürfte auf die Anwesenheit und leichte Abspaltbarkeit einer $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe hinweisen. Durch Wasserzusatz ging alles in Lösung bis auf das gelbe Jodoformpulver. Nach dem Filtrieren und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel ein reichlicher tiefvioletter Niederschlag aus, welcher nach dem Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin nur noch 7.8 % Jod enthielt.

Da sich das früher beschriebene jodwasserstoffsäure Salz des Azafrins ebenfalls mit königsblauer Farbe in Chloroform löst, glaubten wir anfänglich an eine Identität beider Verbindungen. Diese Annahme hat sich nicht bestätigen lassen. Das jodwasserstoffsäure Salz löst sich zwar auch mit gelber Farbe in verdünnter alkoholischer Kalilauge, doch wird durch Säurezusatz nicht die ursprüngliche tiefviolette Lösungsfarbe des Jodides wieder hergestellt, sondern es entsteht ein schwaches, wenig schönes Rot. Auch hat die Analyse der jodwasserstoffsäuren Verbindung bisher von den beim Jodid gefundenen abweichende Zahlen ergeben.

Wir haben auf das Eifrigste versucht, das Bixin in eine dem Azafrin analoge Jodverbindung überzuführen, besonders da sich späterhin bei der Reduktion eine gewisse Übereinstimmung ergeben hat. Doch blieben alle dahin zielenden Versuche ohne Ergebnis. Das angewandte Bixin, ein schön krystallisiertes Präparat von Hrn. van Hasselt, wurde in jedem Falle neben unverändertem Jod aus der Benzol- be-

ziehungsweise Eisessiglösung in reinem Zustande zurückerkhalten. In dieser Tatsache sehen wir einen wichtigen Unterschied zwischen den beiden Farbstoffen.

Reduktionsversuche mit Azafrin.

Das in der letzten Abhandlung beschriebene Reduktionsprodukt des Azafrins mit Zinkstaub in Salzsäure-haltigem Eisessig zeigte in seiner Zusammensetzung bedeutende Abweichungen von der des Azafrins selbst. Inzwischen, nachdem wir das Verhalten des Azafrins gegen kochenden Eisessig des näheren untersucht haben, ist es fraglich geworden, ob dieses Reduktionsprodukt einen direkten Abkömmling des Farbstoffes vorstellt. Dieser Einwand dürfte sich auch in Bezug auf den Reduktionsversuch mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 190—200° erheben lassen. Den Phosphorgehalt des dabei entstehenden Produktes, höchstwahrscheinlich von bei der Reduktion gebildeter und dann addierter phosphoriger Säure herrührend, konnten wir bestätigen.

Dagegen fanden wir eine eindeutig wirkende Methode in der Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff in Eisessiglösung unter Benutzung von Platinmohr oder von durch Gummi arabicum geschütztem kolloidalem Palladium als Überträger.

1.5 g Azafrin in 50 ccm Eisessig gelöst, wurde mit 0.3 g Platinmohr in 2 Portionen versetzt und mit Wasserstoff, welcher unter dem Druck einer ca. 1 m hohen Wassersäule stand, in einem Willstätterschen Schüttelapparat während 10 Stunden kräftig geschüttelt, bis die anfänglich gelbrote Lösung vollständig farblos geworden war. Nach dem Filtrieren wurde der Eisessig im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl in verdünnter Kalilauge gelöst, die alkalische Lösung des öfteren ausgeäthert und nach dem Verjagen des gelösten Äthers mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die dabei entstehende weiße Milch wurde erneut in Äther aufgenommen. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende hellgelbe Öl ließ sich bei 90—100° bequem zur Gewichtskonstanz bringen.

0.1568 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.1600 g H₂O. — 0.4936 g Sbst. in 15.28 g Äther gelöst: $t-t' = 0.15^\circ$.

Gef. C 74.11, H 11.33, M. 465.

Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Werte gestatten nicht, die Anzahl der zweifellos addierten Wasserstoffmoleküle anzugeben. Am besten lassen sich noch die Formeln C₂₁H₅₄O₅ und C₂₁H₅₆O₅ damit in Einklang bringen, welche für Kohlenstoff 73.5 und 73.2 %, für Wasserstoff 10.7 und 11.2 % verlangen.

In gleicher Weise konnte die Reduktion auch in alkoholischer Lösung mit durch Gummi arabicum geschütztem kolloidalem Palladium durchgeführt werden. Doch bildete sich hier beim Zugabe des in

wenig Wasser gelösten Palladiumchlorürs zur alkoholischen Azafrinlösung ein unlösliches Palladiumsalz, welches die Durchführung der Reaktion wenigstens im Anfang störte. Das Endresultat war aber in allen Fällen das gleiche wie das bei der Reduktion mit Platinmohr und Wasserstoff in Eisessig erhaltene.

Das Reduktionsprodukt des Azafrins ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ebenso in verdünntem wäßrigem Alkali leicht löslich. Auf Zusatz stärkeren Alkalis fällt die gebildete Seife in weißen voluminösen Massen aus. Beim Betupfen des Reduktionsproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Schwarzfärbung ein. Wir versuchten das Reduktionsprodukt aus einem Metallbade zu destillieren, wobei zwischen 220—400° ein anfänglich leicht bewegliches, in den höheren Fraktionen dickflüssiger werdendes, vollkommen farbloses Öl von äußerst starkem pfefferminzartigem Geruche überging. Aus 3.6 g Reduktionsprodukt konnten so 3.1 g Destillat erhalten werden. Der Rest war verkohlt. Das Destillat war noch teilweise in verdünntem Alkali löslich.

Methyl-azafrin läßt sich auf diese Weise ebenfalls gut reduzieren.

0.3 g schön krystallisiertes Methylazafrin wurden heiß in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.1 g Palladiumchlorür und 0.1 g Gummi arabicum in 10 ccm Wasser versetzt. Dabei schlägt die rote Farbe der Methylazafrinlösung in Dunkelbraun um unter teilweiser Abscheidung eines voluminösen Niederschlages. Nach dreistündigem Schütteln mit Wasserstoff, welcher unter dem Drucke einer 1 m hohen Wassersäule stand, war die Reduktion beendet. Die alkoholische Lösung des Reduktionsproduktes wurde, wie oben unter Azafrin angegeben, aufgearbeitet. Es stellt ein nahezu farbloses, zähflüssiges, geruchloses Öl dar, das sich bei 90—100° trocknen ließ.

0.1796 g Sbst.: 0.4864 g CO₂, 0.1820 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: in 12.32 g Äther: $t-t' = 0.07^\circ$.

Gef. C 73.86, H 11.26, M. 506.

Eine Übereinstimmung mit den bei der Elementaranalyse gefundenen Werten dürfte für die Formeln C₂₂H₂₂O₅ und C₂₂H₂₀O₅ erreicht werden, welche im Kohlenstoff 73.6 und 73.3 %, im Wasserstoff 11.1 und 11.5 % verlangen. Die Zahl der addierten Wasserstoffmoleküle würde dann 7 und 8 sein.

Das Reduktionsprodukt des Methylazafrins ist in verdünntem Alkali unlöslich.

Es schien uns hier angebracht, das Bixin wiederum zum Vergleich heranzuziehen. Bixin selber wie auch Methyl-bixin (von Hrn. van Hasselt) ließen sich beim Schütteln der mit Palladiumchlorür und Gummi arabicum versetzten alkoholischen Lösung in einer Wasserstoffatmo-

sphäre schnell und vollständig reduzieren. Beide Substanzen gaben nach dem Aufarbeiten farblose, zähflüssige und geruchlose Öle, die den aus Azafirin und Methylazafirin erhaltenen ähnlich sind. Sie lösen sich leicht in verdünnter Kalilauge. Mit konzentrierter Schwefelsäure färben sie sich braun bis schwarz. Näher haben wir sie nicht untersucht.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.

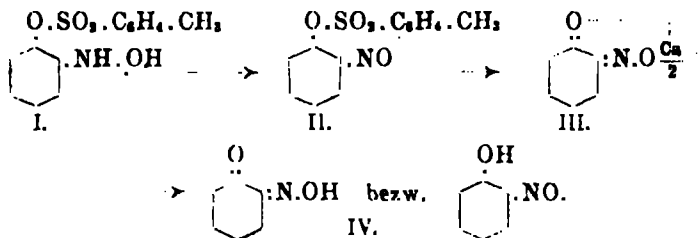
205. Oskar Baudisch und S. Rothschild:
Über *o*-Nitroso-phenol. (II. Mitteilung.)

(Eingegangen am 1. Oktober 1915.)

In der ersten Mitteilung über *o*-Nitrosophenol¹⁾ haben Karzeff und ich gezeigt, daß man zu dieser Verbindung gelangt, wenn man *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitro-phenyl]-ester zu dem entsprechenden Hydroxylamin reduziert und dieses hierauf in die Nitroso-hydroxylamin-Verbindung umwandelt. Das Ammoniumsalz der letzteren wird mit Natronlauge verseift und das hieraus dargestellte Kupfersalz mit kochendem Benzol in das *o*-Nitrosophenol-kupfer umgewandelt, aus welchem über das Calciumsalz das reine *o*-Nitrosophenol gewonnen werden kann.

In der Folge werden zwei kürzere Methoden der Darstellung von *o*-Nitroso-phenol beschrieben, von welchen die erstere bereits in der I. Mitteilung über *o*-Nitrosophenol angedeutet worden ist.

Das aus dem *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitro-phenyl]-ester nach der früheren Methode gewonnene Hydroxylamin, wird mit Silberoxyd in essigätherischer Lösung zu *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitroso-phenyl]-ester oxydiert und dieser durch Kochen mit Kalkbrei in das Calciumsalz des *o*-Nitrosophenols umgewandelt, aus welchem man durch Ansäuern mit Metaphosphorsäure das freie *o*-Nitrosophenol in guter Ausbeute erhält:



¹⁾ B. 45, 1164 [1912].