Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CV. Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein;

von

W. König.

Die Frage nach der Konstitution der Furfurolfarbstoffe, jener gut krystallisierenden, meist tiefroten Umsetzungsprodukte von Furfurol mit primären und sekundären aromatischen Aminen und deren Salzen, ist bereits vor mehreren Jahren, im Gegensatz zu der bis dahin herrschenden Schiffschen Auffassung, gleichzeitig von Zincke¹⁾, Dieckmann²⁾ und mir³⁾ dahin beantwortet worden, daß es sich um Analoga der sogenannten Pyridinfarbstoffe handelt. Von diesen unterscheiden sich die Furfurolfarbstoffe, wie aus der Tatsache der leichten Bildung von β -Oxypyridiniumsalzen bei ihrer Spaltung hervorgeht, nur dadurch, daß an der chromophoren Methinkette in β -Stellung ein Wasserstoffatom durch ein Hydroxyl ersetzt ist. Sie besitzen also die Strukturformel I.

In meiner eben zitierten Arbeit ist nun bereits darauf hingewiesen worden, daß es gelingt, auch blaue, mit den Furfurolderivaten eng verwandte, basische Farbstoffe zu synthetisieren, wenn man die chromophore Kette um zwei Glieder verlängert, d. h., wenn man an Stelle des Furfurols das durch Kondensation mit Acetaldehyd aus jenem ziemlich leicht zu gewinnende Furfurakrolein als Ausgangsmaterial wählt. Es wurde damals als wahrscheinlich hingestellt, daß die so entstehenden Farbstoffe strukturelle Analogien mit den sogenannten Cyaninfarbstoffen aufweisen müßten, eine Ansicht, die immer

¹⁾ Ber. 38, 3824. ²⁾ Ber. 38, 4122.

³⁾ Dies. Journ. [2] 72, 555.

noch zu Recht besteht, obwohl sie von dem Verfasser jüngst etwas modifiziert worden ist.¹⁾

Näheres über die Bildungsweise und die Eigenschaften jener blauen Farbstoffe ist seinerzeit noch nicht mitgeteilt worden. Die diesbezüglichen Arbeiten sind von mir neuerdings von verschiedenen Gesichtspunkten aus wieder in Angriff genommen worden und haben mancherlei interessante Resultate geliefert. So wurde durch Darstellung einer großen Zahl dieser Farbstoffe ihre Zusammensetzung einwandfrei erhärtet, so konnte ferner Einblick in den Mechanismus der Reaktion gewonnen und damit auch Licht über die eigentliche Furfuroreaktion verbreitet werden, und schließlich gestattete das experimentelle Material auch die Ableitung gewisser Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution der neuen Verbindungen.

Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung und Konstitution der Furfurakroleinfarbstoffe.

Die Bildung der Farbstoffe ist bereits von Schmidt²⁾ beobachtet worden, der angibt, daß sich eine Lösung von Furfurakrolein in Eisessig auf Zugabe von Anilin intensiv grün färbt. Welche Substanzen die Träger dieser Reaktion sind, ist aber von ihm nicht festgestellt worden, hat er doch nicht einmal erkannt, daß es sich um rein blaue Produkte handelt.

Durch Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln ist es mir dagegen gelungen, eine ganze Anzahl dieser Farbstoffe als chemische Individuen zu isolieren. Dargestellt wurden im wesentlichen Perchlorate, außerdem einige Bromide der betreffenden Farbstoffbasen. Erstere haben nämlich den Vorteil, verhältnismäßig schwer löslich zu sein und gut zu krystallisieren, Eigenschaften, die für die Reindarstellung der Farbstoffe deswegen große Bedeutung haben, weil diese durchweg außerordentlich zersetzlich sind, worauf seinerzeit schon hingewiesen wurde, und wofür weiter unten die Erklärung gegeben wird. Es muß also von Anfang an auf analysenreines

¹⁾ Dies Journ. [2] 86, 166 (1912).

²⁾ Ber. 13, 2342.

Material hingearbeitet werden, da Umkrystallisieren ausgeschlossen ist. Die Zersetzlichkeit hängt übrigens sehr von der Natur des Lösungsmittels ab. Je stärker dissoziierende Fähigkeiten dieses besitzt, um so größer ist sie. Deshalb ist Methylalkohol für die Darstellung der Farbstoffe schlecht geeignet, während Isobutylalkohol verhältnismäßig wenig zersetzend wirkt. In praxi wurde Äthylalkohol verwendet. Besonders gut, weil mit ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und relativer Schwerlöslichkeit begabt, lassen sich Derivate cyklischer sekundärer Amine, wie Tetrahydrochinolin, Thallin (Paramethoxytetrahydrochinolin) usw. gewinnen. Aus diesem Grunde wurden die Untersuchungen über Konstitution und Bildungsweise der Farbstoffe im wesentlichen an Abkömmlingen dieser Basen angestellt. Doch wurden auch noch zahlreiche andere Derivate synthetisiert, so aus Anilin, m-Toluidin, p-Anisidin, p-Methyltetrahydrochinolin, Monomethylanilin, Dihydro- α -methyldindol, α -Methylphenmorpholin usw.

Die Darstellung erfolgte durchweg so, daß 1 Mol. Furfurakrolein in sehr wenig Alkohol gelöst und mit 1 Mol. der Säure — alkoholischer Bromwasserstoffsäure oder ganz konzentrierter Überchlorsäure — versetzt wurde. Nach vorherigem Abkühlen durch Kältemischung erfolgte Zusatz von 2 Mol. der betreffenden Base. Bei der Darstellung der Perchlorate erwies es sich vorteilhafter, nicht bei so niedriger Temperatur zu arbeiten. Die Farbstoffe krystallisierten meistens sehr bald aus in Gestalt prächtig glänzender, unter dem Mikroskop ein wundervolles Farbenspiel zeigender Nadeln. In einigen Fällen mußte zur Einleitung der Krystallisation vorsichtig tropfenweise Äther zugegeben werden. Die Reinigung erfolgte bei den Bromiden nur durch Aufgießen auf saubere Tonteller und mehrfaches Auswaschen erst mit einer gekühlten Mischung von Alkohol und Äther, dann mit Äther allein. Die Perchlorate konnten meist direkt abgesaugt und gut auf dem Filter ausgewaschen werden. So dargestellt bilden die Farbstoffe schön blau- oder grünschimmernde Krystalle, die sich mehr oder weniger leicht in Alkohol mit violett- bis grünblauer Farbe lösen. Die Lösungen verblassen indessen beim Stehen sehr bald; beim Kochen entfärben sie sich fast momentan. Die Schmelzpunkte der Farbstoffe liegen ziemlich niedrig und

sind im allgemeinen wegen allmählich fortschreitender Zersetzung unscharf.

Die Zusammensetzung der primär erhaltenen Verbindungen entspricht durchweg einem Additionsprodukt von 1 Mol. Furfurakrolein, 2 Mol. Base und 1 Mol. Mineralsäure. Die Konstitution kann deshalb zunächst durch die Formel II zum Ausdruck gebracht werden.

Da aber offenbar auch wasserfreie Farbstoffe darstellbar sind, wie aus der weiter unten zu schildernden Synthese aus den wasserfreien Zwischenprodukten und wasserfreiem Amin hervorgeht, so sind — ganz wie bei den Pyridinfarbstoffen — die Elemente des Wassers als Krystallwasser anzunehmen, das als solches natürlich durch Nebenvalenzen gebunden ist. Man kann deshalb den Farbstoffen besser die Formeln III bzw. IV zuerteilen, von denen die letztere die Analogie zu den Pyridinfarbstoffen am deutlichsten hervortreten läßt.

Bildungsmechanismus der Furfurakrolein- und Furfurolfarbstoffe.

Die oben erwähnte außerordentlich große Zersetzlichkeit der Furfurakroleinfarbstoffe in alkoholischer oder wäßriger Lösung ließ zunächst vermuten, daß eine Spaltung in die Komponenten statfinde. Bei näherer Untersuchung ergaben sich jedoch Anzeichen dafür, daß nicht beide Moleküle des Amins abgespalten werden, sondern nur eines. Diese Vermutung wurde zur Gewißheit, als verschiedene, aus sekundären Aminen, wie Thallin, Paramethyltetrahydrochinolin, Monomethylanilin, dargestellte Furfurakroleinfarbstoffperchlorate mit Eisessig ge-

kocht wurden. Es entstanden dabei unter Abspaltung eines Moleküls Amin recht beständige Substanzen, denen nach vorgenommener eingehender Untersuchung die Formel V zugeschrieben werden mußte.

Diese Konstitution war zwar von vornherein sehr wahrscheinlich gewesen, aber sie kam doch nicht allein in Betracht. Es hätte nämlich auch möglich sein können, daß bei Annahme der Hydratform der Farbstoffe (Formel II) eine Abspaltung von Amin am Atom C₁ stattgefunden hätte unter Bildung eines Aldehyds VI bzw. dessen Perchlorats.

Denn die von Zincke¹⁾ entdeckten und neuerdings von Blumrich²⁾ auf meine Veranlassung eingehend studierten, aus Pyridinfarbstoffen hervorgehenden Aldehyde der Formel VII liefern wohlcharakterisierte Perchlorate, die äußerlich weitgehende Ähnlichkeit mit den obigen Furfurakroleinspaltprodukten aufweisen.

Dazu kam noch, daß von Schiff³⁾ beim Studium der Furfurolreaktion gewisse Beobachtungen gemacht worden waren, die durch die Existenz solcher aldehydartiger Verbindungen erklärbar schienen. Der genannte Forscher glaubte nämlich festgestellt zu haben, daß Furfurol in alkoholischer Lösung mit Metanitrilanin ohne Austritt von Wasser eine Farbstoffbase erzeuge, die nur einmal den Rest des Nitrilanins ent-

¹⁾ Ann. Chem. 338, 107.

²⁾ K. Blumrich, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der gemischten Pyridinfarbstoffe aus sekundären Aminen; Dr.-Ing.-Dissertation, Dresden 1912.

³⁾ Ann. Chem. 201, 363.

halte, deren intensiv gefärbte Salze demnach nicht den normalen Furfurolfarbstoffen entsprechen könnten. Es lag nun nahe, anzunehmen, daß dieses Metanitranylinderivat möglicherweise die Formel VIII haben könnte, anstatt der von Schiff vermuteten Konstitution IX, die dem ausgesprochenen Farbcharakter der Substanz kaum Rechnung trägt.

Zur Klärung der Verhältnisse schien es zunächst wichtig, aus Furfurakrolein analoge Metanitranylinderivate darzustellen. Es zeigte sich, daß sich beide Substanzen außerordentlich leicht, im Verhältnis 1 : 1, unter Wasseraustritt kondensieren. Das entstehende Produkt bildet hellgelbe Nadeln und entspricht nach dem Analysenergebnis zweifellos der Konstitution X.

Es liefert ein gut krystallisierendes, orangerot gefärbtes, mit gelber Farbe in Alkohol lösliches Perchlorat. Dieses Salz hat nun weit mehr Ähnlichkeit mit den oben erwähnten Spaltprodukten der Furfurakroleinfarbstoffe, als mit dem Schiff'schen Furfurolmetanitranylinderivat, dem ja ausgesprochene Farbnatur eigen ist. Es machte sich daher eine Nachprüfung der Schiff'schen Arbeiten nötig. Nach den Angaben dieses Forschers wurde Furfurol mit Metanitrilin kondensiert. Die in guter Ausbeute erhaltene, in ihren Eigenschaften mit der Schiff'schen Verbindung übereinstimmende Substanz lieferte jedoch bei der Analyse etwas andere Werte für Kohlenstoff als Schiff angibt, nämlich 59,3% C anstatt 56,3%. Mehrere Stickstoffbestimmungen, die Schiff überhaupt nicht ausgeführt hat, ergaben übereinstimmend fast genau den Wert 15%. Für

die von dem genannten Forscher angenommene Verbindung berechnen sich jedoch nur annähernd 12%. Das deutete schon ohne weiteres darauf hin, daß zwei Mol. Nitranilin in Reaktion getreten waren. Die Bestätigung hierfür lieferte eine Molekulargewichtsbestimmung der orangeroten Farbbase in Phenol, die den Wert 353 ergab. Die nunmehr naheliegende Annahme, daß das Produkt die normale Furfurolfarbstoffbase XI sei, erwies sich jedoch bei näherem Studium ebenfalls als kaum zutreffend.

Die Base ist nämlich recht stabil, während die aus den normalen Furfurolfarbstoffen hervorgehenden Basen äußerst unbeständig sind, weil sehr leicht Hydrolyse zu Amin und Furfurol erfolgt. Auch gelang es nicht, durch Spaltung des zugehörigen Perchlorats das Metanitrophenyl- β -oxypyridinium-perchlorat zu erhalten. Endlich stimmte auch das Analysenresultat nur sehr mäßig auf diese Zusammensetzung. Es zeigte sich nun, daß die orangerote Base, die ja in Alkohol hergestellt war, 1 Mol. Äthylalkohol enthielt, und jetzt stimmten sowohl die Analysenresultate wie die Molekulargewichtsbestimmung recht gut auf die empirische Formel $C_{19}H_{18}O_5N_4$, welche 59,6% C, 4,8% H und 14,7% N verlangt bei einem Molekulargewicht von 382. Eine solche empirische Formel läßt sich zwanglos in das Strukturbild XII bzw. XIII auflösen.

Monomethylanilin und Salzsäure erhalten habe, das indessen wegen großer Zersetzlichkeit nur in Gestalt des Platinchlorid-doppelsalzes zu identifizieren war. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel XV.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß Perchlorate derartiger Cinnamylidenbasen wegen ihrer größeren Stabilität leichter zu gewinnen sein würden, wurde Zimtaldehyd mit Thallin und Überchlorsäure in alkoholischer Lösung kondensiert. In der Tat weist das hierbei erhaltene Produkt eine bemerkenswerte Beständigkeit auf, da es sich unzersetzt aus Alkohol krystallisieren läßt, ja sogar durch Kochen mit Wasser nur verhältnismäßig wenig hydrolysiert wird. Es bildet prächtige, orangefarbene Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, wie aus der Analyse und der Tatsache hervorgeht, daß die Substanz auch nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid denselben Schmelzpunkt wie vorher besitzt. Die Verbindung entspricht unzweifelhaft der Strukturformel XVI.

Auf Grund dieser Befunde erschien es jetzt möglich, aus Furfurakrolein in ganz ähnlicher Weise die oben beschriebenen Spaltungsprodukte der blauen Farbstoffe (Formel V) direkt zu synthetisieren. Dies gelang in der Tat bei Anwendung von 1 Mol. Base, wenig Alkohol und guter Kühlung. Die auf diese Weise, z. B. aus Thallin und Paramethyltetrahydrochinolin in trefflicher Ausbeute erhaltenen Substanzen erwiesen sich als identisch mit den betreffenden Spaltprodukten. Wie diese stellen sie gut krystallisierende rote¹⁾, recht beständige Substanzen dar.

¹⁾ Das Derivat des p-Methyltetrahydrochinolins wurde auch noch in einer gelben Modifikation beobachtet. Näheres siehe Experim. Teil, S. 220.

Um den spektroskopischen Vergleich des Thallinderivates mit dem entsprechenden Zimtaldehydabkömmling durchzuführen, erschien es angebracht, erst die Absorptionskurven von Furfurol, von Furfurakrolein und von Zimtaldehyd zu konstruieren und auch den Einfluß von Säure — spez. Überchlorsäure — auf die genannten Aldehyde festzustellen. Da es nicht ausgeschlossen war, daß diese Säure, in Analogie zu Salpetersäure, selektiv im Ultraviolett absorbiere, wodurch Komplikationen der Kurven hätten hervorgerufen werden können, wurde auch diese Substanz spektrographisch untersucht. Es ergab sich, daß sie recht durchlässig ist und nur bei sehr starken Konzentrationen einseitig absorbiert (vgl. Fig. 1). Furfurol zeigt in der Kurve große Ähnlichkeit mit der von Waliaschko¹⁾ ermittelten Kurve des Benzaldehyds, doch ist die Absorption wesentlich nach längeren Wellen hin verschoben. Überchlorsäure ist ohne nennenswerten Einfluß. Der Boden des Hauptabsorptionsbandes wird nur — ähnlich wie bei Benzaldehyd — nach etwas größeren Schichtdicken hinaufgerückt (vgl. Fig. 1). Ganz analog liegen die Verhältnisse bei Zimtaldehyd und Furfurakrolein. Die Kurven ähneln sich außerordentlich und verlaufen fast genau zwischen denselben Schichtdicken. Nur ist auch hier wieder beim Furfurakrolein eine beträchtliche Verschiebung der Absorptionsbänder nach Rot hin zu konstatieren (vgl. Fig. 2).

Der spektroskopische Vergleich der Thallinderivate von Zimtaldehyd und Furfurakrolein ergab ein ganz ähnliches Bild: die Kurven ähneln sich zum Verwechseln. Das Furfurakroleinderivat ist bloß ganz wesentlich tiefer gefärbt (vgl. Fig. 3).

Der Ersatz der Kohlenstoffbrücke —C=C— durch ein H H

Sauerstoffatom hat also ganz allgemein einen stark bathochromen Effekt zur Folge.

Aus diesen Untersuchungen geht demnach zur Evidenz hervor, daß die Kondensationsprodukte von Furfurakrolein mit 1 Mol. sekundärem aromatischen Amin und 1 Mol. Säure unzweifelhaft die oben angeführte Formel V besitzen.

¹⁾ Vgl. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 97.

Fig. 1.

Fig. 2.

Die Bildung dieser Produkte wird man sich so zu denken haben, daß erst Addition des Amins stattfindet zu einer Verbindung XVII.

Auf einen solchen Vorgang deutet nämlich die ziemlich beträchtliche Wärmeentwicklung hin, die beim Zusammenbringen von Zimtaldehyd resp. Furfurakrolein mit den sekundären Aminen auftritt. In der zweiten Phase erfolgt Anlagerung von Säure, wobei primär krystallwasserhaltige Verbindungen XVIII entstehen, die aber im Falle der Perchlorate, welche bekanntermaßen nur in sehr seltenen Fällen Krystallwasser festhalten können, sofort in die wasserfreien Verbindungen übergehen.

So außerordentlich ähnlich sich nach dem Vorstehenden die Zimtaldehyd- und Furfurakroleinabkömmlinge in physikalischer Hinsicht verhalten, so tiefgehende chemische Unterschiede weisen sie auf bei der Einwirkung eines zweiten Moleküls Amin. Während die ersteren völlig unbeeinflusst bleiben, gehen die Furfurakroleinderivate mit größter Leichtigkeit in die oben erwähnten blauen Farbstoffe über. Man braucht nur eines der fein zerriebenenen Perchlorate mit dem Amin zu übergießen, um sofort eine tiefblaue Lösung zu erhalten, die auf Zusatz von gekühltem Alkohol, in welchem die Farbstoffe zum Teil schwer löslich sind, meist sofort zu einem Brei von blauen Krystallen erstarrt. Je größer die Konzentration der reagierenden Komponenten ist, um so vollständiger verläuft die Farbstoffbildung, denn schon in einigermaßen verdünnter alkoholischer Lösung macht sich der spaltende Einfluß des Solvens stark geltend. Man kann diesen zum Teil durch Zugabe überschüssiger Base paralysieren, so daß also ein ausgesprochener Fall von Massenwirkung vorliegt.

Was den näheren Chemismus dieser Addition von Amin anbelangt, so kann man sich ihn, unter Zugrundelegung der Partialvalenztheorie von Kauffmann¹⁾ in der von Gebhard²⁾ modifizierten Form etwa folgendermaßen vorstellen. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß die oben für die Zwischenprodukte gegebene Formel V besser etwa durch die folgende XIX ersetzt wird.

Nach Kauffmann beruht ja die auxochrome Wirkung der Aminogruppe darauf, daß sie nach dem Chromophor hin einen

¹⁾ H. Kauffmann, Die Valenzlehre.

²⁾ K. Gebhard, Dies. Journ. 84, 561.

über die Dreiwertigkeit hinausgehenden Valenzbetrag betätigt und gleichzeitig einen gleichgroßen Betrag zu anderweitigen — sei es direkten, sei es indirekten, d. h. beispielsweise durch ein Säureanion vermittelten — Eingriffen in den Chromophor zur Verfügung stellt. Auf diese Weise werden Kohlenstoffatome mit stark zersplitterten Valenzfeldern geschaffen, d. h. eigentliche „Carboniumatome“, die als Hauptsitz der Farbe anzusehen sind. Rechnet man nun im Sinne von Gebhard, z. B. mit halben Valenzeinheiten¹⁾, so resultiert das obige Formelbild XIX.

Da, wie aus der leichten Bildung merichinoider Salze hervorgeht, Säureanionen von Imoniumverbindungen besonders geneigt sind, ihre Valenzkräfte auf mehrere Stickstoffatome zu verteilen (d. h. nach Kauffmann zu zersplittern), so wird sich bei Einwirkung eines zweiten Moleküls Amin etwa der durch das Formelbild XX illustrierte Zustand einstellen, wenn man die — allerdings willkürliche — Annahme macht, daß das Anion X auf Kosten der Bindung zum ersten Stickstoffatom $\frac{1}{4}$ Valenzeinheiten gegen das zweite betätigt.

Denn es müssen ja unter diesen Umständen für einen Moment am Kohlenstoffatom (7) $2 \times \frac{1}{4}$ Valenzeinheiten disponibel sein, die jedoch alsbald von X und dem Amin mit Beschlag belegt werden. Auf diese Weise entsteht eine lockere

¹⁾ Eine solche Auffassung der Salze von Azomethinverbindungen (inkl. der cyclischen quaternären Ammoniumsalze) wird in der bereits abgeschlossenen Dr. Ing.-Dissertation von Herrn Dipl.-Ing. v. Ismailsky, welche umfangreiches experimentelles — vor allem spektroskopisches — Material enthält, eingehender diskutiert. — In der Formel XIX sind die wohl zweifellos vorhandenen Valenzlinienbeziehungen des X zu dem Atom C₇ sowie zu dem Furan-Sauerstoff der Einfachheit halber vernachlässigt worden.

additionelle Verbindung, in welcher ein gewisser Zwangszustand herrscht und die sich infolgedessen zu einem symmetrischen Gebilde umgruppiert, indem der in die Nachbarschaft des Furan-sauerstoffatoms gelangte Imidwasserstoff von diesem in Anspruch genommen wird. Hierdurch entsteht die Konfiguration XXI, die eben nichts weiter ist, als die im Sinne der modernen Valenz-ehre ver vollkommnete, d. h. den „merichinoiden Zustand zum Ausdruck bringende oben angeführte chinoide“ Formel IV der blauen Farbstoffe.

Sie läßt erkennen, daß Hydroxylionen, selbst in der geringen Konzentration, wie sie in wäßrigem Alkohol vorhanden sind, dadurch, daß sie sich an einem α -Kohlenstoffatom festsetzen, Abspaltung eines Moleküls Amin bewirken können, was zur Folge haben muß, daß sich für einen Moment eine Substanz XXII bildet, die indessen durch Ringschluß sofort in das Zwischenprodukt V übergeht.

Ebenso erklärt sich leicht die Abspaltung eines Moleküls Amin aus den blauen Farbstoffen beim Erhitzen mit Essig-säure durch einen acetolytischen Vorgang.

Die eben angestellten Erörterungen sind mutatis mutandis auf die Furfurolfarbstoffe selbst zu übertragen. Auch bei deren Bildung wird man die Entstehung von Zwischen-produkten XXIII anzunehmen haben.

Nur ist deren Aufspaltungstendenz wegen der kürzeren Kette offenbar so groß, daß sie nicht mehr gefaßt werden können, sondern gleich durch Addition eines zweiten Moleküls Amin in die Farbstoffe selbst übergehen.

Bezüglich der Nomenklatur ist zu bemerken, daß sich auf Grund der üblichen Regeln eine einwandfreie Bezeichnungsweise für die Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte kaum ausfindig machen läßt. Man könnte wohl die Farbstoffe von dem Kohlenwasserstoff: Heptatriën ableiten und beispielsweise die aus Methylanilin entstehende Verbindung als Brommethylat des α -Methylphenylamino- δ -oxy- η -phenylimino-heptatriëns bezeichnen; eine solche Nomenklatur versagt aber natürlich bei den von cyklischen sekundären Aminen derivierenden Farbstoffen. Eine sinngemäße Bezeichnungsweise läßt sich für derartige Verbindungen — einschließlich der Pyridin- und Furfurolfarbstoffe usw. — am besten auf Grund der oben abgeleiteten erweiterten Formeln XIX und XXI geben. Dies soll jedoch später in anderem Zusammenhange näher erörtert werden. Hier würde es zu weit führen, und es werden deshalb die betreffenden Substanzen in vorliegender Arbeit im wesentlichen als Umsetzungsprodukte der betreffenden Komponenten bezeichnet und durch ihr Formelbild charakterisiert werden.

Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution.

Während die eine fünfgliedrige Methinkette als Chromophor enthaltenden Furfurolfarbstoffe ein Band in Grün aufweisen, verschiebt sich die Absorption bei den Furfurakroleinfarbstoffen mit der siebengliedrigen Kette nach Orange, so daß bereits blaue Produkte resultieren. Daraus erhellt der große Einfluß, den eine Verlängerung der konjugierten Kohlenstoffkette um je 2 C-Atome besitzt. Dieser Einfluß ist größer, als der irgend einer auxochromen Gruppe. An der Farbvertiefung ist also offenbar jedes Kohlenstoffatom der Kette mit einem bestimmten Effekt beteiligt, der entweder darauf beruht, daß die Zahl der zersplitterten Kohlenstoff-Valenzfelder vermehrt ist, oder darauf, daß die Valenzlinien, welche an den Enden der konjugierten Kohlenstoffkette zum Vorschein kommen müssen, wegen deren größerer Länge, verstärkte Streuung aufweisen.¹⁾ Letzteres scheint das wichtigere Moment zu sein, denn nur dann, wenn die konjugierte Kette ununterbrochen

¹⁾ Im Sinne der modernen, elektronischen Auffassung der Valenz würde dies bedeuten, daß die Lockerung der Elektronen an den endständigen Kohlenstoffatomen besonders groß geworden ist.

verläuft, was stets nur bei Einfügung von 2 n-Kohlenstoffatomen der Fall ist, wird die Farbe vertieft. Die Wirkungsweise der größeren Streuung kann man sich so denken, daß durch sie die Einbeziehung von Valenzlinien des Anions erleichtert wird, wodurch wiederum die Zersplitterung der Valenz bei den α -Kohlenstoffatomen besonders groß werden muß.

Über die Wirkung der auxochromen Gruppen ist Folgendes zu sagen: Die Hydroxylgruppe, welche am Chromophor sitzt, bewirkt eine wesentliche Vertiefung der Farbe, wie aus dem Vergleich der Furfurolfarbstoffe mit den entsprechenden Pyridinfarbstoffen hervorgeht.¹⁾ Die den Furfurakroleinfarbstoffen entsprechenden hydroxylfreien Substanzen sind zwar bis jetzt noch nicht bekannt, sie werden aber sicher erhöhte Farbe aufweisen müssen und sind vermutlich violett²⁾, denn die jüngst³⁾ von mir beschriebenen, eine neungliedrige Kohlenstoffkette enthaltenden Indolfarbstoffe, welche ebenfalls in diese Gruppe gehören, besitzen rein blaue Farbe.

Von viel bedeutsamerem Einfluß für das Zustandekommen der Farbe sind die endständigen auxochromen Aminogruppen. Ihre spezielle Natur macht sich in genau demselben Sinne geltend, wie bei den Pyridinfarbstoffen. Wie ich gemeinsam mit G. A. Becker vor einiger Zeit⁴⁾ gezeigt habe, verschieben die auxochromen Aminogruppen das Hauptabsorptionsband um so weiter nach dem roten Ende des Spektrums zu, je mehr ihnen Affinität zum Eingriff in den Chromophor, d. h. in erster Linie in die beiden endständigen α -Kohlenstoffatome der chromophoren Kette zur Verfügung steht. Aus diesem Grunde zeigt sich auch bei den Furfurakroleinfarbstoffen, daß die Reste cyklischer sekundärer Amine viel stärker wirken, als die von Aminen mit offener Seitenkette. Im einzelnen ergibt sich aus der spektroskopischen Untersuchung genau dieselbe Reihenfolge der Aminreste wie bei den Pyridinfarbstoffen. Die Maxima der Absorption, die wegen

¹⁾ Vgl. hierzu die Dr. Ing.-Dissertation von G. Ebert: „Über im Pyridinskelett substituierte Pyridinfarbstoffe“, Dresden 1913.

²⁾ Andere violette Farbstoffe mit einer siebengliedrigen chromophoren Methinkette sind bereits aufgefunden worden und sollen demnächst beschrieben werden.

³⁾ Dies. Journ. 87, 241.

⁴⁾ Dies. Journ. 85, 353.

der Zersetzlichkeit der Farbstoffe in alkoholischer Lösung nur auf $\mu\mu$ genau bestimmt werden konnten, sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, die das Gesagte deutlich illustriert.

Farbstoffe aus Furfurakrolein.

Base	Säure	Maximum der Absorption in $\mu\mu$
Anilin	HClO ₄	625
m-Toluidin	"	631
p-Anisidin	"	644
Methylanilin	"	599
Tetrahydrochinolin	"	632
ana-Methyltetrahydrochinolin	"	637
p-Methyltetrahydrochinolin	"	640
α -Methylphenmorpholin	"	654
Thallin	HBr	656
Dihydro- α -Methylindol	"	657

Experimentelles.

A. Präparativer Teil.

Das Furfurakrolein wurde nach der von Röhmer¹⁾ modifizierten Schmidtschen Vorschrift gewonnen. Es empfiehlt sich, das Präparat aus Ligroin umzukristallisieren, wodurch es am ehesten von gelben Nebenprodukten befreit wird. Man erhält es so in Gestalt reinweißer Nadeln vom Schmp. 54° und dem Sdp. 143° bei 37 mm.

Phenylhydrazon des Furfurakroleins:

Es bildet sich außerordentlich glatt aus den Komponenten in alkoholischer Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fallen zitronengelbe Nadeln aus, die nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Benzin in fast farblose Krystalle vom

¹⁾ Ber. 31, 283.

212 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

Schmp. 132° übergehen. Es bleibe dahingestellt, ob diese Umwandlung etwa auf der Bildung von Stereoisomeren beruht.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als das weiter unten zu beschreibende Zwischenprodukt aus Furfurakrolein und Thallinperchlorat in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Phenylhydrazin umgesetzt wurde. Beim Abdampfen der hellgelb gewordenen Lösung blieb eine Schmiere zurück, in der lange, aus Thallin bestehende Krystalle verteilt waren. Die Schmiere wurde durch Auflösen in Methylalkohol, Wiederausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren des getrockneten Niederschlages aus Benzin gereinigt. Die Substanz erwies sich durch ihren bei 132° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch die Mischprobe als identisch mit obigem Phenylhydrazon.

0,0871 g gaben 10,0 ccm N bei 15° und 743 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$:
N 13,2

Gefunden:
13,6 %.

Kondensationsprodukt aus Furfurakrolein und m-Nitranilin,

Erhitzt man äquimolekulare Mengen der Komponenten, gelöst in der 10fachen Menge Alkohol, zum Kochen, so scheidet sich ein Krystallbrei aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 105° liefert. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

0,1435 g gaben 15 ccm N bei 14° und 740 mm.

Ber. für $C_{18}H_{10}O_3N_2$:
N 11,6

Gefunden:
11,9 %.

Versetzt man die alkoholische Lösung dieser Schiffschens Base mit der berechneten Menge Überchlorsäure, so krystallisiert ein Perchlorat in gut ausgebildeten, orangefarbenen Prismen. Die Substanz weist große Ähnlichkeit mit den unten zu beschreibenden Farbstoffzwischenprodukten aus Furfurakrolein auf, ist dagegen in ihren Eigenschaften, besonders hinsichtlich ihrer Farbnatur, stark verschieden von dem Perchlorat des Kondensationsproduktes von Furfurol mit m-Nitranilin.

Beim Übergießen mit einer primären oder sekundären aromatischen Base erfolgt sofort Bildung eines blauen Farbstoffes.

0,0865 g gaben 0,0384 g AgCl.

Ber. für $C_{13}H_{10}O_2N_2 \cdot HClO_4$:

Cl 10,35

Gefunden:

10,9 %.

Farbstoffe.

Die Darstellung der blauen Furfurakroleinfarbstoffe geschah ganz allgemein so, wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde. Als typische Beispiele seien zunächst die beiden folgenden aufgeführt; bei den anderen Farbstoffen gestaltete sich die Darstellung ganz analog.

Farbstoffbromid aus Anilin,

1 g Furfurakrolein und 1,53 g Anilin werden in 5 ccm Äthylalkohol gelöst. Die Flüssigkeit wird mit Eis-Kochsalz-Kältemischung auf ca. -20° heruntergekühlt, worauf man allmählich 4,5 ccm alkoholischer Bromwasserstoffsäure hinzufügt, die man erhalten hat durch Vermischen von 1 ccm konzentrierter wäßriger Säure ($s = 1,49$) mit 4 ccm Äthylalkohol. Nach einiger Zeit beginnt sich aus der tief blaugrün gefärbten Flüssigkeit ein dicker, schwarzer, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Brei des Farbstoffes auszuscheiden. Wenn die Krystallisation — was manchmal der Fall ist — nicht spontan erfolgt, setzt man einen Tropfen Wasser und dann unter Umrühren überschüssigen Äther zu. Zur Reinigung gießt man den Krystallbrei auf Ton und wäscht ihn mit Äther aus. Nach dem Trocknen wiederholt man auf einem anderen Tonteller dieselbe Manipulation mit Wasser und schließlich mit einer Mischung von einem Teil Methylalkohol und ca. vier Teilen Äther. Das so erhaltene dunkelblaugrüne Krystallpulver wird im Exsiccator getrocknet. Die Substanz löst sich spielend leicht in Äthyl- und Methylalkohol mit intensiv blauer,

214 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

einen Stich ins Grüne aufweisender Farbe. Das Maximum der Absorption liegt bei 625 $\mu\mu$. Die Lösungen verblassen sehr bald. Der Farbstoff schmilzt bei ca. 102°.

0,1518 g gaben 0,0726 g AgBr.

Ber. für $C_{19}H_{19}ON_2Br.H_2O$:
Br 20,54

Gefunden:
20,35 %.

Perchlorat des Anilinfarbstoffes.

0,6 g Furfurakrolein und 1 g Anilin geben, in 20 ccm kaltem Äthylalkohol gelöst, beim Versetzen mit 0,7 ccm 50 prozent. $HClO_4$ direkt einen Brei blauer Nadeln, nachdem sich die Lösung vorher braun und grün gefärbt hat. Reinigung wie beim Bromid. Schmp. 90°.

0,1592 g gaben 0,0557 g AgCl.

Ber. für $C_{11}H_{11}O_6N_2Cl.H_2O$:
Cl 8,66

Gefunden:
8,65 %.

Farbstoffperchlorat aus m-Toluidin,

Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in äthylalkoholischer Lösung dargestellt, bildet der Farbstoff prächtig blaugrüne Nadeln vom Schmp. 108°. Das Maximum der Absorption liegt bei 631 $\mu\mu$.

0,0706 g gaben 0,0405 g H_2O und 0,1507 g CO_2 .

Ber. für $C_{11}H_{11}O_6N_2Cl$:
C 57,9
H 5,8

Gefunden:
58,2 %
6,3 „

Perchlorat des p-Anisidinfarbstoffes,

Bildet sich etwas schwieriger, offenbar wegen erleichterter hydrolytischer Spaltung.¹⁾ Schmp. ca. 115°. Hauptabsorption bei 644 μ .

Bromid des Monomethylanilinfarbstoffes,

1 g Furfurakrolein, 1,8 g Monomethylanilin und 5 ccm Methylalkohol werden in einer Kältemischung allmählich mit 4,5 ccm der oben beschriebenen Bromwasserstoffsäure versetzt. Es tritt sofort grünblaue Färbung auf, die mehr und mehr zunimmt. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, bestehend aus feinen blauen Nadeln, die beim Betrachten unter dem Mikroskop ein wundervolles Farbenspiel zeigen. Man reinigt den Körper durch Abpressen auf Ton und sorgfältiges Auswaschen mit Äther. Er bildet dann reinblaue, schimmernde Nadeln vom Schmp. 103°. Seine alkoholischen Lösungen sind blau mit einem Stich ins Violette gefärbt. Die Nuance ist nahezu identisch mit der des gewöhnlichen blauen Cyanins, nur um eine Schattierung tiefer. Die Lösung verändert beim Stehen ihre Farbe immer mehr nach Rot zu. In dünner Schicht sieht sie schließlich grün aus.

Kocht man die methylalkoholische Lösung des Farbstoffs mit Wasser, so wird, wie am Geruch leicht zu erkennen ist, Methylanilin abgespalten. Am glattesten erfolgt die Spaltung, wenn der Lösung ein wenig Natriumcarbonat hinzugefügt wird. — Gegen Anilin verhält sich das unzersetzte Methylanilid ganz analog wie die vom Pyridin derivierenden Körper: Es wird in das blaugrün gefärbte Dianilid übergeführt.

¹⁾ Mit p-Bromanilin gelang es aus demselben Grunde überhaupt nicht, den Farbstoff in Substanz zu isolieren, obwohl er sich natürlich in beträchtlicher Menge bildet. Der verringerte basische Charakter des Amins wirkt eben sehr begünstigend für die Zersetzung.

216 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

1. 0,2312 g gaben 0,1034 g AgBr.
2. 0,2164 g gaben 12,4 ccm N bei 12° und 756 mm.

Ber. für $C_{21}H_{23}ON_2Br \cdot H_2O$:		Gefunden:
Br	19,17	19,58 %
N	6,73	6,73 „.

Das zugehörige Perchlorat wurde zunächst nur schmierig erhalten, konnte aber durch vorsichtiges Behandeln mit Alkohol und Äther in prächtig glänzende, blaue Krystallnadeln vom Schmp. 110° verwandelt werden. Seine alkoholische Lösung ist wie diejenige des Bromids violettblau. Das Maximum der Absorption liegt bei 599 μ .

Farbstoffbromid aus Tetrahydrochinolin,

Zur Darstellung braucht nicht stark gekühlt zu werden, da sich die Verbindung außerordentlich glatt bildet in Gestalt prachtvoll blauer Nadeln, die in trockenem Zustande lange Zeit unzersetzt haltbar sind. Schmp. ca. 125°. Die Hauptabsorption der alkoholischen, rein blauen Lösung des Farbstoffes liegt bei 632 μ .

0,2642 g gaben 0,1039 g AgBr.

Ber. für $C_{25}H_{27}ON_2Br \cdot H_2O$:		Gefunden:
Br	17,0	16,75 %.

Das entsprechende Perchlorat entsteht noch glatter, so daß es sich ohne weiteres bei einem Reagensglasversuch analysenrein gewinnen läßt. Es bildet prächtig blaue Nadeln vom Schmp. 118°.

Farbstoffperchlorat aus Tetrahydro-p-Toluchinolin,

Die Substanz bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur in hochprozentiger Ausbeute, da sie ziemlich schwer löslich in Alkohol und relativ beständig ist. Schmp. 132° . Der Farbstoff scheint beim Trocknen im Vakuum bei 60° Wasser zu verlieren, wofür das Ergebnis folgender Analyse¹⁾ spricht.

0,1901 g gaben 0,5408 g AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{31}O_5N_4Cl$:

Cl 7,11

Gefunden:

7,13 %.

In ganz analoger Weise wurde aus ana-(5)-Methyltetrahydrochinolin ein etwas leichter löslicher blauer Farbstoff vom Schmp. 126° gewonnen, dessen Hauptabsorption bei $637 \mu\mu$ liegt.

Farbstoffbromid aus Thallin,

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist es rätlich, einen gewissen Überschuß von Thallin in ganz konzentrierter

¹⁾ Die Chlorbestimmung der Perchlorate wurde in einfachster Weise durch Glühen mit chemisch reinem Natriumcarbonat im Platintiegel und Ausfällen der in verdünnter Salpetersäure gelösten Schmelze mit Silbernitrat bewirkt.

218 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

alkoholischer Lösung zur Verwendung zu bringen und nicht allzu stark zu kühlen. Der Farbstoff bildet blaugrün schillernde, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 129°. Das Maximum der Absorption liegt bei 656 $\mu\mu$.

0,1147 g gaben 0,2549 g CO_2 und 0,0633 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
C	61,28	60,65 %.
H	6,27	6,13 „.

Das entsprechende Perchlorat bildet noch schwerer lösliche, ganz ähnlich aussehende Nadeln vom Schmp. 121°.

Farbstoffbromid aus Dihydro- α -methylindol,

Das Produkt ist leichter löslich als die Tetrahydrochinolin-derivate und fällt deshalb erst auf Zusatz von Alkohol und Äther aus. Es bildet metallisch glänzende, grüne Nadelchen vom Schmp. 138°. In alkoholischer Lösung weist es von allen dargestellten Farbstoffen die tiefste Färbung auf, da sein Absorptionsmaximum bei 657 $\mu\mu$ liegt.

0,1948 g gaben 10,1 ccm N bei 13° und 756 mm.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
N	6,0	6,2 %.

Das zugehörige Perchlorat ist etwas leichter zu gewinnen, da es schwerer löslich ist. Schmp. 131°.

Farbstoffbromid aus α -Methylphenmorpholin,

Es ist erforderlich, einen Überschuß an Base zu nehmen, da der Farbstoff relativ zersetzlich ist. Schmp. 121°. Maximum der Absorption 654 μ .

Spaltungs- resp. Zwischenprodukte der Furfurakroleinfarbstoffe.

Kondensationsprodukt von Furfurakrolein mit
1 Mol. Methylanilinperchlorat,

Die Substanz wurde gewonnen durch Spaltung des oben beschriebenen Methylanilinfarbstoffes mit Eisessig. Die Lösung färbt sich schon bei kurzem Erhitzen grün und schließlich gelb. In der Kälte krystallisierten dann schmutziggelbe Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in rein zitronengelbe Krystalle vom Schmp. 176° übergingen.

0,1302 g gaben 0,2583 g CO_2 und 0,0556 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NCl}$:	Gefunden:
C	53,9	54,1 %
H	4,5	4,75 „

Die Substanz verwandelt sich beim Übergießen mit Methylanilin sofort wieder in den ursprünglichen violettblauen Farbstoff zurück.

Kondensationsprodukt aus Furfurakrolein und
Tetrahydro-p-toluchinolin-Perchlorat,

Die Verbindung wurde auf doppelte Weise dargestellt.
1. ganz ähnlich wie die vorige Substanz durch Kochen des

entsprechenden Farbstoffes mit Eisessig und 2. durch direkte Synthese. Letztere sei kurz geschildert.

0,6 g Furfurakrolein, gelöst in 30 ccm Alkohol, wurden mit 0,7 ccm 50 prozent. Überchlorsäure versetzt, worauf man eine Lösung von 0,73 g Base und 10 ccm Alkohol zusetzte, unter gleichzeitiger Kühlung mit Kältemischung. Es schied sich ein brauner Krystallbrei ab, der durch Umkrystallisieren aus Eisessig ein Gemisch langer gelber und roter Nadeln lieferte vom Schmp. 204° . Genau dasselbe Gemisch war bei der Darstellung des Zwischenproduktes durch Spaltung des blauen Farbstoffes erhalten worden. Erhitzt man es längere Zeit auf 140° — 150° , so erfolgt keine Gewichtsabnahme, doch gehen die gelben Nadeln größtenteils in die roten über, was sich unter dem Mikroskop recht gut beobachten läßt. Eine Trennung der roten und gelben Modifikationen durch irgendwelche Lösungsmittel gelang nicht. Daß die gelbe Form nicht etwa Krystallwasser enthält, geht aus dem eben beschriebenen Trockenversuch und aus der Tatsache hervor, daß beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid die Substanz unverändert zurückgewonnen wurde. Die Analyse des Gemisches stimmte scharf auf die erwartete Zusammensetzung. Die auffallende Erscheinung wurde bisher noch nicht näher untersucht. Sie kann entweder darauf beruhen, daß sich geometrische Isomere gebildet haben, von denen das eine farbiger ist als das andere, oder es handelt sich um einen ausgesprochenen Fall von sogenannter Chromoisomerie im Sinne von Hantzsch. Das eine Produkt würde dann mehr den Zustand der Ammoniumform, das andere den der Carboniumform repräsentieren. An der Stabilisierung der beiden Formen, die alle beide sehr beständig sind und nebeneinander existieren können, könnte sehr wohl die geometrische Konfiguration mit schuld sein.

0,1176 g des Gemisches der roten und gelben Formen gaben 4,0 ccm N bei 13° und 767 mm.

0,1392 g gaben 0,2954 g CO_2 und 0,0650 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{NCl}$:		Gefunden:
C	58,1	57,9 %
H	5,1	5,2 „
N	4,0	4,1 „

Kondensationsprodukt aus Furfurakrolein und
Thallinperchlorat,

Beim Zusammenbringen einer gekühlten Lösung von 0,6 g Furfurakrolein in 0,7 ccm 50 prozent. HClO_4 und 35 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,8 g Thallinbase in 10 ccm Alkohol trat eine olivbraune Färbung auf, und es schied sich sehr bald ein ziegelroter Krystallbrei ab. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig, wodurch etwas beigemengter blauer Farbstoff entfernt wurde, entstanden rote, bläulich schillernde Nadeln, die ganz das Aussehen der Chromsäurekrystalle zeigten. Schmp. 188° . Die Absorptionskurve ist im theoretischen Teil zu finden.

0,1150 g gaben 0,0457 g AgCl .

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{NCl}$:
Cl 9,65

Gefunden:
9,83 %

Kondensationsprodukt aus Zimtaldehyd und
Thallinperchlorat,

Der Aldehyd vereinigt sich mit Thallinbase unter Wärmeentwicklung zu einem Additionsprodukt. Setzt man dann Alkohol und 1 Mol. Überchlorsäure zu, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Am besten verwendet man von vornherein eine alkoholische Lösung, indem man beispielsweise 2,6 g Zimtaldehyd und 3,2 g Thallin in 40 ccm Äthylalkohol in der

222 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

Hitze löst und 3 ccm 40 prozent. Überchlorsäure zusetzt. Die beim Erkalten auskrystallisierende Substanz wird aus viel Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält prächtige, orangefarbene, oft zu farrenkrautartigen Gebilden verwachsene Krystalle. Schmp. 204°. Da das Salz aus Essigsäureanhydrid mit demselben Schmelzpunkt krystallisiert, kann es kein Krystallwasser enthalten, was durch die Analyse bestätigt wird. Die Substanz ist verhältnismäßig beständig, denn sie läßt sich sogar aus Wasser zum großen Teil unzersetzt krystallisieren. Wegen der Absorptionskurve vgl. Fig. 3 S. 205.

0,1116 g gaben 0,0480 g AgCl.

0,0940 g gaben 3,2 ccm N bei 13° und 758 mm.

0,1586 g gaben 0,3871 g CO₂ und 0,0746 g H₂O.

Ber. für C ₁₉ H ₃₀ O ₄ NCl:		Gefunden:
C	60,5	59,8 %
H	5,1	5,4 „
N	3,74	4,0 „
Cl	9,4	9,54 „

Das dem Perchlorat entsprechende Bromid ist in analoger Weise zu gewinnen und stellt, aus Alkohol krystallisiert, lange orangerote Nadeln vom Schmp. 185° dar. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,1880 g gaben 0,0916 g AgBr.

Ber. für C₁₉H₃₀ONBr.H₂O:

Br 21,27

Gefunden:

21,3 %.

Farbbase aus Furfurol und m-Nitranilin,

Die Darstellung erfolgte genau nach den Angaben von Schiff.¹⁾ Nach mehrtägigem Stehen schieden sich orange-

¹⁾ Ann. Chem. 201, 357.

gelbe Krusten ab, die aus Alkohol weiter umkrystallisiert wurden und den Schmp. 167° — 168° zeigten.

Analysenresultate.

- I. 0,1006 g gaben 0,2187 g CO_2 und 0,0412 g H_2O .
 II. 0,1012 g gaben 0,2214 g CO_2 und 0,0406 g H_2O .
 III. 0,1523 g gaben 19,3 ccm N bei 13° und 766 mm.
 IV. 0,2605 g gaben 33,9 ccm N bei 13° und 761 mm.

Berechnet für	Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (nach Schiff):		
C 59,6	56,4	59,3	59,0 %
H 4,8	4,3	4,5	4,3 „
N 14,7	11,95	15,0	15,35 „

Molekulargewichtsbestimmung.

Im Eykmanschen Depressimeter gaben 0,2449 g Substanz, in 8,0140 g Phenol (Konstante: 72) gelöst, eine Schmelzpunktsdepression von $0,56^{\circ}$.

Berechnet für	Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$:	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (nach Schiff):	
M 382	234	353.

Perchlorat der Base,

Es bildet sich leicht beim Zusatz der äquivalenten Menge Überchlorsäure zur alkoholischen Lösung der Base als dicker, braunroter, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Krystallbrei. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 173° unter Zersetzung.

Die alkoholische Lösung ist rein rot gefärbt.

0,1362 g gaben 13,6 ccm N bei 11° und 763 mm.

Berechnet für	Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4$:	
N 11,65	8,36	12,0 %

B. Spektroskopischer Teil.

Die Ermittlung der Absorption der Farbstoffe im sichtbaren Teil des Spektrums wurde mit dem äußerst handlichen von der Firma Zeiss vor einigen Jahren konstruierten Gitterspektroskop vorgenommen, welches direkte Ablesung der Wellenlängen in A.-E. gestattet. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe. Zur Verwendung gelangten konzentrierte, ganz frisch hergestellte Lösungen. Es ist nötig, die Messungen außerordentlich schnell vorzunehmen, da die Geschwindigkeit der Spaltung, die sich in Entfärbung äußert, bei den meisten Farbstoffen sehr groß ist.

Die Verwendung eines nach speziellen Angaben von Zeiss schon vor längerer Zeit neu konstruierten Absorptionsgefäßes

mit veränderlicher Schichtdicke erleichterte die Untersuchung außerordentlich. Dieses Absorptionsgefäß ist vor allen Dingen auch für Ultraviolettuntersuchungen zu verwenden, bei denen es mir und meinen Mitarbeitern die trefflichsten Dienste geleistet hat. Es ist nebenstehend abgebildet.

Fig. 4.

Das eigentliche Gefäß *Ab* besteht aus einem unten gut abgeschliffenen, gläsernen Hohlzylinder, der von einer mittels Bleiring und Schraubendichtung angepreßten, planparallelen Quarzplatte abgeschlossen ist. In diesen Zylinder kann durch Schrauben ein vertikaler Quarz-

zylinder auf $\frac{1}{100}$ mm genau eingesenkt werden. Zwei rechtwinklige Quarzprismen (P_1 und P_2), vor denen Kondensorlinsen aus Quarz angebracht sind, gestatten es, das horizontal einfallende Licht vertikal durch das Gefäß und hernach wieder horizontal in den Spektralapparat zu senden. Die Hauptvorzüge dieses Absorptionsgefäßes sind die folgenden:

1. Das ziemlich große Intervall zwischen der herzustellenden maximalen Schichtdicke 20 mm und der minimalen Schichtdicke von 0,01 mm ermöglicht es in sehr vielen Fällen, Absorptionskurven bei einer einzigen Verdünnung aufzunehmen; 2. die Einstellung geschieht infolge der vertikalen Stellung außerordentlich genau und bequem im Handumdrehen; 3. man kann fast jedes Lösungsmittel verwenden, weil eine Kittung des Gefäßes vermieden ist.

Die Bestimmung der Absorptionsgrenzen im ultravioletten Teil wurde auf photographischem Wege mittelst eines kleinen, sehr empfehlenswerten, weil für die meisten Untersuchungen vollkommen ausreichenden Quarzspektrographen von Gehrke & Reichenheim¹⁾ ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine Funkenstrecke zwischen einer Ferromolybdän- und einer Ferrowolframelektrode. Die benutzte Anordnung, bei welcher zwei Funkenstrecken parallel und dazwischen kaskadenartig drei große Kondensatoren geschaltet waren, erzeugt ein Spektrum, das zwischen dem eines Funkens und dem eines Bogens liegt und Linien beider vereinigt. Es ist bei weitem kontinuierlicher als das reine Eisenspektrum und erstreckt sich fast gleichmäßig bis zu Wellenlängen von ca. 2200 A.-E.

Als oberste und unterste Aufnahme auf jeder Platte wurde das Spektrum des Heliums gewählt. Die Aufnahmen wurden so ausgeführt, daß die Logarithmen der aufeinander folgenden Schichtdicken linear anstiegen, wodurch die auf den Platten sichtbaren Kurven schon die übliche Form aufwiesen. Die Colorplatten²⁾ wurden bei jeder Aufnahme 25 Sekunden lang bei einer Spaltbreite von 0,02 mm belichtet und dann 5 Minuten lang mit stets frischem Ortholentwickler von 16° im Dunkeln entwickelt.

Um die Absorptionsgrenzen in A.-E. angeben zu können, wurde eine sogenannte Standardplatte auf folgende Weise hergestellt.³⁾ Eine Platte, auf welcher die Spektren von He, Hg,

¹⁾ Zu beziehen von der Firma Fuess, Steglitz.

²⁾ Westendorp & Wehner, Köln.

³⁾ Diese Arbeit konnte von Herrn Dr. K. Blumrich (vgl. dessen oben zitierte Dissertation) im Wissenschaftlich-Photographischen Institut des Herrn Prof. Dr. R. Luther ausgeführt werden, dem dafür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Cd, Zn, Pb, Cu und Ferromolybdän-Ferrowolfram untereinander aufgenommen waren, wurde auf Bromsilberpapier im Verhältnis 1:6 vergrößert. Auf dieser Vergrößerung ließen sich unter Benutzung des Atlas von Hagenbach und Koenen und der physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Boernstein leicht die Linien der Spektren identifizieren. Nun wurde der Abstand jeder Linie der Vergrößerung von einem beliebigen Punkte, etwa der Linie 3188 A.-E. des Heliums als Ordinate, und die dafür gefundene Wellenlänge als zugehörige Abszisse aufgetragen. Durch die erhaltenen Punkte ließ sich die Dispersionskurve des Quarzprismas des Spektrographen legen. Nach dieser Kurve konnte die Zeichnung einer Skala erfolgen, auf der oben und unten die wichtigsten Linien des Heliumspektrums eingetragen wurden. Hierauf wurde die Zeichnung wieder auf den Maßstab der Aufnahmen verkleinert und Diapositive davon hergestellt. Die aufgenommenen Spektrophotogramme wurden ausgewertet, indem man die Standardplatte und die Absorptionsaufnahmen mit ihren Heliumlinien zur Deckung brachte.

Die Kurven sind nach den so erhaltenen Ablesungen in üblicher Weise konstruiert. Sie sind im theoretischen Teil abgebildet.

Dresden, April 1913.