Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXX. Zur Kenntnis der Pyridinfarbstoffe;

von

W. König.

II. Mitteilung.

In diesem Journal¹⁾ habe ich vor einiger Zeit über eine neue Klasse von Farbstoffen Bericht erstattet, die bei der Umsetzung von Halogencyanpyridin mit primären und sekundären Aminen entstehen, und für welche ich die allgemeine Konstitutionsformel:

aufgestellt habe, wo R ein Aryl, R' ein Alkyl, X ein Halogenatom bedeutet.

Hinsichtlich der Bildungsweise der neuen Farbstoffe, die bei Verwendung primärer Amine allgemein nach dem Schema:

verläuft, habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß sich zunächst Arylpyridoniumhalogenid bilde, an dessen Stickstoffdoppelbindung sich dann ein weiteres Molekül des Amins anlagere.

Diese Auffassung muß als irrtümlich bezeichnet werden, nachdem Versuche, die Farbstoffe aus solchen Arylpyridoniumhalogeniden (verwendet wurden Phenylpyridoniumchlorid und

¹⁾ Bd. 69, 105 ff.

β -Naphthylpyridoniumjodid) zu synthetisieren, ein negatives Resultat ergeben haben. Allerdings ist das Ausbleiben der Reaktion unter diesen Umständen noch kein absoluter Beweis dafür, daß die Farbstoffbildung sich nicht in der erwähnten Weise vollziehe, denn es ist wohl anzunehmen, daß die einmal gebildeten Arylpyridoniumhalogenide weit weniger reaktionsfähig in dem gewünschten Sinne sein würden, als Additionsprodukte von der allgemeinen Formel:

deren Auftreten man doch wohl als Zwischenphase bei der Anlagerung eines Moleküls Amin an Halogencyanpyridin annehmen müßte. Bei diesen Körpern würde ja die Stickstoffdoppelbindung schon aufgespalten sein, ehe das 2. Mol. des Amins in Reaktion treten könnte:

Tatsächlich ist jedoch die Bildungsweise der neuen Körper eine andere. Fast genau gleichzeitig mit meiner oben zitierten Publikation erschien nämlich in Ann. Chem. 330, 361 ff. eine interessante Abhandlung von Th. Zincke „Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte“, in welcher der Autor über farbige Körper berichtet, von denen er den einen durch Einwirkung von Alkali, die anderen dagegen durch Einwirkung von Aminen auf das genannte quaternäre Ammoniumsalz erhalten hat. Diese letzteren Körper sind aber identisch mit den Chlorhydraten der Basen, deren Bromhydrate die von mir gefundenen Farbstoffe repräsentieren. Selbstverständlich wird man die Bildung der neuen Verbindungen in beiden Fällen durch dasselbe Schema wiederzugeben haben, denn Halogencyanpyridin und Dinitrophenylpyridiniumchlorid sind völlig

analoge Körper: bei beiden befinden sich an dem fünfwertigen Pyridinstickstoff je zwei stark negative Reste.

Dementsprechend muß auch die Quelle für den Amidstickstoff des Cyanamids einerseits und des bei der Zinckeschen Reaktion entstehenden Dinitranilins andererseits die gleiche sein. Der eben genannte Forscher stellt sich nun die Farbstoffbildung so vor, daß der Pyridinring an zwei Stellen aufgespalten wird, entsprechend dem Schema:

d. h. das N-Atom des Pyridins wird abgesprengt und tritt in Gestalt von Dinitranilin aus. Der resultierende Körper würde demnach eine offene, ungesättigte Kohlenstoffkette enthalten, die als Chromophor wirkt. Bei der Umsetzung des Halogencyanpyridins mit den Aminen wäre dann in obigem Schema nur der Dinitrophenylrest durch CN zu ersetzen.

Diese Auffassung der Bildungsweise erscheint mir völlig plausibel, nachdem Zincke gezeigt hat, daß der oben schon kurz erwähnte, aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid durch Alkali entstehende rote Körper vermittelst Salzsäure unter Bildung von Dinitranilin aufgespalten werden kann, wobei als zweites Produkt ein stickstofffreier Körper entsteht, der zwar nicht isoliert werden konnte, aber seinem ganzen Verhalten nach nichts weiter sein kann, als der Aldehyd der Glutaconsäure:

dem in der tautomeren Form die Struktur:

zukommen würde. Der in der sauren Lösung befindliche Körper konnte nämlich direkt mit Anilin kondensiert werden, wobei derselbe Farbstoff resultierte, der vorher durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid er-

halten worden war. Daß sich ein solcher Aldehyd wirklich bildet, steht mit Beobachtungen im Einklang, die ich inzwischen beim Studium des aus p-Nitranilin und Pyridinbromcyan entstehenden Farbstoffs gemacht habe. Erhitzt man nämlich diesen Körper einige Zeit mit wäßrigem Alkali, so tritt ein intensiver Geruch auf, der dem des Crotonaldehydes täuschend ähnlich ist, bei längerem Kochen aber dem nach Aldehydharz, das unter diesen Umständen ja auch entstehen müßte, Platz macht.¹⁾ Leider ist es mir bislang ebenfalls nicht gelungen, den Aldehyd als solchen zu fassen.

Was nun die Konstitution der neuen Farbstoffe anbelangt, so halte ich die von Zincke gegebene Strukturformel für richtig, ohne indessen die von mir vorgeschlagene aufzugeben; mit anderen Worten: ich bin der Meinung, daß es sich hier um eine eigenartige Tautomerieerscheinung handelt, und zwar um einen solchen Fall, wo die Tautomerie in wirkliche Isomerie übergeht, d. h. um einen Fall von Desmotropie im Sinne von Hantzsch und Hermann.²⁾ Wie ich schon früher mitgeteilt habe und wie im folgenden noch an mehreren Beispielen gezeigt werden wird, existieren ja die neuen Körper in je zwei deutlich von einander — insbesondere auch bezüglich der Intensität ihrer Farbe — unterschiedenen Modifikationen, die wechselseitig in einander überführbar sind. Für ihre Existenz suchte ich früher³⁾ eine Erklärung in dem asymmetrischen, fünfwertigen Stickstoffatom, das ja in der von mir vorgeschlagenen Ringformel vorhanden ist.

Für diese stereochemische Auffassung haben sich indessen keine Beweisgründe beibringen lassen, während das Fehlen optischer Aktivität dagegen spricht. Bei alleiniger Zugrundelegung der Zinckeschen Formel mit der offenen Kohlenstoffkette liegt allerdings noch die Möglichkeit vor, die Existenz der beiden Modifikationen durch geometrische Isomerie entsprechend der Hantzsch-Wernerschen Theorie zu erklären.

Doch erscheint mir die Annahme der erwähnten Desmo-

¹⁾ Dieser Geruch nach Aldehydharz wurde auch beim Behandeln einiger anderer Farbstoffe mit Alkali wahrgenommen.

²⁾ Ber. 20, 2803.

³⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 69, 121.

trope plausibler. Dieselbe läßt sich durch folgendes Schema ver sinnbildlichen:

Eine derartige Wanderung des Imidwasserstoffatoms ist zweifellos möglich, da sich ja die —NHR -Gruppe in nächster Nachbarschaft des =NR -Komplexes befindet, was aus der leichten Abspaltung von Amin unter Rückbildung des Pyridinringes folgt. Die hier geschilderten Verhältnisse erinnern einigermaßen an die Tautomerieerscheinungen, die v. Pechmann bei mehreren Hydrazidinen und späterhin v. Walther¹⁾ bei gewissen Amidinen beobachtet hat. So konnte z. B. der letztgenannte Forscher das Methenylphenyltolylamidin in folgenden beiden scharf unterschiedenen Formen isolieren:

Die Analogie tritt hier ziemlich klar hervor; die Amidin-gruppierung ist ja in dem ringförmigen Körper ebenfalls enthalten. Der Unterschied ist nur der, daß infolge der besonderen Bindungsverhältnisse des Pyridinkerns die Rückwärts-wanderung des Imidwasserstoffes mit einer Öffnung des Ringes verbunden sein muß; d. h. die bei Amidinen im allgemeinen sich findende „virtuelle Tautomerie“ im Sinne v. Pechmanns²⁾ würde hier in „funktionelle“ übergehen.

Ein weiterer Grund, der mir für die angenommene Desmotropie zu sprechen scheint, ist die schon oben hervor-gehobene verschiedene Eigenfarbe der beiden Modifikationen. Dazu kommt noch, daß in einem speziellen Falle auch ein deutlich verschiedenes Färbevermögen der letzteren zu beobachten war. Herr cand. chem. Lohse, der sich auf meine Veranlassung gegenwärtig mit dem Studium der aus

¹⁾ Dies. Journ. [2] 55, 41.

²⁾ Vgl. Ber. 28, 877.

aromatischen Amidophenol- und Amidonaphtolsulfosäuren zu gewinnenden Farbstoffe beschäftigt, hat nämlich kürzlich gefunden, daß der von mir schon flüchtig erwähnte Körper aus Bromcyanpyridin und Naphthionsäure ebenfalls in zwei Modifikationen existiert, von welchen die eine unter gleichen Umständen — wäßrige Lösung und Zimmertemperatur — Seide gelbstichig rot, die andere dagegen rotviolett anfärbt. Eine derartige Änderung des Farbstoffcharakters steht aber im Einklang mit den oben dargelegten Anschauungen, wenn man bedenkt, daß in dem Körper mit offener, ungesättigter Kohlenstoffkette nur diese als Chromophor in Frage kommt, während in der anderen Modifikation außerdem noch die durch den Stickstoff bewirkte Ringschließung zu dem Dihydroderivat einer cyklischen, tertiären Base ein neues chromophores Element bildet.¹⁾

Als ultima ratio wäre endlich noch anzuführen, daß auch die zwar nicht sehr intensive, aber doch bei einigen der Farbstoffe nicht nur auf der Faser, sondern auch in der Lösung deutlich hervortretende Fluorescenz durch die gemachte Annahme ihre Erklärung findet, denn nach Untersuchungen von Hewitt²⁾ ist das Vorhandensein symmetrischer Tautomerie Vorbedingung für das Auftreten von Fluorescenz. Letztere kommt nach ihm dadurch zu stande, daß der betreffende Körper in der einen Form Lichtenergie von bestimmter Wellenlänge aufnimmt und sie in der anderen Form mit veränderter Wellenlänge wieder abgibt. Diese Auffassung hat R. Meyer dahin ergänzt, daß außerdem noch die Existenz einer sogenannten „fluorophoren“ Gruppe nötig sei.³⁾ Eine solche ist nach dem genannten Forscher beispielsweise der im Akridin vorkommende N-haltige Ring. Derselbe Fluorophor würde aber auch in den Pyridinfarbstoffen anzunehmen sein.

Schließlich möchte ich noch mit einigen Worten des roten Produktes gedenken, das, wie oben erwähnt, Zincke durch Einwirkung von Alkali auf Dinitrophenylpyridoniumchlorid er-

¹⁾ Vgl. meine frühere Abhandlung dies. Journ. [2] 69, 121.

²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 34 1 ff.

³⁾ Vergl. den von R. Meyer auf der Casseler Naturforscher-Versammlung (1903) gehaltenen Vortrag über: „Fluorescenz und chemische Konstitution“.

halten hat. Er nimmt in diesem Körper ebenfalls eine offene Kohlenstoffkette an und erteilt ihm demgemäß die Struktur:

Die zunächstliegende Formel:

wonach der Körper die durch momentane Umlagerung der als primär entstanden zu denkenden Azoniumbase gebildete Pseudobase repräsentieren würde, verwirft Zincke, da der Körper nicht die Eigenschaften einer solchen zeigt, insbesondere nicht leicht wieder in das quaternäre Ammoniumsalz zurückverwandelt werden kann.

Ist diese Auffassung — was sehr wahrscheinlich ist — zutreffend, so möchte ich hervorheben, daß dann eine vollständige Analogie besteht zu den oben besprochenen Farbstoffen. Wenn aber diese in zwei desmotropen Formen auftreten, so wird man das gleiche auch von dem Alkaliprodukt annehmen und ihm dementsprechend die beiden Formeln:

zuerteilen müssen. Ob indessen von dem Körper tatsächlich zwei Modifikationen existieren, ist noch nicht bekannt. Für die Tautomerie scheint mir aber eine Beobachtung zu sprechen, die ich bei der Untersuchung des p-Nitrophenylpyridoniumchlorids gemacht habe, welches aus dem aus Pyridincyanbromid und p-Nitranilin entstehenden Farbstoff leicht durch Spaltung zu gewinnen ist. Dieser Körper verhält sich in fast jeder Hinsicht genau so wie die Zinckesche Dinitroverbindung, insbesondere sind beim Versetzen seiner wäßrigen Lösung mit Alkali die gleichen Erscheinungen wie bei dieser zu beobachten. Der entstehende rote Körper, den ich leider bislang noch nicht in die kristallisierte Form überführen konnte, löst sich in Aceton und auch in Alkohol mit rosenroter Farbe und sehr schön gelbgrüner, an die des Eosins erinnernder Fluoreszenz auf.

Diese ist aber nach den obigen Darlegungen einerseits durch Tautomerie, andererseits durch die Gegenwart eines Fluorophores bedingt. Beiden Forderungen entspricht die obige Doppelformel, der zweiten insbesondere dadurch, daß sie den nach R. Meyer als kräftiger Fluorophor wirkenden Pyronring enthält.

Das verschiedene Verhalten, das nach Zincke der rote Körper beim Erhitzen mit Salzsäure zeigt, je nachdem diese Wasser enthält oder nicht, erklärt sich ebenfalls leicht vermittelt der Doppelformel. Daß im letzteren Falle wieder Dinитrophenylpyridoniumchlorid entstehen muß, ist ohne weiteres aus Formel I ersichtlich:

Daß hingegen bei Anwesenheit von Wasser Spaltung in Dinitranilin und den schon mehrfach erwähnten Aldehyd statt-

findet, folgt gleich gut aus Formel I und II: Allerdings würde dann der letztere tautomer sein müssen in bezug auf die beiden Formen:

Eine derartige Tautomerie wäre aber nicht im geringsten überraschend, da sie ihr vollständiges Analogon in der bei der Mukochlorsäure¹⁾ auftretenden besitzt, wie aus der Gegenüberstellung der bezüglichen Strukturformeln ohne weiteres erhellt:

Nach diesen theoretischen Erörterungen soll nunmehr über einige neue, vermittle der Bromcyanpyridin-Reaktion gewonnene Farbstoffe und deren Spaltungsprodukte berichtet werden.

Aus den in der Einleitung angedeuteten Gründen erschien es zunächst von Wichtigkeit, die drei Nitraniline auf ihre Reaktionsfähigkeit zu prüfen. Es wurde gefunden, daß aus allen drei Isomeren die betreffenden Farbstoffe erhalten werden können, jedoch mit sehr verschiedener Schnelligkeit und Ausbeute; und zwar ergab sich, daß die Umsetzung mit Bromcyanpyridin um so leichter erfolgt, je weiter der Aminrest

¹⁾ Vergl. Ann. Chem. 239, 177.

von der Nitrogruppe entfernt ist. Beim p-Nitranilin geht dementsprechend die Reaktion schnell von statten, beim Meta-Körper schon weniger schnell, und am langsamsten beim Ortho-Nitranilin. Der aus dem letzteren entstehende Farbstoff konnte noch nicht rein erhalten werden und ist auch hinsichtlich seiner Spaltungsprodukte noch nicht näher untersucht worden. Ich hoffe jedoch, bald Näheres darüber berichten zu können.

Farbstoff aus p-Nitranilin und Bromcyanpyridin.

Bromhydrat des Di-p-Nitranilids des Glutaconsäurealdehyds bezw.

α -p-Nitrophenylamino-p-Nitrophenyldihydropyridoniumbromid:

Die Darstellung ist verschieden je nachdem, ob man unter Verzicht auf gute Ausbeute sofort ein schön kristallisiertes, analysenreines Produkt haben will, oder ob man auf möglichst theoretische Ausbeute bei allerdings verminderter Reinheit des entstehenden Körpers hinzielt.

Im ersteren Falle verfährt man so, daß man in einen Erlenmeyerkolben 27,6 g (2 Mol.) p-Nitranilin in 10 ccm Pyridin und 300 ccm absolutem Alkohol auflöst, worauf man zu der auf ca. 70° erwärmten Flüssigkeit eine Lösung von 10,6 g Bromcyan in 30 ccm Eisessig nach und nach zugibt. Den tiefrot gewordenen Kolbeninhalt läßt man dann zweckmäßig in einem großen Gefäß mit heißem Wasser allmählich abkühlen. Dabei kristallisiert der neue Körper in sehr schön glänzenden, violettbraunen, unter dem Mikroskop granatroten erscheinenden Blättchen aus, die nach dem Absaugen und

Waschen mit Alkohol und Äther sogleich analysenrein sind. Sie schmelzen bei 149° und lagern sich beim Stehen mit etwas Alkohol in schwarzblaue, metallisch glänzende Nadelchen um. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht löslich in Pyridin. Alkohol und Eisessig nehmen ihn in der Kälte — jedoch nicht sehr reichlich — mit rosenroter Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz auf. Beim Erhitzen, ja schon bei längerem Stehen werden die Lösungen gelb, offenbar infolge Zersetzung. Im alkoholischen Bade in der Kälte wird Seide rosenrot angefärbt, aber so lichtunecht, daß schon binnen einer Stunde die Färbung nahezu völlig verblaßt.

N-Bestimmung.

0,1381 g Substanz gaben bei 14° und 742 mm 16,1 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_4O_4Br$:		Gefunden:
N	13,39	13,38 %.

Nach folgender Methode erhält man den Körper zwar etwas weniger rein, aber in einer Minimalausbeute von 90 %. Je 13,8 g p-Nitranilin werden in 30 ccm absolutem Alkohol, 30 ccm Äther und 10 ccm Pyridin gelöst. Dazu gibt man bei ca. 30° allmählich 25 ccm einer doppelt normalen ätherischen Bromcyanlösung. Der Farbstoff fällt alsbald in Gestalt eines tiefroten, aus winzigen Nadelchen bestehenden Breis aus, der sich nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther dunkel violettbraun färbt. Der so erhaltene Körper ist genügend rein für alle im folgenden beschriebenen Versuche.

Spaltung des Farbstoffs mit konzentrierter Salzsäure.

Erhitzt man 10 g des Körpers mit 50 ccm konzentrierter reiner Salzsäure während 1—2 Stunden im Druckrohr auf 140° , so entsteht eine klare, hellbraune Lösung. Beim Verdünnen mit viel Wasser fällt ein schmutzig gelber Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, blau schimmernde Nadeln vom Schmelzp. 147° bildet, also aus p-Nitranilin besteht. Das Filtrat wird zur Sirupsdicke eingedampft, abermals mit Wasser versetzt, wobei noch etwas p-Nitranilin gefällt wird. Die von diesem abfiltrierte Lösung wird wiederum durch Eindampfen möglichst konzentriert und dann in ca. 50 ccm

gesättigter Eisenchloridlösung eingegossen. Es entsteht ein ockerfarbener Brei, der abgesaugt und aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Hierbei resultieren hellgelbe, glänzende Blättchen, die bei 141° schmelzen und aus dem

Ferrichloriddoppelsalz des p-Nitrophenyl-
pyridoniumchlorids,

bestehen. Der Körper ist spielend leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung gibt einige charakteristische Farbenreaktionen, die auf der Bildung des weiter unten beschriebenen Alkaliproduktes beruhen. Versetzt man sie nämlich mit Natronlauge und Alkohol, so tritt eine intensiv kirschrote Färbung auf; nimmt man an Stelle des letzteren Aceton, so ist die Farbe fuchsinrot, bei Verwendung von Pyridin blauviolett.

Fe-Bestimmung.

0,3820 g Substanz gaben 0,0759 g Fe_2O_3 .

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Fe}$:		Gefunden:
Fe	14,04	13,91 %.

Goldchloriddoppelsalz,

Es ist leicht zu erhalten, wenn man aus dem Ferridoppelsalz durch Na_2CO_3 das Eisen ausfällt und zu dem mit HCl angesäuerten Filtrat HAuCl_4 setzt. Ockerfarbenedes, kristallinisches Pulver, das stark elektrisch ist und bei 269° schmilzt.

0,1977 g Substanz gaben 0,0718 g Au.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Au}$:		Gefunden:
Au	36,50	36,32 %.

Chlorplatinat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2\text{PtCl}_6$.

Es bildet glänzende, orangefarbene Blättchen, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen.

0,1498 g Substanz gaben 0,0358 g Pt.		
Ber. für $C_{22}H_{18}O_4N_4PtCl_6$:		
Pt	24,06	Gefunden: 23,89 %.

Die Spaltung des p-Nitranilinfarbstoffs kann man — ebenso wie die aller anlogenen Körper — in sehr bequemer Weise und in kürzester Zeit auch so ausführen, daß man ihn mit einem indifferenten, hochsiedenden Körper, z. B. Naphtalin oder noch besser Nitrobenzol erhitzt.

Man kocht beispielsweise 10 g des Farbstoffs mit etwa 50 g Nitrobenzol ungefähr 10 Minuten lang am Steigrohr. Die anfangs dunkelrote Farbe der Lösung macht allmählich einer schmutzig braunen Platz. Man läßt erkalten und versetzt mit Äther. Dabei fällt eine zähe, braune Schmiere aus, die man abfiltriert, nochmals mit Äther behandelt und dann unter Zusatz von Tierkohle tüchtig mit Wasser auskocht. Sie geht dabei größtenteils in Lösung. Nach dem Filtrieren konzentriert man die Flüssigkeit durch Abdampfen. Sie besteht aus einer noch etwas verunreinigten Lösung von p-Nitrophenylpyridoniumbromid, das man am besten in der früher beschriebenen Weise in sein $FeCl_3$ -Doppelsalz überführt. Dasselbe bildet, aus Eisessig umkristallisiert, goldglänzende, weiche Blättchen vom Schmelzpt. 149° , dessen Löslichkeitsverhältnisse die gleichen sind wie die des oben beschriebenen Ferrichloriddoppelsalzes des p-Nitrophenylpyridoniumchlorids. Der Körper besitzt der Analyse zufolge die Formel:

0,2991 g Substanz gaben 0,0545 g Fe_2O_3 .		
Ber. für $C_{11}H_9O_2N_2Cl_3BrFe$:		
Fe	12,63	Gefunden: 12,75 %.

Einwirkung von Alkali auf p-Nitrophenylpyridoniumchlorid.

Versetzt man die wäßrige Lösung des p-Nitrophenylpyridoniumchlorids mit Natriumkarbonat, so erfolgt keine Einwirkung, während der Zinckesche Dinitrokörper bei gleicher Behandlung das in der Einleitung besprochene rote Produkt entstehen läßt. Verwendet man aber an Stelle der Soda kaustisches Alkali, so scheidet sich alsbald ein blutroter Niederschlag ab, der sich bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels

braunrot und dann violettschwarz färbt. Beim Kochen desselben mit Alkal tritt der schon erwähnte eigenartige Aldehydgeruch auf. Der violettschwarze Körper verwandelt sich bei Zusatz von Salzsäure wieder in die zuerst entstandene rote Verbindung, die dann nicht weiter verändert wird.

Will man die letztere direkt aus dem p-Nitranilinfarbstoff in etwas größerer Menge gewinnen, so spaltet man diesen, wie oben angegeben, mit Salzsäure, fällt mittels Sodalösung das gleichzeitig gebildete p-Nitranilin aus und setzt zu dem Filtrat so viel Natronlauge, bis der blutrote Niederschlag eben beginnt, sich dunkler zu färben. Man saugt diesen ab, wäscht ihn mit salzsäurehaltigem Wasser gut aus und trocknet ihn auf dem Tonteller. Man erhält den Körper auf diese Weise in Gestalt einer dunkelbraunroten, metallisch grün glänzenden Masse. Leider ist es bislang noch nicht gelungen, dieselbe kristallinisch zu erhalten, weshalb auch von einer Analyse abgesehen wurde. Es kann jedoch kein Zweifel herrschen, daß der Körper das völlige Analogon zu dem Zinckeschen roten Alkaliprodukt vorstellt, und man wird ihm gemäß den in der Einleitung angestellten Erörterungen die Doppelformel:

zuerteilen müssen, wonach er entweder als Anhydroglutaminsäurealdehyd-p-Nitranilin oder als α -p-Nitrophenylaminopenfuran zu bezeichnen wäre. Der Körper löst sich leicht mit intensiv karmoisinroter Farbe in konzentrierten Mineralsäuren. Von den organischen Solventien nimmt ihn Eisessig am leichtesten auf, und zwar ebenfalls mit tiefroter Farbe, die beim Kochen verblaßt. In Aceton, Methyl- und Äthylalkohol ist der Körper auch löslich, jedoch nicht sehr reichlich. Die Lösungen sind tiefrot gefärbt und zeigen sehr schöne gelbgrüne Fluoreszenz.

Spaltung des p-Nitranilinfarbstoffs mit HCl bei höherer Temperatur.

Erhitzt man das Di-p-Nitranilid nicht, wie oben angegeben, 1 Stunde lang auf 140°, sondern 2 Stunden lang auf 180°, so

verläuft die Spaltung etwas anders. Das Rohr ist dann mit einer Menge langer, glänzender, weißer Nadeln erfüllt, denen braune, kohlige Massen beigemengt sind. Zur Reinigung saugt man sie über Asbest ab, wäscht sie mit Salzsäure und löst sie, da sie stark sauren Charakter besitzen, in wäßrigem Natriumkarbonat auf. Die Lösung wird durch Kochen mit Tierkohle möglichst entfärbt, worauf man durch Zusatz von Salzsäure den Körper wieder ausfällt. Den weißen Niederschlag trocknet man und unterwirft ihn zur Reinigung entweder der Sublimation oder man kristallisiert ihn aus Eisessig um. Im ersten Falle erhält man lange, dünne, farblose, sehr schön irisierende Lamellen, im anderen Falle glänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft binnen kurzem verwittern, wahrscheinlich infolge Abgabe von Kristallessigsäure. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 236° . Die Verbindung erweist sich bei näherer Untersuchung als stickstofffrei und stark chlorhaltig. Wie schon erwähnt, löst sie sich in Alkalien und kann daraus durch starke Säuren unverändert wieder gefällt werden. In Alkohol und Äther löst sie sich spielend leicht; aus letzterem kristallisiert sie in breiten Prismen. Ammoniakalisches Silbernitrat wird sofort unter Bildung eines schwarzgrünen Niederschlags reduziert.

- I. 0,1612 g Substanz gaben 0,1728 g CO_2 und 0,0151 g H_2O .
 II. 0,1522 g Substanz gaben 0,1617 g CO_2 und 0,0130 g H_2O .
 III. 0,2115 g Substanz gaben 0,4891 g AgCl .

Gefunden für:	C	H	Cl
I.	29,24	1,05	—
II.	28,98	0,95	—
III.	—	—	57,18 %.

Diese Zahlen führen auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$.

Berechnet für	C	H	Cl
$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$:	29,05	0,82	57,23 %.

Eine Verbindung von solcher Zusammensetzung ist aber z. B. das schon längst bekannte 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dioxybenzol. In der Tat ist der Körper identisch mit diesem. Er weist alle in der Literatur für das Tetrachlorhydrochinon angegebenen Eigenschaften auf. Durch Überführung in Tetrachlorchinon (Chloranil), die sich durch kurzes Kochen mit

mäßig konzentrierter Salpetersäure bewirken ließ, wurde die Identität endgültig festgelegt. Das so erhaltene Chloranil zeigte den für diesen Körper angegebenen Schmelzp. 290° .

Die Bildung des Tetrachlorhydrochinons unter diesen Umständen ist einigermaßen überraschend.

Um einen tieferen Einblick in den Vorgang zu erlangen, wurde das salzsaure Filtrat von den im Druckrohr ausgeschiedenen weißen Nadeln näher untersucht. Es enthielt salzsaures p-Nitranilin, p-Nitrophenylpyridoniumchlorid und außerdem ziemlich beträchtliche Mengen von salzsaurem Pyridin, das durch Übersättigen mit Alkali leicht nachzuweisen war.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß ein Teil des p-Nitrophenylpyridoniumchlorids sich in p-Nitrophenol und Pyridinchlorhydrat spaltet:

worauf aus letzterem ein Molekül salpetrige Säure in Freiheit gesetzt wird:¹⁾

die ihrerseits aus der Salzsäure freies Chlor entwickelt. Dieses bewirkt dann die Chlorierung des als intermediär entstanden zu denkenden Hydrochinons. — Möglich ist auch folgender Reaktionsverlauf, der sogar noch etwas größere Wahrscheinlichkeit besitzt:

Die salpetrige Säure oxydiert das Hydrochinon zu Chinon, worauf sich an dieses 1 Mol. HCl addiert. Das entstehende Produkt lagert sich aber bekanntlich sehr leicht um in Monochlorhydrochinon:²⁾

¹⁾ Eine solche Abspaltung der Nitrogruppe aus dem Benzolkern in Form von salpetriger Säure ist schon bei verschiedenen Reaktionen beobachtet worden; vergl. z. B. Sommer, dies. Journ. [2] 67, 513 ff.

²⁾ Ann. Chem. 210, 145 ff.

Das letztere gibt dann bei der Oxydation Monochlorchinon, das seinerseits durch Addition von HCl in Dichlorhydrochinon übergeht. Derselbe Vorgang vollzieht sich dann noch zweimal, bis alle 4 Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Bedingung für einen derartigen Reaktionsverlauf würde allerdings sein, daß die salpetrige Säure nicht mit einem Male, sondern allmählich abgespalten wird.

Wenn die hier gegebene Erklärung für die Bildung des Tetrachlorhydrochinons richtig ist, so konnte man erwarten, daß sich dieser Körper auch einerseits aus p-Nitrophenol, andererseits aus p-Nitranilin beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck würde gewinnen lassen. Es wurden deshalb diesbezügliche Versuche angestellt. Von diesen verlief der mit p-Nitrophenol resultatlos, insofern als immer nur braune, unerquickliche Schmierer erhalten wurden. Dagegen konnte bei dem Versuch mit p-Nitranilin tatsächlich die Bildung von Tetrachlorhydrochinon beobachtet werden, das in der oben beschriebenen Weise isoliert wurde, wenn auch nur in sehr schlechter Ausbeute. Die nebenbei entstandene Schmiere löste sich in Alkali unter Violettfärbung. Dabei trat intensiver Geruch noch Ammoniak auf. Die Reaktion ist also der oben beschriebenen völlig analog:

Spaltung des Di-p-Nitranilids mit Brom.

Übergießt man den Farbstoff (1 Mol.) mit einer Lösung von überschüssigem Brom (ca. 6 Mol.) in Eisessig und kocht dann einige Zeit lang am Rückflußkühler, so macht sich bald

heftige Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Es entsteht vorübergehend eine klare, tiefrote Lösung, aus der sich bald orangefarbene, glänzende Blättchen abscheiden. Man filtriert diese von der heißen Flüssigkeit ab, wäscht sie mit kaltem Eisessig und kocht sie dann einige Zeit lang mit absolutem Äther aus. Dabei hinterbleibt eine unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinende, aus sehr charakteristischen, honiggelben, die Form eines gleichseitigen Trapezes besitzenden Tafelchen bestehende Kristallmasse.

Der Körper schmilzt bei 217° – 218° .

Seinem ganzen Verhalten nach ist er ein Perbromid. Jodkaliumstärkekleister färbt sich in Berührung damit nach einiger Zeit intensiv blau. Erhitzt man mit verdünnter Salpetersäure, so entweichen beträchtliche Mengen von Bromdämpfen, und es entsteht eine wasserklare Lösung, die mit Alkali einen braunen Niederschlag gibt, der sich auf Zusatz von Salzsäure ziegelrot färbt. Über diese Erscheinung wird weiter unten Näheres mitgeteilt werden.

Das Perbromid ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. Mit Wasser, Eisessig und Aceton zersetzt es sich mehr oder minder schnell.

Nach seiner Entstehungsweise kann der Körper nichts anderes sein, als das Perbromid eines bromierten p-Nitrophenylpyridoniums. In der Tat zeigte die Analyse, daß ein Dibrom-p-Nitrophenylpyridoniumperbromid vorliegt, dem jedenfalls die Struktur:

zukommt.

Nicht ganz sichergestellt ist die Stellung der beiden Bromatome im Benzolkern; aber da bei der Bromierung des p-Nitranilins die eintretenden Bromatome die beiden Ortho-Stellungen zur Amidogruppe besetzen (s. w. u.), so besteht die

größte Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der angegebenen Formel.

0,3630 g des Perbromids gaben nach Carius 0,5665 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_7O_2N_2Br_5$:	Gefunden:
Br 66,75	66,41 %.

Was das zweite, bei der Bromierung des p-Nitranilinfarbstoffs entstehende Spaltungsprodukt anbelangt, so befindet sich dies in der vom Perbromid abfiltrierten Eisessiglösung. Beim Abkühlen scheidet sich aus der letzteren eine gelbe Kristallmasse aus, der noch etwas von dem oben genannten Körper beigemengt ist. Zur Trennung kocht man sie mit Äther aus, verdunstet diesen und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Man erhält schöne schwefelgelbe Nadeln, die bei 207° schmelzen. In allen ihren Eigenschaften stimmt die Verbindung vollkommen überein mit dem zuerst von Wurster und Noeltig¹⁾ und gleichzeitig von Koerner²⁾ durch Bromieren von p-Nitranilin erhaltenen 2,6-Dibrom-4-Nitro-1-Amidobenzol.

Die Spaltung des p-Nitranilinfarbstoffs mit Brom verläuft demnach im Sinne des Schemas:

2,6-Dibrom-4-Nitrophenylpyridoniumbromid,

Dieser Körper wird sehr leicht erhalten, wenn man das oben beschriebene Perbromid mit Eisessig, oder noch besser

¹⁾ Ber. 7, 1564.

²⁾ J. 1875, S. 346.

mit Aceton kocht. Man erhält eine schwefelgelbe Masse, die sich in heißem Wasser nahezu farblos auflöst und daraus beim allmählichen Erkalten in sehr schön ausgebildeten, großen, rosettenförmig gruppierten, tiefgelben Tafeln kristallisiert. Der Zersetzungspunkt des Körpers liegt oberhalb 280°.

Mit Alkali und Alkohol, bzw. Aceton und Pyridin entstehen ähnliche Farbenreaktionen, wie sie beim p-Nitrophenylpyridoniumchlorid beschrieben sind. Im ersten Falle tritt eine blutrote, im zweiten eine karmoisinrote, im dritten eine rotviolette Färbung auf.

Einwirkung von Alkali auf Dibromnitrophenylpyridoniumbromid.

Während, wie oben erwähnt, p-Nitrophenylpyridoniumchlorid sich mit Alkalikarbonat nicht umsetzt, wird durch den Eintritt von zwei Bromatomen die Reaktionsfähigkeit soweit erhöht, daß Dibromnitrophenylpyridoniumbromid mit Sodalösung versetzt, sofort einen braungelben Niederschlag gibt, der auf Zusatz von Salzsäure eine ziegelrote Farbe annimmt. Denselben Körper erhält man auch vermitteltst Natronlauge; nur entsteht in diesem Falle zunächst eine tiefrote Lösung, in welcher Mineralsäuren die rote Fällung hervorrufen. Ja, die Tendenz zur Bildung des neuen Körpers ist so groß, daß diese selbst in einer andauernd überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung eintritt. Auf Zugabe von Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit an der Einfallsstelle tiefrot; die Färbung verschwindet beim Umschütteln, und es entsteht der ziegelrote, aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Niederschlag. Zur Reinigung wäscht man diesen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser und trocknet ihn im Exsikkator. Der so erhaltene Körper ist direkt analysenrein. Er ist mäßig löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig und schmilzt u. Z. bei 165°—166°. Er besitzt die Zusammensetzung der freien Pyridoniumbase und ist offenbar das Analogon zu dem Zinckeschen Alkaliprodukt und dem oben erwähnten Mononitrokörper. Es dürften ihm demnach die Formeln:

0,2156 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2Br_2$:

Gefunden:

N

7,47

7,57 %.

Farbstoff aus Meta-Nitranilin und Bromcyanpyridin.

Bromhydrat des Di-m-Nitranilids des Glutaconsäurealdehyds bezw. α -m-Nitrophenylamino-m-Nitrophenyldihydropyridoniumbromid:

13,8 g m-Nitranilin, gelöst in 150 ccm absoluten Alkohols und 5 ccm Pyridin werden mit 25 ccm einer doppelt normalen, ätherischen Bromcyanlösung versetzt. Der neue Körper scheidet sich bald als hell schokoladenfarbiges, kristallinisches Pulver aus, das man zur Reinigung mit Alkohol wäscht und mit Äther auskocht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167°. Umkristallisieren ist ausgeschlossen, da der Körper in fast allen Solventien schwer löslich ist. Pyridin allein nimmt ihn mit roter Farbe auf; beim Erhitzen damit tritt jedoch sehr schnell völlige Zersetzung ein. Beim Erwärmen mit Eisessig geht nur wenig in Lösung, doch färbt sich der Körper dabei karminrot, was vielleicht auf der Bildung der zweiten Modifikation beruht. Aus den angegebenen Gründen ist der Körper nicht absolut rein zu erhalten. Auf eine Analyse wurde deshalb verzichtet, umso mehr, als sich seine Identität zur Genüge aus dem im folgenden beschriebenen Spaltungsversuch ergibt.

Spaltung des Di-m-Nitranilids.

Man führt dieselbe am besten in der Weise durch, daß man den Körper wenige Minuten mit Nitrobenzol bis zum

Sieden des letzteren erhitzt. Aus der dunklen Lösung scheiden sich beim Abkühlen schwach gelbliche Kristallblätter ab, deren Menge durch Zusatz von absolutem Äther noch vermehrt werden kann. Kristallisiert man sie aus Alkohol unter, Zusatz von Tierkohle um, so erhält man schön ausgebildete rhomboëdrische Kristalle, die schwach gelblich gefärbt sind und bei 229° — 230° schmelzen. Sie lösen sich spielend leicht in kaltem Wasser, ziemlich reichlich auch in kochendem Alkohol. In Äther sind sie unlöslich. Der Körper besteht der Erwartung gemäß aus

meta-Nitrophenylpyridoniumbromid,

0,1517 g Substanz gaben, in wäßriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, 0,1009 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2N_2Br$:

Br 28,44

Gefunden:

28,29 %.

Als zweites Spaltungsprodukt des Farbstoffs ist aus der Nitrobenzolmutterlauge leicht m-Nitranilin zu isolieren.

Ferrichloriddoppelsalz des meta-Nitrophenylpyridoniumbromids,

Die Darstellung geschieht durch Vermischen einer möglichst konzentrierten, kalten Lösung des Bromids mit gesättigter Eisenchloridsolution. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man prachtvoll goldglänzende, große Kristallblätter vom Schmelzp. 163° .

Ist durch Zusammengießen wäßriger Lösungen von Pikrinsäure und m-Nitrophenylpyridoniumbromid leicht zu erhalten. Es entsteht zunächst eine milchige Trübung, die nach einiger Zeit in büschelförmig angeordnete, lange, gelbe Nadeln übergeht. Schmelzp. 135°.

Kann vermitteltst $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ leicht erhalten werden. Bildet, aus Wasser umkristallisiert, sehr schön ausgebildete, orange-farbene Nadeln, die sich bei 206° unter plötzlicher Verpuffung zersetzen.

m-Nitrophenylpyridoniumbromid wird in wäßriger Lösung durch AgCl in das Chlorid übergeführt. Auf Zusatz von H_2PtCl_6 zu der von AgBr abfiltrierten und mit HCl angesäuerten Lösung fällt das Platinsalz in Gestalt orange-farbener, nadelförmiger Kristalle aus. Schmelzp. 236° u. Z.

Ist analog dem Pt-Salz zu erhalten. Bildet ein orange-farbenes, kristallinisches Pulver. Schmelzp. 233°.

0,2200 g Substanz gaben 0,0801 g Au.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{AuCl}_4$:	Gefunden:
Au	36,51	36,26 %.

Einwirkung von Alkali auf m-Nitrophenylpyridoniumbromid.

Die Salze des meta-Nitrophenylpyridoniums verhalten sich gegenüber Alkali ganz anders, als die des para-Nitrokörpers: ein neues Beispiel für den schon so oft beobachteten, tief-

greifenden Unterschied zwischen Meta- und Para-Verbindungen. Versetzt man nämlich die wäßrige Lösung von Meta-Nitrophenylpyridoniumbromid mit Natronhydrat, so erhält man eine hellgelbe Lösung, aus welcher Salzsäure einen flockigen gelben Niederschlag fällt, dessen Natur vorläufig noch nicht aufgeklärt worden ist. Jedenfalls kann man keine Bildung eines roten Körpers beobachten, wie beim para-Nitrophenylpyridoniumbromid.

Ich hoffe, diese Verhältnisse gelegentlich näher untersuchen zu können.

Farbstoff aus o-Toluidin und Bromcyanpyridin.

Di-o-Toluidid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α -o-Tolylamino-o-tolyldihydropyridoniumbromid:

10,7 g ortho-Toluidin und 4 g Pyridin werden in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst. Dazu giebt man eine ätherische Lösung von 5,3 g Bromcyan. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald tief orangerot, und nach kurzer Zeit kristallisiert eine Menge prachtvoll goldglänzender, scharlachroter Blättchen aus, die anscheinend dem rhombischen System angehören. Sie können durch Auswaschen mit wenig kaltem Alkohol und Äther und nachfolgendes Erhitzen im Trockenschrank — wobei sie eine Temperatur von 110° — 120° längere Zeit ertragen, ohne sich zu verändern — leicht völlig rein erhalten werden.

Der Körper schmilzt bei 165° . Er ist bedeutend leichter löslich in Alkohol und Eisessig als alle anderen analogen Verbindungen, und kristallisiert daraus wieder in goldglänzenden Blättchen. Läßt man aber die Kristalle einige Zeit mit dem Lösungsmittel in Berührung, so lagern sie sich in rubinrote,

blauschimmernde Nadeln um, die denselben Schmelzpunkt besitzen.

Diese interessante Erscheinung läßt sich sehr gut unter dem Mikroskop verfolgen, da sie sehr schnell fortschreitet, nachdem sie einmal angefangen hat. Faßt man z. B. eines der großen, rhombischen, orangeroten Blättchen ins Auge, so zeigen sich gewöhnlich mit einem Male an zwei diagonal gegenüberliegenden Ecken desselben feine, blau schimmernde Risse: die in der Entwicklung begriffenen Längsflächen der neu sich bildenden Kristalle. Dieselben wachsen immer mehr an und treten gleichzeitig aus der Ebene hervor, sodaß schließlich das vorher homogene Kristall-Individuum aus einem Aggregat der erwähnten, tiefroten, blau schimmernden Nadelchen besteht. Besonders rasch vollzieht sich diese Umlagerung, wenn man ein ätherfeuchtes Präparat anwendet. — Der Farbstoff färbt Seide orange an mit schwach gelbgrüner Fluorescenzenz.

0,1207 g der roten Nadelchen gaben 8,2 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3Br$:		Gefunden:
N	7,86	7,68 %.

Im Anschluß an diesen Körper sei es mir gestattet, eine Angabe zu berichtigen, die sich in meiner früheren Veröffentlichung¹⁾ findet. Dort ist von einem aus α -Picolin, Chloreyan und ortho-Toluidin zu gewinnenden Farbstoff die Rede. Diesem Körper kommt nicht die angegebene Konstitutionsformel zu, da er weiter nichts ist, als das dem im vorstehenden beschriebenen Bromhydrat entsprechende Chlorhydrat. Zu jenem Versuch war nämlich ein als rein angesehenes Sammlungspräparat von α -Picolin verwendet worden, das aber, wie sich hinterher herausstellte, beträchtliche Mengen von Pyridin enthielt, dessen Gegenwart die Farbstoffbildung zuzuschreiben ist. Bei Verwendung reinen, von Kahlbaum bezogenen α -Picolins konnte eine Umsetzung in dem gewünschten Sinne nicht erzielt werden. Im Gegensatz hierzu wurde gefunden, daß reines, mehrfach destilliertes β -Picolin (Siedep. 142°—143°)

¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 136.

sehr leicht unter Bildung der entsprechenden Farbstoffe reagiert. Hierüber, sowie über Versuche mit γ -Picolin, die mangels genügend reinen Materials noch nicht angestellt werden konnten, gedenke ich später nähere Mitteilungen zu machen.

Spaltung des Ortho-Ditoluidids.

Man bewirkt dieselbe am besten in der Weise, daß man den Körper ca. 10 Minuten lang mit überschüssigem Ortho-Toluidin am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine tiefgelbe Lösung, aus welcher durch viel Äther eine braune, schmierige Masse gefällt wird, die mit viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle und einiger Tropfen Bromwasserstoffsäure ausgekocht wird. Das auf dem Wasserbade konzentrierte Filtrat läßt man nach dem Abkühlen in konzentrierte Ferrichloridlösung einlaufen. Der alsbald sich abscheidende braune Niederschlag gibt, aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkristallisiert, braungelbe, glänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen vom Schmelzp. 105° , welche aus dem

Ferrichloriddoppelsalz des o-Tolylpyridonium-bromids:

bestehen.

Chloroplatinat des Ortho-Tolylpyridoniums,

Durch Ausfällen des Eisens aus der Lösung des eben besprochenen Ferrichloriddoppelsalzes, Ansäuern des Filtrates mit HCl und Digerieren desselben mit AgCl ist leicht eine Lösung von o-Tolylpyridoniumchlorid zu erhalten, die

man in möglichst konzentriertem Zustande mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Das Platinsalz kristallisiert binnen kurzem in hell orangefarbenen, langen Nadeln aus. Sind die Lösungen verdünnt, dann scheiden sich allmählich federartig gruppierte Kristallaggregate ab. Der Zersetzungspunkt des Salzes liegt bei 219°.

0,2241 g Substanz gaben 0,0585 g Pt.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	26,05	26,11 %.

Das Pikrat des ortho-Tolylpyridoniums,

bildet dünne, langgezogene Tafeln vom Schmelzp. 132°.

Farbstoff aus Meta-Toluidin und Bromcyanpyridin.

Di-meta-Toluidid des Glutaconsäurealdehyds bzw. α -m-Tolylamino-m-tolyldihydropyridoniumbromid,

Die Darstellung ist analog der des Ortho-Körpers. Es entsteht zunächst eine tiefbraune Lösung, aus der sich allmählich in reichlicher Menge prächtig blauglänzende, violettbraune, im durchfallenden Licht granatrot erscheinende Blättchen abscheiden, die nach dem Waschen mit Äther direkt analysenrein sind. Sie sind sehr schön ausgebildet und besitzen die Form eines etwas in die Länge gezogenen Benzolschemas. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143°. Sie sind unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Kristallisiert man den Körper aus Methylalkohol um, so scheiden sich neben den erwähnten Blättchen auch lange,

blauschimmernde Nadeln aus. Dasselbe ist der Fall, wenn man Eisessig als Lösungsmittel benutzt. In diesem Falle lagern sich die blauen Nadeln aber sehr bald wieder vollständig in die Blättchen um. Der Körper färbt Seide ähnlich an wie die Ortho-Verbindung.

0,1232 g Substanz gaben bei 17,5° und 750 mm 8,4 ccm N.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Br$:	Gefunden:
N	7,86	7,80 %.

Spaltung des vorstehenden Körpers.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Meta-Toluidin erhält man auf die schon mehrfach beschriebene Weise: m-Tolylpyridoniumbromid, das in Form seines Ferrichloriddoppelsalzes:

glänzende, gelbe Blätter vom Schmelzp. 101° bildet.

Golddoppelsalz, $(C_6H_5N.C_6H_4(CH_3))AuCl_4$.

Ist leicht in bekannter Weise erhältlich. Es bildet hellgelbe Nadelchen vom Schmelzp. 176°.

0,0656 g Substanz gaben 0,0254 g Au.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}NCl_4Au$:	Gefunden:
Au	38,73	38,73 %.

Farbstoff aus Para-Toluidin und Bromcyanpyridin.

Di-p-Toluidid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-p-Tolylamino-p-tolyldihydropyridoniumbromid,

Der Körper bildet entweder lange, hellrote Nadeln (aus Alkohol) oder rotbraune glänzende, anscheinend rhombische Blättchen (aus Eisessig). Der Schmelzpunkt liegt bei 166°.

0,1589 g der Blättchen gaben 11,4 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_3Br$:	Gefunden:
N	7,86	8,06 %.

Spaltung desselben.

Beim Erhitzen des Farbstoffs mit überschüssigem p-Toluidin, Auskochen des Reaktionsgemisches mit Äther, Extrahieren der zurückbleibenden, schmierigen Masse mit heißem Wasser und Eindunsten der so gewonnenen Lösung erhält man noch etwas verunreinigte Kristalle von p-Tolylpyridoniumbromid, die am besten in das Eisenchloriddoppelsalz:

übergeführt werden. Dieses bildet bernsteingelbe, sehr regelmäßig ausgebildete, rhombische Säulen vom Schmelzp. 151° bis 152°.

Farbstoff aus o-Anisidin und Bromcyanpyridin.

Di-o-Methoxydianilid des Glutaconsäurealdehyds bzw. α-o-Methoxyphenylamino-o-methoxyphenyl-dihydropyridoniumbromid,

Der Körper ist leicht durch Zusammengießen einer Lösung von 12,3 g o-Anisidin und 4 g Pyridin in 75 ccm Äther

mit einer ätherischen Lösung von 5,3 g Bromcyan zu erhalten. Er bildet, aus Alkohol umkristallisiert, violettbraune, blauschimmernde Nadeln vom Schmelzp. 148°. Aus Eisessig erhält man fächerförmig gruppierte, goldglänzende, hellrote Nadelchen. Der Körper färbt im alkoholischen Bade Seide lachsrot an mit gelbroter Fluoreszenz.

0,1950 g Substanz gaben 11,65 ccm N bei 752 mm und 10°.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}O_2N_2Br$:	Gefunden:
N	7,21	7,08 %.

Farbstoff aus Para-Anisidin und Bromcyanpyridin.

Di-p-Methoxydianilid des Glutaconsäurealdehyds
bezw. α -p-Methoxyphenylamino-p-methoxyphenyl-
dihydropyridoniumbromid,

Man erhält den Körper sofort rein, wenn man 12,3 g p-Anisidin und 4 g Pyridin in 60 ccm absolutem Alkohol in der Wärme löst und dazu eine Lösung von 5,3 g Bromcyan in Eisessig gibt. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald tief karminrot. Beim Erkalten gesteht sie zu einem aus prächtig blauschimmernden, braunvioletten Nadelchen bestehenden Kristallbrei. Beim Liegen an der Luft bekommt der Körper metallisch grünen Flächenschimmer. Er löst sich leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Aus letzterem werden neben den Nadeln breite, lanzettförmige Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 148°—149°.

Seide wird im alkoholischen Bade sehr schön rosenrot mit gelbroter Fluoreszenz angefärbt.

0,1714 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_2N_2Br$:	Gefunden:
N 7,21	7,16 %.

Spaltung des Di-p-Dianisidids.

Auf die bekannte Weise erhält man aus dem Farbstoff leicht neben 1 Mol. p-Anisidin 1 Mol. p-Methoxyphenylpyridoniumbromid, dessen $FeCl_3$ -Doppelsalz:

glänzende, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 164° bildet.

Farbstoff aus p-Amidodimethylanilin und Bromcyanpyridin.

Di-p-Dimethylaminodianilid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-p-Dimethylaminoanilido-p-dimethylaminophenyl-dihydropyridoniumbromid,

11,2 g p-Amidodimethylanilin und 4 g Pyridin werden in 75 ccm Äther gelöst, worauf man eine ätherische Lösung von 5,3 g Bromcyan hinzufügt.

Der Farbstoff fällt alsbald aus der tiefvioletten Flüssigkeit in Gestalt einer schwarzen, etwas schmierigen Masse aus. Das Umkristallisieren derselben bereitet große Schwierigkeiten, da der Körper sich in den bekannten Lösungsmitteln entweder zu leicht oder zu schwer löst und außerdem sehr rasch bei Temperaturerhöhung zersetzt wird. Als einzig brauchbares Kristallisationsmittel erweist sich Chloroform, obgleich sich

der Körper nur schwierig darin löst, und auch hier infolge Spaltung desselben beträchtliche Verluste entstehen.

Man extrahiert am besten das mit Äther ausgewaschene Rohprodukt während längerer Zeit im Soxhletschen Apparat. Aus der so erhaltenen chloroformischen Lösung scheiden sich beim Erkalten kristallinische Massen aus, die aus zwei verschiedenen Körpern bestehen: schwarzblauen Tafeln und einer augenscheinlich farblosen Substanz. Man saugt ab und wäscht auf dem Filter mit kaltem Wasser aus. Dabei geht der farblose Körper neben ein wenig des Farbstoffs vollständig in Lösung, dessen Hauptmenge jedoch direkt analysenrein zurückbleibt.

Man erhält blauschwarze, metallisch glänzende Blättchen, die bei 175° schmelzen und der Analyse zufolge aus dem erwarteten Körper bestehen.

0,0713 g Substanz gaben bei $11,5^{\circ}$ und 757 mm 8,2 ccm N.

Berechnet für $C_{21}H_{27}N_4Br$:		Gefunden:
N	13,52	13,63 %.

Der neue Farbstoff löst sich leicht mit der Farbe des Kaliumpermanganats in Äthylalkohol; mit derselben Nuance, aber weniger leicht, in Chloroform. Die methylalkoholische Lösung ist etwas rotstichiger; die Lösung in Nitrobenzol rein blau, die in Eisessig dagegen, in welchem sich der Körper ebenfalls spielend leicht löst, kirschrot. In kaltem Wasser löst sich der Farbstoff mäßig und zwar gleichfalls mit roter Farbe.

In diesem Bade wird Seide intensiv violett angefärbt, Wolle desgleichen, aber weniger schön; die Lösung wird dabei vollkommen ausgezogen. Die erzielte Nuance entspricht fast genau der des Kristallvioletts. — Läßt man eine methylalkoholische Lösung des Farbstoffes allmählich verdunsten, so scheiden sich zunächst indigblaue, mit prachttvoll spiegelnden Flächen versehene Kristallblätter aus, denen sich später mikroskopische Nadelchen beigesellen, die gelbgrünen Oberflächen schimmer besitzen.

Die Lösung des Farbstoffs in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb; verdünnt man sie mit Wasser, so färbt sie sich orangerot, und es tritt intensiv grüne Fluores-

cenzen auf. Die Lösung in Salzsäure ist tiefrot und zeigt gleichfalls ausgesprochene Fluorescenz. — Versetzt man eine alkoholische oder wäßrige Lösung des Farbstoffs mit Alkali oder Ammoniak, so erfolgt Farbumschlag nach Hellgelb. Die frühere Nuance wird durch Säuren nicht wieder hergestellt. Der Farbstoff wird demnach durch diese Mittel sofort zersetzt.

Spaltungsprodukte des Di-p-Dimethylamino-dianilids.

Wie oben erwähnt, beobachtet man beim Umkristallisieren des Farbstoffs aus Chloroform das Auftreten noch eines zweiten, farblosen Körpers, der äußerst leicht löslich in Wasser ist. Die Hauptmenge desselben befindet sich, durch etwas zurückgebliebenen Farbstoff violett gefärbt, in der Extraktionsröhre des Soxhlet-Apparates. Man löst den Körper in Wasser und kocht längere Zeit mit Tierkohle. Das Filtrat wird eingedampft. Es hinterbleibt ein strahlig-kristallinischer, graublauer Rückstand, der sich durch Umkristallisieren nur schwer reinigen läßt. Derselbe besteht aber unzweifelhaft aus

p-Dimethylaminophenylpyridoniumbromid,

das ja bei der Spaltung des Farbstoffs neben 1 Mol. p-Amidodimethylanilin entstehen muß. Letzteres ließ sich in der Chloroform-Mutterlauge ebenfalls leicht nachweisen.

Versetzt man eine wäßrige Lösung des p-Dimethylaminophenylpyridoniumbromids mit wäßriger Pikrinsäure, so scheiden sich lange, orangefarbene Nadeln ab, denen gelbe Blättchen beigemischt sind. Beim Umkristallisieren der Kristallmasse aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Pikrinsäure erhält man nur die gelben, glänzenden Tafeln. Diese zeigen nach dem Trocknen unter dem Mikroskop schwachgrüne Fluores-

senz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 139° – 140° . Kühlt man die wäßrige Lösung des Pikrats rasch ab, so scheidet es sich in kleinen, zu sehr schönen, farrenkrautähnlichen Gebilden vereinigten Nadelchen aus.

Der Körper besteht der Erwartung gemäß und der Analyse zufolge aus

p-Dimethylaminophenylpyridonumdipikrat:

0,1423 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_{14}$:		Gefunden:
N	17,11	17,39 %.

Die oben erwähnten, bei Zusatz von wenig Pikrinsäure erhaltenen orangefarbenen Nadeln dürften das Monopikrat,

repräsentieren.

Nachtrag.

Die vorstehende Arbeit war schon im wesentlichen beendet, als Heft 3 von Bd. 333 der *Annalen* erschien, in welchem sich auf S. 296 ff. der bislang noch nicht erschienene, zu

der oben vielfach zitierten Zinckeschen Abhandlung gehörige experimentelle Teil befindet. In einem Nachtrag (ebenda S. 340) verweist Zincke seinerseits auf meine Publikation und macht auf die Identität der von ihm gefundenen Farbstoffe mit den meinigen, desgleichen auf die analoge Bildungsweise derselben aufmerksam. Wie aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich ist, bin ich hinsichtlich der letzteren vollständig der Ansicht des genannten Forschers. Bezüglich der Konstitution dürfte sich gleichfalls eine Einigung erzielen lassen. Aus den in der Einleitung angegebenen Gründen halte ich eine Tautomerie für sehr wahrscheinlich, d. h. die Zinckesche Formel mit der offenen Kette für ebenso berechtigt, wie die von mir gegebene Ringformel. Zincke hat, wie mir scheint, ebenfalls an diese Möglichkeit gedacht; wenigstens glaube ich dies aus seiner Bemerkung:¹⁾ „Vergessen darf man allerdings nicht, daß es nur einer Verschiebung der Bindungsverhältnisse bedarf, um die offene Kette in die geschlossene überzuführen,“ schließen zu dürfen. Immerhin hält er vorläufig noch die Formel mit der offenen Kette für die wahrscheinlichere, hauptsächlich deswegen, weil seiner Ansicht nach bei Zugrundelegung der Ringformel das mehrfach erwähnte rote Alkaliprodukt als Pseudobase angesprochen werden müßte, was mit der chemischen Natur dieses Körpers nicht im Einklang steht.

Dieser Schluß ist aber keineswegs zwingend, denn der rote Körper kann, wie ich oben gezeigt habe, neben der Formel:

sehr wohl auch die folgende haben:

¹⁾ A. a. O. S. 345.

in welcher die Analogie mit den aus Aminen gewonnenen Farbstoffen mindestens ebenso klar zu Tage tritt, wie in der Formel der Pseudobase:

Der Verlauf der Einwirkung von Arylaminen auf die rote Verbindung, dessen Erklärung vermittelt der zuletzt angeführten Formel nach Zinckes Ansicht einige Schwierigkeiten bereiten würde, ist durchsichtig, wenn man dem roten Körper die erwähnte Doppelformel erteilt:

I.

II.

Bildungsweise Nr. I unterscheidet sich von Bildungsweise Nr. II demnach nur dadurch, daß im ersten Falle ein endständiges Hydroxyl, im zweiten Falle ein Brückensauerstoffatom durch den Aminrest ersetzt werden mußte. Das letztere ist aber sehr wohl möglich; bietet ja bekanntlich gerade das α -Pyron, als dessen Derivat man den roten Körper gemäß Formel II auffassen könnte, ein Beispiel für einen derartigen Austausch.

Daß sowohl die mittelst Aminen gewonnenen Farbstoffe, als auch das rote Alkaliprodukt in zwei desmotropen Formen auftreten, dafür bietet übrigens die Zinckesche Arbeit selbst eine Stütze. Wie aus dem experimentellen Teil derselben ersichtlich ist, hat dieser Forscher ebenfalls durchgängig das Auftreten zweier Modifikationen beobachtet, namentlich auch bei dem Alkaliprodukt ¹⁾, bei welchem dies noch nicht sicher war. ²⁾

Ob der letztgenannte Körper tatsächlich die beiden oben angeführten Formeln besitzt, dürfte sich vielleicht mittelst Phenylisocyanat entscheiden lassen, das ja bei der Konstitutionsaufklärung tautomerer Körper schon so oft gute Dienste geleistet hat. Über die Bildung des roten Körpers aus Dinitrophenylpyridoniumchlorid können eventuell Leitfähigkeitsuntersuchungen einiges Licht verbreiten. Namentlich würde es interessant sein, auf diese Weise festzustellen, ob sich intermediär die wahre Ammoniumbase bildet.

Schließlich möchte ich an dieser Stelle noch mit wenigen Worten Bezug nehmen auf die von Zincke ebenfalls erwähnten, aus sekundären Aminen entstehenden Farbstoffe. Auch ich habe zur Aufklärung der Konstitution dieser Körper einige wenige Versuche gemacht; die Resultate scheinen mir ebenfalls für die Ringformel zu sprechen, insbesondere die leicht zu bewirkende Abspaltung von Dimethylanilin aus dem von mir schon früher beschriebenen Körper aus Monomethylanilin und Bromcyanpyridin. Allerdings ist es, wie Zincke vermutet, sehr wohl möglich, daß die hierher gehörigen Körper unter einem ganz anderen Gesichtspunkte betrachtet werden

¹⁾ Ann. Chem. 333, 303.

²⁾ Vergl. diese Abhandlung S. 26.

müssen, als die aus primären Aminen entstehenden Verbindungen. Hervorheben möchte ich in dieser Hinsicht die auffallend geringe Änderung, welche die Farbe der ersteren erfährt, wenn man höher molekulare sekundäre Amine verwendet. Die Farbstoffe aus Monomethyl-, Monoäthyl- und Benzylanilin erzeugen auf der Faser nahezu die gleiche rein gelbe Nuance. Ja sogar die aus Phenylglycin, Monomethyl-m-amidophenol und Methyl- α -naphthylamin entstehenden Körper färben fast genau ebenso. Nur wenn man noch höher molekulare sekundäre Amine anwendet, wie sie z. B. in den als Derivate von Monoalphylarylaminen aufzufassenden Amidinen von der allgemeinen Formel:

vorliegen, oder wenn zyklische, sekundäre, aromatische Amine, z. B. Tetrahydrochinolin und dessen Derivate zur Verwendung kommen, erzielt man Farbstoffe mit orangefarbenen bis roten Nuancen.

Wie ich schon früher hervorgehoben habe, unterscheiden sich alle diese Körper von den aus primären Aminen entstehenden auch dadurch, daß sie in heißem Wasser viel leichter, teilweise sogar sehr leicht löslich sind.

Auch sind sie bei weitem nicht so zersetzlich wie diese.

Mit der Untersuchung der hierher gehörigen Verbindungen beabsichtige ich, mich noch näher zu befassen.

¹⁾ R = Aryl,

R' = Alphyl oder Ary, bezw. H.