

Gegen Ende des Eintragens trat Schichtenbildung ein. Nach einstündigem Erwärmen im Wasserbad wurde unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt, die Schichten ohne Ansäuern getrennt, der Äther über Chlorcalcium abdestilliert und das zurückbleibende, fast farblose Öl unter 15 mm Druck im Wasserstoffstrom fraktioniert. Nach etwas Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 120°, und man destillierte bis 122° reines Triäthyl-*n*-amyl-blei, das bei nochmaliger Destillation fast vollständig beim richtigen Sdp.<sub>15mm</sub> 121° als völlig farbloses Öl überging.

0.3341 g Sbst.: 0.4406 g CO<sub>2</sub>, 0.2168 g H<sub>2</sub>O. — 0.3038 g Sbst.: 0.2501 g PbSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>Pb (365.31). Ber. C 36.13, H 7.18, Pb 56.69.

Gef. » 35.97, » 7.26, » 56.24.

Sdp.<sub>15mm</sub> = 121° (unkorr.). —  $d_4^{20}$  (vac.) = 1.4823. —  $n_D^{20}$  = 1.5097. —

$n_F - n_C$  = 0.01608.

## 286. H. Stoltzenberg: Die Farbstoffe der Melasse und Entzuckerungsschlempe (II).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1916.)

Nach der Gewinnung des Farbstoffes C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> und einer hygroskopischen Säure aus der Bleiessigfällung des alkoholunlöslichen Teiles von Melasseschlempe war ein brauner Sirup von sehr bitterem, adstringierendem Geschmack hinterblieben<sup>1)</sup>. Nachdem die benzoylierbaren Substanzen aus ihm entfernt waren, gelang die Gewinnung des bitteren Stoffes in Gestalt einer braun gefärbten, lackartigen, tief schmelzenden Säure von der Zusammensetzung C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub> in beträchtlicher Menge, deren eigenartige Löslichkeits- und Konsistenzverhältnisse die Melasse zu einem geschätzten Bindemittel für Stiefelwichshersteller, Former und Keramiker machen dürften.

### Reinigung des Sirups durch Benzoylieren.

70 g des bitter schmeckenden Sirups wurden in 400 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und unter guter Kühlung nach und nach mit 30 g Benzoylchlorid geschüttelt. Von der lehmgelben, harzigen Masse, die sich oben abschied, wurde abfiltriert (Faltenfilter), das dunkelbraune Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und der braune,

<sup>1)</sup> B. 49, 2021 [1916].

flockige Niederschlag abfiltriert. (15 g nach dem Trocknen auf Ton.) Er bestand der Hauptmenge nach aus Benzoesäure, die ihm leicht durch Kneten mit Benzol entzogen werden konnte. Die letzte Fraktion der so gewonnenen Benzoesäure enthielt einen unangenehm isonitrilartig riechenden Stoff. Als benzolunlöslich hinterblieb ein zäher, braunschwarzer Klotz, von dem nur ein Teil in absolutem Alkohol löslich war. Der alkoholunlösliche Teil wies dieselben Löslichkeitsverhältnisse auf wie der Farbkörper, und die Zusammensetzung des aus Eisessig-Wasser umgelösten Körpers bestätigte, daß wieder der Farbstoff  $C_{20}H_{24}N_2O_9$  vorlag.

0.111 g Sbst: 0.2275 g  $CO_2$ , 0.0541 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{24}N_2O_9$ . Ber. C 55.01, H 5.54.

Gef. • 55.90, • 5.45.

Der alkohollösliche Teil der Benzoylate wurde zum Sirup eingedampft und mehrmals mit Benzol durchgerührt, um Reste von Benzoesäure zu entfernen. Nach dem Forttreiben des Benzols wurde er in Eisessig gelöst und durch Zusatz von Wasser in zwei Teilen gefällt. Insgesamt wurden 0.4 g als schwarzglänzender, spröder Lack gewonnen.

1. Fällung: 0.1011 g Sbst.: 0.2155 g  $CO_2$ , 0.0516 g  $H_2O$  (0.0007 g Asche).

Gef. C 58.13, H 5.71.

2. Fällung: 0.1103 g Sbst.: 0.2361 g  $CO_2$ , 0.0548 g  $H_2O$ . — 0.1424 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 755 mm).

Gef. C 58.40, H 5.56, N 5.18.

Trotzdem die Prozentzahlen von denen des Monobenzoylates des Farbstoffs  $C_{20}H_{24}N_2O_9$ , die für  $C_{27}H_{28}N_2O_{10}$  55.98% C 5.22% H und 5.18 % N verlangen, beträchtlich abweichen, glaube ich, daß ein solches — vom Farbstoff verunreinigt — vorliegt, weil die Löslichkeiten des neuen Körpers fast die nämlichen sind wie die des reinen Farbstoffes, nur mit der Einschränkung, daß er sich in den wasserfreien Lösungsmitteln beträchtlich leichter löst.

Das tiefrotbraun gefärbte Filtrat dieses Monobenzoylates schmeckte nach dem Vertreiben des Eisessigs und nochmaligem Durchrühren mit Benzol sehr bitter. Es enthielt wahrscheinlich einen Teil der eingangs erwähnten, bitter schmeckenden Säure, der von den Benzoyliten mitgerissen war.

Gewinnung der Säure  $C_{34}H_{40}N_2O_{15}$ .

Das benzoesäure- und benzoylat-freie Filtrat wurde mehrmals in einer Schale eingedampft, um Spuren von Benzoesäure zu entfernen. Es hatte eine klare tiefgelbe Farbe, die erkennen ließ, daß alle braunen

Farbstoffe durch das Benzoylieren entfernt waren. Beim Erkalten schied die eingeeengte Lösung neben Glaubersalz-Krystallen ein braunschwarzes Öl aus, das nach dem Trocknen einen harten, schwarzen Lack darstellte. Der Lack schmolz auf Quecksilber bei 60.5—61° zu Harztropfen zusammen. Der Körper erwies sich als unlöslich in Benzol, aber löslich in absolutem Alkohol. Er war in kaltem Wasser schwer löslich, floß aber beim Anfeuchten zu harzartigen Tropfen zusammen, die beim Erwärmen wie Fettaugen an der Oberfläche schwammen und sich in viel Wasser mit gelber Farbe lösten. Die Dämpfe besaßen einen an Harze erinnernden Geruch. Der Geschmack der wäßrigen Lösung war außerordentlich bitter. Die Säure erwies sich als schwefelsäure- und aschefrei, hielt aber Chlor und einen schwerer in Wasser löslichen Körper mit 63.64 % C und 5.81 % H hartnäckig fest. Es ist zweifellos, daß Spuren dieses harzartigen Körpers noch in der zur Analyse mehrfach gereinigten Säure enthalten waren und die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte um ein Geringes erhöhten, sowie die Acidität herabsetzten. Der Chlorgehalt konnte durch Umlösen aus Wasser völlig entfernt werden.

0.1661 g Sbst.: 0.3481 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O (0.0006 g Asche). — 0.1626 g Sbst.: 5.35 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub>. Ber. C 56.96, H 5.63, N 3.9.

Gef. C 57.16, H 5.52, N 3.8.

Acidität: 0.2047 g Sbst. neutr. 9.59 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Bei Annahme einer vierbasischen Säure wären 11.43 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH erforderlich gewesen.

Die Säure lieferte kein krystallisierendes Hydrochlorid oder Chloroplatinat. Das zunächst krystallinisch ausfallende, gelbe Aurochlorat zersetzte sich nach kurzer Zeit unter Hinterlassung von metallischem Gold.

Der von den benzoylierbaren Körpern und der Säure C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub> befreite Ablauf schmeckte nicht mehr bitter. Er glich im Geschmack einem salzhaltigen Hydrolysat von Eiweißkörpern.