

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXIX. Über eine neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen;

von

W. König.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ ist schon in Kürze darauf hingewiesen worden, daß bei einem Versuch, die Cyangruppe mittelst Bromcyan und Pyridin in Anthranilsäure einzuführen, die Bildung eines roten Farbstoffs zu beobachten war, und daß in Verfolgung der hier vorliegenden Reaktion eine neue, umfangreiche Klasse von Farbstoffen aufgefunden wurde.

Dieselben leiten sich — wie weiter unten dargelegt werden wird — vom Pyridin ab, variieren von gelb über orange und rot bis violett und zeigen, auf Seide gefärbt, größtenteils schöne Fluorescenz.

Einige von ihnen besitzen sogar bemerkenswerte Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser.

Bei der systematischen Untersuchung der neugefundenen Reaktion wurde folgendermaßen verfahren:

Zunächst zeigte sich, daß bei Ersatz der Anthranilsäure durch die verschiedensten anderen Amine ebenfalls sofortige Farbstoffbildung eintrat, ein Beweis, daß die Amingruppe in erster Linie an der Umsetzung beteiligt ist.

Da nun aus älteren Untersuchungen von Cloëz²⁾, Cannizzaro, A. W. Hofmann³⁾ u. a., sowie aus neueren von Wallach⁴⁾ bekannt geworden ist, daß Halogencyanide mit Aminen unter Bildung von substituierten Cyanamiden oder

¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 1 ff.

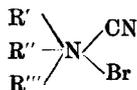
²⁾ Ann. Chem. 90, 91.

³⁾ Das. 67, 129.

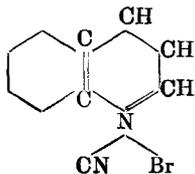
⁴⁾ Ber. 32, 1873.

auch von Guanidinderivaten reagieren — was ja auch in der oben zitierten Arbeit an dem Beispiel der Anthranilsäure bestätigt wurde — so mußte die Bildung der Farbstoffe durch ein eigentümliches Verhalten des Pyridins erklärt werden.

Es wurde deshalb zunächst die Einwirkung von Bromcyan auf diese Base untersucht. Hierbei muß bemerkt werden, daß darüber schon ein kurzer Hinweis in der Literatur vorhanden ist. In den letzten Jahren hat sich nämlich von Braun¹⁾ eingehend mit dem Studium der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine befaßt. Er hat an vielen Beispielen nachgewiesen, daß diese zunächst unter Bildung eines Additionsproduktes von der allgemeinen Formel



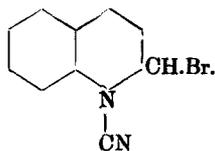
erfolgt, daß aber das Zwischenprodukt nicht beständig ist, sondern sich alsbald in ein disubstituiertes Cyanamid und in Bromalkyl spaltet. Bei den Vorversuchen zu diesen Arbeiten hat v. Braun Bromcyan auch auf cyclische tertiäre Amine, z. B. auf Chinolin²⁾ einwirken lassen und ebenfalls Additionsprodukte beobachtet, die er aber bislang noch nicht näher untersucht hat. Nur gibt er kurz an, daß die durch Addition des Bromcyans an den dreiwertigen Stickstoff entstehenden Körper ebenfalls sehr unbeständig sind und sich unter Lösung der doppelten Bindung und Wanderung des Broms an den benachbarten Kohlenstoff in N-Cyan- α -Brom-substituierte Dihydroderivate der betreffenden cyclischen Base umlagern. So teilt er z. B. mit, daß der aus Chinolin und Bromcyan zunächst entstehende Körper von der Formel:



sehr bald übergehe in N-Cyan- α -Brom-dihydrochinolin:

¹⁾ Ber. **33**, 1488, 2728, 2734; Ber. **35**, 1279; **36**, 1196.

²⁾ Ber. **33**, 1439.



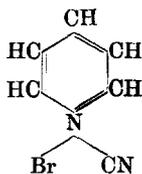
Näher begründet wird diese Behauptung jedoch nicht.

In Bezug auf das Additionsprodukt von Bromcyan an Pyridin berichtet der genannte Forscher nichts Näheres, doch ist wohl anzunehmen, daß er es unter den Händen gehabt hat, da er nähere Mitteilungen über die Einwirkung von Bromcyan auf cyclische tertiäre Amine für später verspricht.¹⁾

Mit Rücksicht hierauf wurde die Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin in vorliegender Arbeit nur so weit einer Untersuchung unterzogen, als es für die Konstitutionsermittlung der neuen Farbstoffe unbedingt nötig erschien. Das Resultat ist folgendes:

Bei der direkten Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin erfolgte äußerst heftige Reaktion unter beträchtlicher Wärmentwicklung, Dunkelfärbung und Verschmierung der Masse.

Als daraufhin organische Verdünnungsmittel — Äther, Alkohol, Benzol, Aceton usw. — angewendet wurden, war die Reaktion zwar immer noch sehr energisch, doch konnte die Abscheidung einer zähen, sirupartigen, dunkel gefärbten Masse beobachtet werden, die einmal sogar in lange, nadelförmige Kristalle überging. Diese konnten aber — in völliger Übereinstimmung mit den Angaben v. Brauns über das allgemeine Verhalten derartiger Additionsprodukte — wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit und großen Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Es dürfte jedoch hier zweifellos das Additionsprodukt

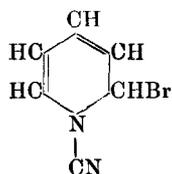


vorliegen. — Der Versuch wurde nunmehr in wäßriger Lösung wiederholt. Auch in diesem Falle trat sofort Reaktion ein,

¹⁾ Ber. 33, 1440.

nur blieb der entstehende Körper gelöst, und zwar mit tieferer, in dünner Schicht dagegen sehr schön smaragdgrüner Farbe.

Diese Flüssigkeit trübte sich bei längerem Stehen und schied graugrüne, amorphe Flocken aus, die vorläufig nicht näher untersucht wurden, aber aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Umlagerungsprodukt:



bestehen.

Nachdem so einigermaßen ein Einblick in die Umsetzung des Pyridins mit Bromcyan gewonnen worden war, wurde nunmehr Anilin — als einfachstes primäres, aromatisches Amin — auf das Additionsprodukt einwirken gelassen, und zwar einmal direkt auf die oben erwähnte, bei Gegenwart von organischen Solventien entstehende sirupöse Masse, das andere Mal auf die eben beschriebene wäßrige Lösung.

In beiden Fällen bildete sich sofort — wie an der charakteristischen Kristallform leicht zu erkennen war — derselbe Farbstoff, der vorher bei gleichzeitiger Umsetzung von Anilin, Pyridin und Bromcyan erhalten worden war.

Damit war der Nachweis erbracht, daß die Farbstoffbildung in zwei Phasen verläuft:

1. Entstehung des Additionsproduktes aus Pyridin und Bromcyan,
2. Umsetzung desselben mit den Aminen.

Der nächstfolgende Schritt war die Bestimmung der empirischen Zusammensetzung des einfachsten Farbstoffs. Als solcher wurde der schon erwähnte, aus Anilin leicht erhaltliche Körper verwendet. Über seine Darstellung sollen, da sich die hierfür nötigen, rationellen Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien natürlich nicht voraussagen ließen, ehe nicht ein gewisser Einblick in die Konstitution gewonnen war, erst weiter unten nähere Angaben gemacht werden.

Die qualitative Prüfung des Farbstoffs ergab außer Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff- auch Bromgehalt.

Die quantitative Bestimmung dieser 4 Elemente lieferte folgende Resultate:

I. 0,1784 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 18° und 748 mm = 8,42 % N.

II. 0,2231 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 18° und 748 mm = 8,56 % N.

III. 0,1804 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 17° und 753 mm = 8,67 % N.

IV. 0,2256 g Substanz gaben 0,5145 g CO₂ und 0,1182 g H₂O. C: 62,20 %, H: 5,58 %.

V. 0,2715 g Substanz gaben 0,6189 g CO₂ und 0,1209 g H₂O. C: 62,16 %, H: 4,95 %.

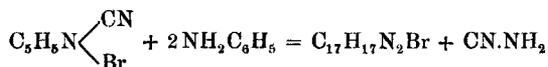
VI.¹⁾ 0,1942 g Substanz gaben 0,4405 g CO₂ und 0,1010 g H₂O. C: 61,87 %, H: 5,77 %.

VII. 0,2973 g Substanz gaben 0,1714 g AgBr = 24,53 % Br.

Diese Ergebnisse führten auf die empirische Formel C₁₇H₁₇N₂Br.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ N ₂ Br:	Gefunden:		
C	61,96	62,20	62,16	61,87 %
H	5,22	5,58	4,95	5,77 „
N	8,53	8,42	8,56	8,67 „
Br	24,29	—	24,53	—
	100,00	100,20 %.		

Sodann war ohne weiteres aus der Analyse ersichtlich, daß bei der Reaktion ziemlich viel Stickstoff, und zwar in Form eines daran verhältnismäßig reichen Körpers eliminiert worden sein mußte, denn sämtliche Ausgangsmaterialien besitzen einen bedeutend höheren N-Gehalt (ca. 14 % und mehr). Auf Grund dieser Tatsache wurde die anfangs etwas kühn erscheinende — weil ohne Analogie dastehende — Annahme gemacht, daß die Bildung des Farbstoffs im Sinne der Gleichung:



vor sich gehe, wonach also ein Aminrest von dem Phenyl lösgelöst und in Gestalt von Cyanamid ausgetreten sein mußte.

¹⁾ Diese Verbrennung wurde von Hrn. Adam nach der verbesserten Kopperschen Methode ausgeführt.

Die Annahme erwies sich bald als völlig gerechtfertigt, denn

1. stimmten ja, wie schon erwähnt, die Analysenresultate auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N_2 Br$,
2. erfolgte die Farbstoffbildung — wie weiter unten gezeigt werden wird — quantitativ gemäß der angenommenen Gleichung, und
3. wurde in der Tat Cyanamid aufgefunden, und zwar in einem Betrage von 80 % der auf Grund der obigen Gleichung berechneten Menge.

Der Nachweis des letzteren geschah durch wiederholtes Ausschütteln der bei der Farbstoffdarstellung erhaltenen ätherischen Mutterlauge mit Wasser und Fällen der vereinigten Extrakte mit Silbernitrat bei Gegenwart von Ammoniak. Der dicke, gelbe Niederschlag von Cyanamidsilber wurde getrocknet und zur Wägung gebracht.

Es wurde beispielsweise folgendermaßen verfahren:

Nachdem aus 20 g Anilin und der nötigen Menge Pyridin und Bromcyan der Farbstoff dargestellt worden war (s. w. u.), wurde die nach dem guten Auswaschen desselben resultierende, ätherische Mutterlauge zu 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm davon wurden im Scheidetrichter so lange mehrmals mit je 200 ccm Wasser durchgeschüttelt, bis mit $AgNO_3$ keine Trübung mehr erhalten wurde. Die vereinigten wäßrigen Auszüge wurden mit Silbernitratlösung und konzentriertem Ammoniak versetzt. Das als voluminöser, gelber Niederschlag ausfallende Cyanamidsilber wurde, nachdem es vorher noch mehrmals mit konzentriertem Ammoniak zwecks Entfernung von etwas beigemengtem Bromsilber ausgekocht worden war, abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Aus 100 ccm der ätherischen Lösung, enthaltend $\frac{1}{5}$ des Gesamtbetrags an Cyanamid, wurden so 4,43 g Cyanamidsilber gewonnen, entsprechend nahezu 80 % der berechneten Menge (5,55 g).

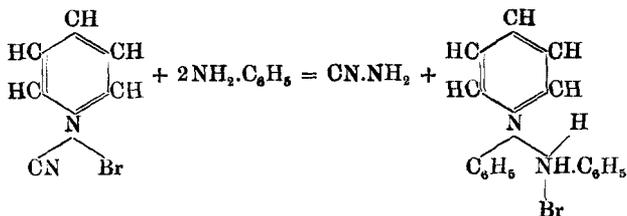
Wenn man in Betracht zieht, daß einerseits das Cyanamid auf die angegebene Weise der ätherischen Lösung nur schwer vollkommen entzogen werden kann, und daß es anderer-

seits durch Polymerisation leicht in Dicyandiamid übergeht, das der Fällung mit Silbernitrat entgeht, weil es ein leicht lösliches Silbersalz bildet, so wird man annehmen können, daß die Cyanamidbildung ebenfalls quantitativ im Sinne der angenommenen Gleichung erfolgt.

Versuche zur Ermittlung der Konstitution des Körpers $C_{17}H_{17}N_2Br$.

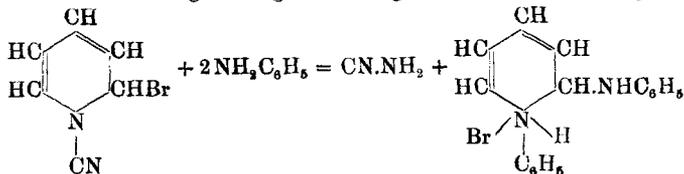
Auf Grund der im vorstehenden als richtig bewiesenen Bildungsgleichung ergaben sich drei Möglichkeiten für die Struktur des Farbstoffs.

Die zunächstliegende war die, daß die Umsetzung nach dem Schema:

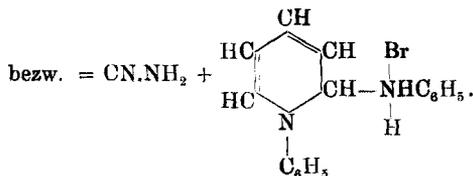


erfolgt. Dagegen läßt sich jedoch folgendes einwenden:

1. entbehrt ein so aufgebauter Körper aller Analogie mit bekannten Verbindungen und
2. ist nicht recht einzusehen, warum dann in dem Falle, wo beide α -Kohlenstoffatome des Pyridins substituiert sind, keine Farbstoffbildung erzielt werden konnte. Verwendet man nämlich an Stelle des Pyridins α -Picolin, so erfolgt noch glatte Reaktion; dieselbe bleibt jedoch aus beim Collidin.¹⁾ Daraus kann man wohl folgern, daß bei der Bildung der Farbstoffe eines der beiden α -Kohlenstoffatome in irgend welcher Weise beteiligt sein wird. Diesem Umstand tragen folgende Möglichkeiten Rechnung:

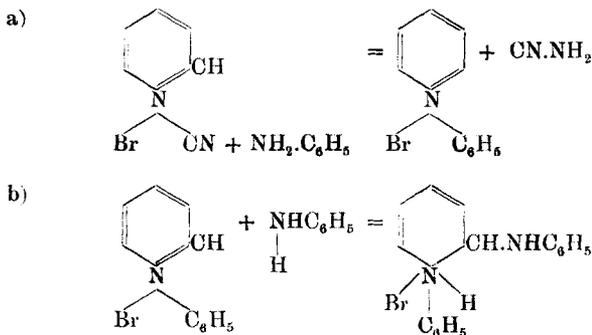


¹⁾ Ein Versuch mit α, α' -Lutidin konnte wegen mangelnden Materials noch nicht ausgeführt werden.



Demnach müßte sich das Additionsprodukt von Bromcyan an Pyridin erst in die stabile Form umgelagert haben, ehe der Austritt von Cyanamid und Bromwasserstoffsäure erfolgte. Auch diese Annahme besitzt nur geringe Wahrscheinlichkeit, weil die Farbstoffbildung, bei der ja so wie so schon verschiedene Reaktionen kurz hintereinander verlaufen, fast momentan von statten geht, was bei Annahme von noch einer neuen Phase nicht gut der Fall sein könnte.

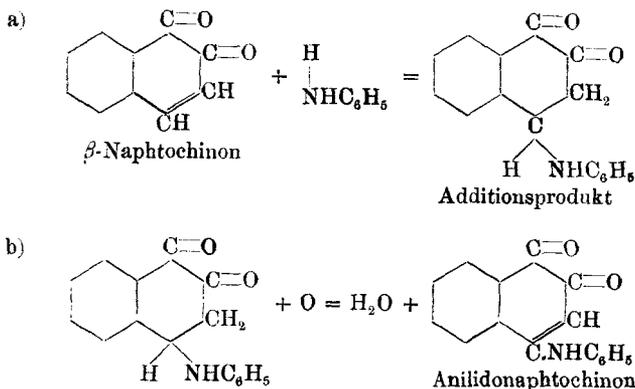
Es bleibt sonach als letzte und wahrscheinlichste Annahme die folgende übrig:



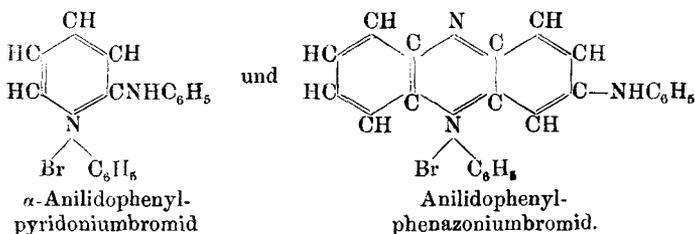
Hiernach müßte sich zunächst ein Phenylpyridoniumbromid gebildet haben, worauf sich an die Stickstoffdoppelbindung ein zweites Molekül des Amins anlagert.

Das Phenylpyridoniumbromid würde sich dann ähnlich verhalten, wie gewisse wahre Chinone, bei denen die Einführung von Aminresten nach der Ansicht Kehrmanns¹⁾ in ganz analoger Weise erfolgt, nur geht bei diesen die Reaktion noch einen Schritt weiter, indem durch Oxydation Wasserstoff abgespalten wird, z. B.:

¹⁾ Ber. 31, 978.



Es lag natürlich nahe, eine solche Wasserstoffabspaltung auch bei der Bildung der neuen Farbstoffe anzunehmen, umso mehr als dadurch eine vollständige Analogie mit den von **K e h r m a n n** als Monaminoalphyphenazoniumsalze ¹⁾ erkannten Aposafraninfarbstoffen hergestellt worden wäre, wie aus der Gegenüberstellung der bezüglichen Strukturformeln ohne weiteres erhellt:



Diese Ansicht, soviel sie auch für sich hat — erklärt sie doch den Farbstoffcharakter in ungezwungener Weise, — mußte jedoch aus folgenden Gründen wieder aufgegeben werden:

Wie schon mitgeteilt, vollzieht sich sowohl die Farbstoff- als auch die Cyanamidbildung quantitativ. Letzteres könnte jedoch kaum der Fall sein, wenn Wasserstoff abgespalten würde, da dieser ohne Zweifel irgend welche Reduktion des Cyanamids — sei es zu Methylendiamin, sei es zu Methylamin

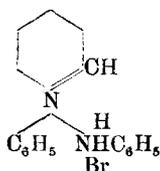
¹⁾ Ber. 30, 2630; 31, 977.

und Ammoniak — bewirken würde, wonach in maximo $\frac{2}{3}$ des Cyanamids hätten intakt bleiben können.

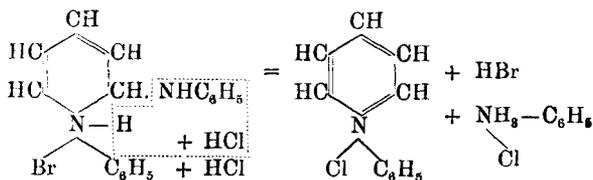
Der andere, und hauptsächlichste Grund ist das Ergebnis der im folgenden näher beschriebenen Spaltungsversuche.

A) Spaltung des Anilinfarbstoffs mit konzentrierter Salzsäure.

15 g Farbstoff wurden im geschlossenen Rohr mit konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang auf 160° erhitzt. Es war eine vollständig klare, rötlich gefärbte Flüssigkeit entstanden. Da auf Grund der zunächst angenommenen Strukturformel:



das Auftreten von Phenol, Pyridin und Anilin zu erwarten war, wurde der Rohrinhalt nach vorherigem Übersättigen mit Alkali der Dampfdestillation unterworfen. Dabei gingen beträchtliche Mengen Anilin über, jedoch kein Pyridin, wie vermittelt Bromcyan leicht festzustellen war. (Man kann nämlich die Farbstoffbildung direkt als sehr gute Reaktion auf das gleichzeitige Vorhandensein von Pyridin- und Aminbasen verwenden.) Bei der Prüfung des Kolbeninhalts auf Phenol wurde keine Spur davon vorgefunden, wohl aber hatte sich eine schmierige, schwarze Masse ausgeschieden, die beim Erkalten fest wurde und sich zu einem schwarzen, metallisch grün glänzenden Pulver zerreiben ließ. Der Körper besaß basischen Charakter, denn er löste sich zum größten Teil unter Hinterlassung kohligter Massen in Salzsäure auf. Das Verhalten dieses Körpers, sowie die alleinige Abspaltung von Anilin aus dem Farbstoff führten nunmehr auf den Gedanken, daß die konzentrierte Salzsäure im Sinne des Schemas:



gewirkt habe. Hiernach mußte der entstandene Körper das bislang noch unbekannt gebliebene Phenylpyridoniumchlorid sein. Von diesem war aber a priori zu vermuten, daß es eine gewisse Analogie mit den von Kehrman¹⁾ durch systematischen Abbau von einfachen Safraninen und Apo-safraninen zuerst dargestellten Alkylphenazoniumsalzen aufweisen werde.

Die letzteren besitzen folgende allgemeine Eigenschaften:

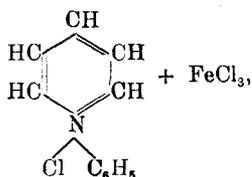
Sie sind in Wasser leicht löslich. Die Chloride bilden mit Platinchlorid, Goldchlorid, Chromsäure, Quecksilberchlorid und Ferrichlorid schwer lösliche, meist gut kristallisierende Doppelverbindungen. Besonders charakteristisch sind die Eisenchloriddoppelsalze, die nach der Formel $\text{R} \cdot \text{Cl} + \text{FeCl}_3$ zusammengesetzt sind, und sich wegen ihrer Unlöslichkeit in kaltem Alkohol und Eisessig, in Salzsäure und überschüssiger Ferrichloridlösung zur Isolierung und Reinigung der Azoniumverbindungen gut eignen.

Daraufhin wurde nun die salzsaure Lösung der erwähnten Base mit einer konzentrierten Lösung von Ferrichlorid versetzt. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt werden konnte. Die Menge des so erhaltenen Körpers war jedoch nur sehr gering. Es wurde deshalb der Spaltungsversuch mit einer neuen Menge des Farbstoffs (15 g) wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß jetzt sogleich der Rohrinhalt in eine konzentrierte Eisenchloridlösung (100 g FeCl_3 , 50 ccm H_2O) einfließen gelassen wurde. Es entstand ein dicker gelber Brei, der nach dem Absaugen und mehrmaligem Auswaschen mit kaltem Eisessig eine zitronenfarbene Masse darstellte. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurden glänzende, gelbe, sehr weiche Kristallblätter vom Schmelzpt. 158° erhalten. Der Körper ist sehr

¹⁾ Ber. 29, 2316, 2967.

leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sowie in konzentrierter Ferrichloridlösung. Er verhält sich also ganz analog wie das entsprechende Phenylphenazoniumferrichloriddoppelsalz.¹⁾ Die Analyse bestätigte die Erwartung, daß er aus dem

Ferrichloriddoppelsalz des Phenylpyridoniumchlorids,



bestand.

Eisenbestimmung.

Dieselbe wurde — in Analogie zu den Eisenbestimmungen Kehrmanns bei den Phenylphenazoniumferrichloriddoppelsalzen — in der Weise ausgeführt, daß eine gewogene Menge der bei 110° getrockneten Substanz in wenig Wasser gelöst und dann mit Ammoniumkarbonat bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion versetzt wurde. Das ausgefällte Eisenkarbonat wurde in bekannter Weise weiter behandelt.

0,2755 g Substanz gaben 0,0620 g Fe_2O_3 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NCl} + \text{FeCl}_3$:	Gefunden:	
Fe	15,80	15,76 %.

Das so erhaltene Phenylpyridoniumferrichloriddoppelsalz wurde weiterhin zu folgenden Versuchen benutzt:

Platinchlorid doppelsalz, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung des Eisenchloriddoppelsalzes wurde mit Natronlauge gerade neutralisiert, worauf zu dem Filtrat vom abgeschiedenen Eisenoxydhydrat etwas Salzsäure gegeben wurde. Auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu der so erhaltenen Lösung von Phenylpyridoniumchlorid kristallisierte nach wenigen Augenblicken

¹⁾ Ber. 29, 2316.

das Chloroplatinat in glänzenden, gelben Nadeln aus. Sie sind schwer löslich in Wasser und zersetzen sich bei 206°.

0,2216 g Substanz gaben 0,06 g Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_{10}NCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,06	27,08 %.

Goldchloridoppelsalz, $(C_5H_5N.C_6H_5)AuCl_4$.

Es wurde auf dieselbe Weise wie das Platinsalz mittelst Goldchlorid erhalten. Bildet schwachgelbe, mikroskopische Nadelchen vom Schmelzp. 182°.

I. 0,1616 g Substanz gaben 0,0642 g Au.

II. 0,2656 g Substanz gaben 0,105 g Au.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{11}H_{10}NAuCl_4$:	I.	II.
Au	39,82	39,72	39,64 %.

Chromat, $(C_5H_5N.C_6H_5)_2Cr_2O_7$.

Es fiel in orangefarbenen glänzenden Blättchen aus, als eine Lösung von Phenylpyridoniumchlorid mit Chromsäure bzw. Kaliumbichromat versetzt wurde. Schmelzp. 123°. Bläht sich beim Erhitzen enorm auf.

I. 0,1296 g Substanz gaben 0,0372 g Cr_2O_3 .

II. 0,3168 g Substanz gaben 0,0911 g Cr_2O_3 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$(C_{11}H_{10}N)_2Cr_2O_7$:	I.	II.
Cr_2O_3	28,80	28,71	28,75 %.

Im Anschluß hieran sei noch kurz das Quecksilberdoppelsalz und das ferrocyanwasserstoffsäure Salz des Phenylpyridoniums erwähnt. Ersteres bildet weiße, irisierende Blättchen, letzteres einen kristallinischen, hellgelben Niederschlag. Analysen wurden davon nicht gemacht.

Einwirkung von Brom auf den Anilinfarbstoff.

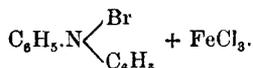
Der Versuch wurde in der Absicht unternommen, zu Bromderivaten zu gelangen. Als jedoch die Eisessiglösung des Farbstoffs mit zwei Atomen Brom versetzt wurde, machte

sich nur geringe Entfärbung der anfangs tiefroten Flüssigkeit bemerkbar. Dieselbe erreichte ihr Maximum erst, als 6 Atome Brom zugefügt worden waren. Nach kurzem Aufkochen erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei langer, weißer Nadeln, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig leicht zu reinigen waren und dann scharf bei 120° schmolzen. Durch diesen Schmelzpunkt, sowie auch durch seine übrigen Eigenschaften — Löslichkeit in Alkohol und Ather — bewies der Körper seine Identität mit Tribromanilin.

Um letzteres vollständig aus der Mutterlauge zu entfernen, wurde diese mit viel Wasser verdünnt, wobei es in weißen Flocken ausfiel. Das Filtrat davon wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine zähflüssige, etwas braun gefärbte, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Da jetzt in derselben Phenylpyridoniumbromid zu vermuten war, wurde sie mit wenig Wasser aufgenommen und in eine konzentrierte Ferrichloridlösung einfließen gelassen. Sofort schied sich ein dicker, orangefarbener Brei ab, der durch Umkristallisieren aus Eisessig leicht in glänzenden, sehr weichen, unter dem Mikroskop bernsteingelb erscheinenden Blättchen erhalten werden konnte. Sie schmelzen bei 123° und sind sehr leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Die Analyse stimmte auf das erwartete

Ferrichloriddoppelsalz des Phenylpyridoniumbromids,



Fe-Bestimmung.

0,2980 g Substanz gaben 0,0598 g Fe_2O_3 .

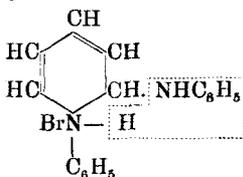
Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NBr}$, FeCl_3 :	Gefunden:
Fe 14,05	14,05 %.

Verhalten des Anilinfarbstoffs beim Erhitzen.

Etwa 10 g des Körpers wurden in einer kleinen Retorte im Ölbad längere Zeit auf 190°—200° erhitzt. Bei ca. 185°

destillierten beträchtliche Mengen einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit über, die stark nach Pyridin roch, aber der Hauptsache nach aus Anilin bestand. Das Vorhandensein der genannten Basen konnte durch einige Tropfen ätherischer Bromcyanlösung leicht nachgewiesen werden, indem der ursprüngliche Farbstoff regeneriert wurde. Der Retortenrückstand war eine tiefschwarze, pechartige Masse, aus der sich vorläufig noch kein kristallisierter Körper gewinnen ließ.

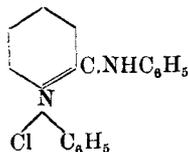
Die leichte Abspaltbarkeit von Anilin steht in gutem Einklang mit der angenommenen Konstitutionsformel:



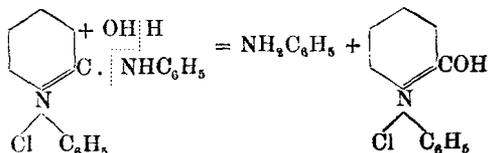
Das Pyridin dürfte von einer weiteren Zersetzung des als intermediär entstanden zu denkenden Phenylpyridoniumbromids herrühren.

Aus den im vorstehenden mitgeteilten Versuchsergebnissen ergibt sich nunmehr für die Beantwortung der Frage nach der Konstitution der Farbstoffe folgendes:

Angenommen, dieselben besäßen zwei Wasserstoffatome weniger, so daß ihnen die Struktur



zukäme, dann müßte bei der Spaltung ein α -Oxyphenylpyridoniumchlorid entstehen gemäß der Gleichung:

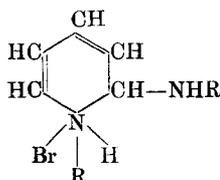


Nun geht aber aus den Analysen der erhaltenen Salze klar hervor, daß dies nicht der Fall ist; denn es würde z. B.

für das Goldchloriddoppelsalz, falls wirklich der sauerstoffhaltige Körper vorläge, die Berechnung 38,26 % Au erfordern, während die gefundenen Werte — 39,72 % und 39,64 % — gut auf den sauerstofffreien stimmen. Dasselbe gilt von den anderen analysierten Salzen. — Ein zweiter Grund, der dagegen spricht, ist die oben erwähnte leichte Abspaltbarkeit von Anilin beim bloßen Erhitzen.

Übrigens besaß a priori die Annahme, daß ein sauerstoffhaltiger Körper bei der Spaltung entstehe, schon deswegen keine sehr große Wahrscheinlichkeit, weil ein solcher Körper, in Analogie zu den Aposafranonen, hätte Farbstoffcharakter besitzen müssen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall.

Somit bleibt, nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen, vorläufig nichts weiter übrig, als anzunehmen, daß die Konstitution der Farbstoffe am besten durch die allgemeine Formel:

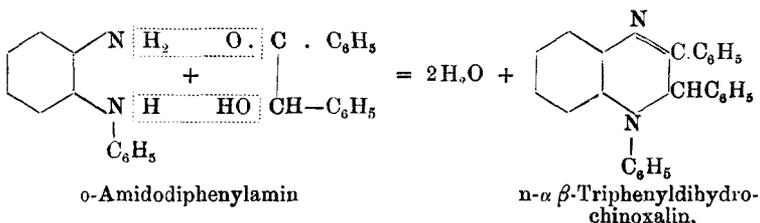


ausgedrückt wird. Daß Körper von dieser Konstitution chromophoren Charakter haben, ist übrigens nicht weiter auffallend, nachdem uns die Untersuchungen von Hinsberg und Otto Fischer¹⁾ mit gewissen Chinoxalinfarbstoffen bekannt gemacht haben, die ebenfalls als Dihydroderivate cyclischer Basen anzusprechen sind.

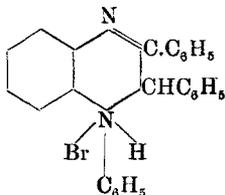
Läßt man nämlich α -Ketonalkohole auf aromatische o-Diamine bezw. deren n-Monoalkyl- oder Monoalphylderivate einwirken, so entstehen — bei Vermeidung von Oxydation durch den Luftsauerstoff, — intensiv gelb gefärbte Körper, deren Lösungen stark grün fluoreszieren.

Schmilzt man z. B. o-Amidodiphenylamin mit Benzoin zusammen, so entsteht ein derartiger Chinoxalinfarbstoff im Sinne des Schemas:

¹⁾ Ber. 24, 719.



In Gestalt des Hydrobromids würde diesem Körper die Struktur



zukommen, die eine weitgehende Analogie aufweist mit der für die Pyridinfarbstoffe aufgestellten Konstitutionsformel. —

Daß diese letztere die einzig mögliche sei, soll trotzdem noch keineswegs behauptet werden, da immerhin auch die anderen in Betracht gezogenen Strukturformeln einen gewissen, wenn auch viel geringeren Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen.

Zur völligen Aufklärung der Konstitution werden daher weitere Untersuchungen, mit denen schon begonnen worden ist, in erster Linie die Stellung der Alhylamidogruppe im Molekül des Farbstoffs einwandfrei festzulegen haben.

Trotz dieses noch nicht genügend geklärten Punktes sei es mir jedoch gestattet, bei der folgenden Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der neuen Farbstoffe, diese im Sinne der angegebenen Strukturformel bezeichnen zu dürfen, wonach sie als α-Alhylaminoderivate von Alhyldihydropyridoniumsalzen erscheinen.

Darstellung und Eigenschaften der Farbstoffe.

Die Darstellung geschieht ganz allgemein so, daß, entsprechend der oben dargelegten Bildungsgleichung, zu zwei Molekülen des Amins und einem Molekül Pyridin — an Stelle dieses können auch gewisse Derivate desselben verwendet

werden — in Gegenwart eines entsprechenden Verdünnungsmittels ein Molekül Bromcyan bzw. Chlorcyan in Form einer Lösung hinzugefügt wird. Eventuell ist dabei zu kühlen oder in gewissen Fällen etwas zu erwärmen.

Die Farbstoffe entstehen in der Regel sofort, und zwar in vorzüglicher Ausbeute und nahezu chemisch rein. Dank ihrer fast durchweg vortrefflichen Kristallisationsfähigkeit können sie leicht gereinigt werden.

Für den Fall, daß Amine zur Verwendung kommen, die saure salzbildende Gruppen — Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppen — enthalten, bedient man sich zweckmäßig der Alkalisalze. Durch Ansäuern oder Aussalzen können die Farbstoffe leicht gewonnen werden.

An Stelle der freien Amin- und Pyridinbasen lassen sich auch deren Salze verwenden. In diesem Falle wird die Reaktion durch Hinzufügen eines säurebindenden Mittels (Natronlauge, Sodalösung usw.) begünstigt bzw. überhaupt erst ausgelöst.

Von Wichtigkeit ist ferner der Umstand, daß sich die Herstellung des Halogenacyans in einfacher Weise mit seiner Weiterverarbeitung auf die Farbstoffe verbinden läßt, indem man, ohne es erst als solches zu isolieren, sogleich seine nach den Angaben von Scholl¹⁾ und Hantzsch²⁾ hergestellten wäßrigen Lösungen verwendet.

Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften der neuen Farbkörper ist zu sagen, daß sie fast durchweg schwer löslich in Wasser sind, viel leichter dagegen in warmem Alkohol und Eisessig, sowie in Pyridin.

Versetzt man die alkoholischen Lösungen mit alkoholischem Ammoniak, so schlägt die Farbe nach Gelb um, und beim nachfolgenden Versetzen mit Wasser fallen dann die entsprechenden Azoniumbasen in Form eines amorphen, hellgelben, sich rasch dunkel färbenden Niederschlags aus. Durch Behandeln desselben mit allen möglichen Säuren lassen sich die verschiedenartigsten Pyridoniumsalze leicht gewinnen. Auf diese Weise wurden die Sulfate, Nitrate, Hydrochloride, Acetate usw. von den meisten der im folgenden beschriebenen

¹⁾ Ber. 28, 1823.

²⁾ Das. 28, 2471.

Farbstoffe hergestellt, ohne daß dieselben indessen bislang einer näheren Untersuchung bzw. Analyse unterworfen werden konnten.

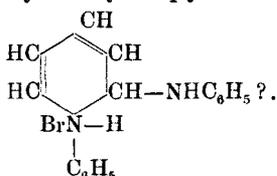
Gibt man zu den alkoholischen Lösungen der Farbstoffe Jod-Jodwasserstoffsäure, so fallen schwere, kristallinische, dunkel gefärbte Niederschläge aus, die jedenfalls aus den Perjodiden der betreffenden Pyridoniumbasen bestehen.

Zu erwähnen ist noch, daß die meisten der neuen Körper nahezu farblos von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen werden, aus der sie beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen.

Im folgenden sollen nunmehr einige spezielle Beispiele angeführt werden.

I. Farbstoff aus Anilin, Pyridin und Bromcyan.

α -Anilido-phenyl-dihydropyridoniumbromid,



20 g Anilin werden mit 8,5 g Pyridin in 100 ccm Äther gelöst. Dazu wird eine Lösung von 11,5 g Bromcyan in 50 ccm Äther unter Rühren und Wasserkühlung gegeben. Nach wenigen Augenblicken erstarrt der Kolbeninhalt zu einem scharlachroten Brei mikroskopischer Nadelchen, die sich nach dem Absaugen und Waschen mit Äther dunkler färben und schon nahezu rein sind. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkristallisieren aus Eisessig. Man erhält 34 g, während die Theorie 35,3 g erfordert; die Ausbeute beträgt sonach 96%.

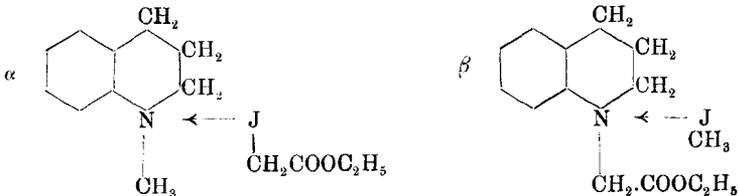
Der Körper bildet violettrote Nadeln vom Schmelzpt. 162°, die sich beim Stehen mit überschüssigem Lösungsmittel in glänzende, rubinrote, im reflektierten Licht stahlblaue Würfel umlagern.

Aus der ätherischen Mutterlauge kristallisieren allmählich noch geringe Mengen des Farbstoffs in Form blutroter, goldglänzender Nadelchen aus, die zwar ebenfalls bei 162°

schmelzen, aber ein total verschiedenes Aussehen gegenüber den zuerst erhaltenen, würfelförmigen Kristallen zeigen.

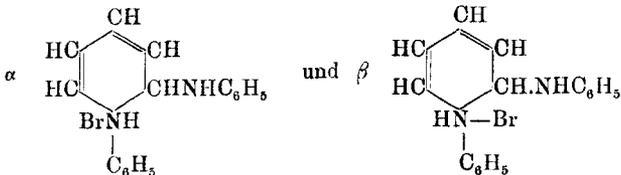
Es wäre nicht undenkbar, daß hier zwei stereoisomere Gebilde vorliegen, die sich vom fünfwertigen Stickstoff ableiten. Derartige Fälle räumlicher Isomerie sind ja schon verschiedene bekannt, und zwar vor allem durch die Untersuchungen von Wedekind. Es gelang z. B. diesem Forscher, das Benzyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid in zwei isomeren Formen zu isolieren.¹⁾ Ein weiterer solcher Isomeriefall wurde von ihm auch bei einer ringförmigen Verbindung konstatiert.

Als er nämlich einerseits N-Methyltetrahydrochinolin mit Jodessigsäureäthylester²⁾ und andererseits Tetrahydrochinolin-N-Essigsäureäthylester mit Jodmethyl kombinierte:



erhielt er zwei durch Schmelzpunkt und Kristallform sich unterscheidende isomere Tetrahydrochinolinium-N-methylacetateesterjodide.

In Analogie hierzu könnte man vermuten, daß die beiden kristallographisch verschiedenen Formen des Anilidophenyl-dihydropyridoniumbromids, schematisch dargestellt, die Formeln:



besitzen.

Ein exakter Beweis hat sich aber hierfür bislang noch nicht beibringen lassen. Es muß jedoch erwähnt werden, daß auch bei einigen anderen Farbstoffen zweierlei Kristallformen beobachtet wurden

¹⁾ Ber. **32**, 518.

²⁾ Das. **32**, 527.

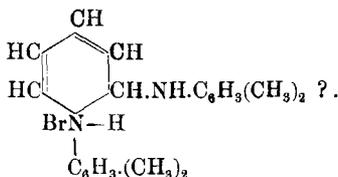
Was die übrigen Eigenschaften des Anilinfarbstoffs anbelangt, so ist er schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig.

Er färbt Seide im alkoholischen, schwach sauren Bade orangefarben an mit grüngelber Fluorescenz.

Die Analysenresultate sind bereits mitgeteilt worden.

II. Farbstoff aus m-Xylidin, Pyridin und Bromcyan:

α -2,4-Dimethylphenylamino-dimethylphenyl-
dihydropyridoniumbromid,



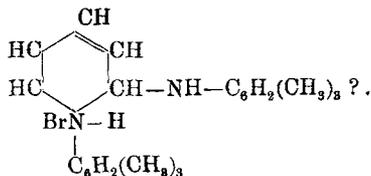
Die Darstellung erfolgt ganz analog. Bildet rote, bläulich schimmernde Nadeln vom Schmelzp. 153°. Färbt sich beim Erhitzen über 100° hell scharlachrot. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Färbt Seide orange, aber etwas rotstichiger als der vorige Körper.

0,1248 g Substanz gaben 8,15 ccm N bei 24° und 758 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Br}$:	Gefunden:
N	7,29	7,30 %.

III. Farbstoff aus ψ -Cumidin.

α -1,3,4-Trimethylphenylamino-trimethylphenyl-
dihydropyridoniumbromid,



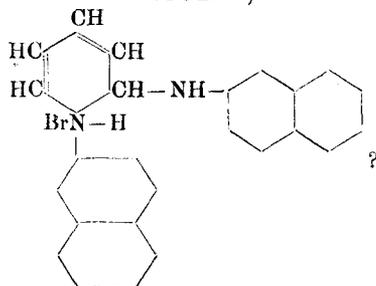
Bildet dunkelrote, nach vorherigem Erhitzen auf 100° scharlachrote Nadeln vom Schmelzp. 158°. Löslichkeitsverhältnisse analog wie bei den beschriebenen Farbstoffen. Färbt Seide im alkoholischen Bade leuchtend orange.

0,1355 g Substanz gaben 0,3296 g CO₂ und 0,0901 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₃ H ₂₀ N ₂ Br:	Gefunden:
C	66,78	66,33 %
H	7,08	7,39 „

IV. Farbstoff aus β -Naphthylamin.

α - β -Naphthylamino- β -naphthyl-dihydropyridonium-bromid,



28,6 g Naphthylamin und 7,9 g Pyridin werden in so viel verdünnter Salzsäure gelöst, daß schwach saure Reaktion vorhanden ist. Dazu gibt man eine wäßrige Lösung von 10,6 g Bromcyan.

Die klare, schwach rötliche Flüssigkeit wird dann bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion mit Natronlauge versetzt, wobei der Farbstoff sofort in amorphem Zustande ausfällt. Er ist schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig und kristallisiert aus letzterem in braunroten glänzenden, bisweilen auch in blaugrünen kurzen Prismen vom Schmelzpt. 182°. Färbt die tierische Faser im alkoholischen Bade rosenrot an mit gelbroter Fluorescenz.

Will man den Farbstoff sofort in schönen Kristallen und nahezu chemisch rein gewinnen, so verfährt man so, daß man das β -Naphthylamin in der ca. 25fachen Menge absoluten Alkohols und der äquivalenten Menge Pyridin heiß löst und dazu das nötige Bromcyan in Eisessig gelöst hinzufügt. Beim Erkalten kristallisiert dann der Körper aus der tiefroten Flüssigkeit in prachtvoll blaugrün glänzenden Nadeln aus.

0,3262 g Substanz gaben bei 19° und 755 mm 19,1 ccm N.

	Berechnet für C ₂₅ H ₂₁ N ₂ Br:	Gefunden:
N	6,54	6,69 %

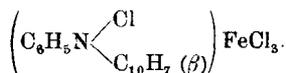
Spaltung des α - β -Naphthylamino- β -naphthyl-dihydro-pyridoniumbromids.

Nach vierstündigem Erhitzen des Farbstoffs mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160° – 170° befand sich in letzterem ein weißer Kristallbrei, der abgesaugt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde.

Durch Behandeln desselben mit Alkali und Umkristallisieren der abgeschiedenen freien Base aus heißem Wasser wurden weiße Blättchen erhalten. Sie bestanden aus β -Naphthylamin, das mit etwas Bromcyan und Pyridin leicht wieder in den ursprünglichen Körper zurückverwandelt werden konnte. —

Das Filtrat von dem salzsauren Naphthylamin wurde eingedampft. Es resultierte eine aus glänzenden Blättchen bestehende Kristallmasse. Diese wurde mit der eben ausreichenden Menge absoluten Alkohols in Lösung gebracht und dann mit einer konzentrierten Ferrichloridlösung versetzt. Es entstand ein dicker braunroter Niederschlag, der aus heißem Eisessig mehrmals umkristallisiert wurde. Hierbei resultierten glänzende, braunrote, weiche, lanzettförmige Blättchen vom Schmelzp. 130° . Sie bestanden aus dem

Ferrichloriddoppelsalz des β -Naphthylpyridoniumchlorids,



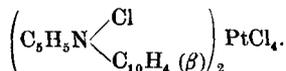
Fe-Bestimmung.

0,3365 g Substanz gaben 0,0661 g Fe_2O_3 .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NFeCl}_4$:		Gefunden:
Fe	13,87	13,75 %.

Das Eisenchloriddoppelsalz wurde weiterhin zur Gewinnung folgender Körper verwendet:

Platinchloriddoppelsalz,



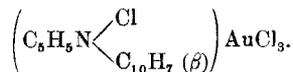
Zur Darstellung desselben wurden einige Gramm des FeCl_3 -Doppelsalzes in wenig Wasser gelöst, und Natronlauge

bis zur eben eintretenden alkalischen Reaktion zugegeben. Die vom $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit etwas Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Der alsbald ausfallende gelbe Niederschlag bildete nach dem Umkristallisieren aus Salzsäure mikroskopische, schwach gelbe Nadelchen. Schmelzp. 194° u. Z.

0,2010 g Substanz gaben 0,0472 g Pt.

	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtCl}_6$:	Gefunden:
Pt	23,76	23,48 %.

Goldchlorid doppelsalz,

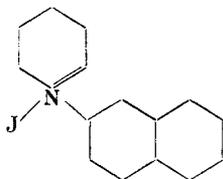


Darstellung analog der des Platindoppelsalzes mittelst HAuCl_4 . Hochgelber, kristallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt 203° .

0,2655 g Substanz gaben 0,0956 g Au.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NAuCl}_4$:	Gefunden:
Au	36,16	36,01 %.

β -Naphthylpyridoniumjodid,



Die durch Ausfällen des Eisens aus dem Ferrichlorid-doppelsalz erhaltene Lösung von β -Naphthylpyridoniumchlorid wurde durch Eindampfen konzentriert und mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung im Überschuß versetzt. Die Flüssigkeit erstarrte zu einem Brei feiner, farbloser Nadelchen, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Sie färben sich beim Aufbewahren schwach gelb. Schmelzp. 201° .

Der Körper ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

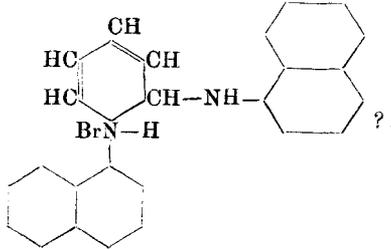
N Bestimmung.

0,3347 g Substanz gaben 12,1 ccm N bei 15° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NJ$:	Gefunden:
N	4,22	4,22 %.

V. Farbstoff aus α -Naphthylamin.

α - α -Naphthylamino- α -naphthyl-dihydropyridonium-bromid,



Darstellung analog der des Anilin- oder auch des β -Naphthylaminfarbstoffs. Der Körper bildet metallisch grün glänzende Prismen vom Schmelzp. 158°. Färbt ebenfalls rosa, jedoch mit keiner so schönen Nuance wie der β -Körper.

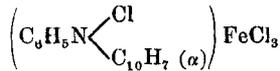
0,2021 g Substanz gaben bei 21° und 757 mm 11,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{25}H_{21}N_2Br$:	Gefunden:
N	6,54	6,62 %.

Spaltung des Farbstoffs.

Dieselbe wurde auf die schon mehrfach beschriebene Weise vorgenommen.

Es entstand einerseits α -Naphthylaminchlorhydrat, andererseits α -Naphthylpyridoniumchlorid, das in Form des Eisendoppelsalzes:



isoliert wurde. Da das letztere in Wasser äußerst leicht löslich ist, so müssen bei seiner Darstellung möglichst konzentrierte Lösungen verwendet werden. Es bildet gelbe, sehr weiche Blättchen vom Schmelzp. 119°—120°.

0,3182 g Substanz gaben 0,0636 g Fe_2O_3 .

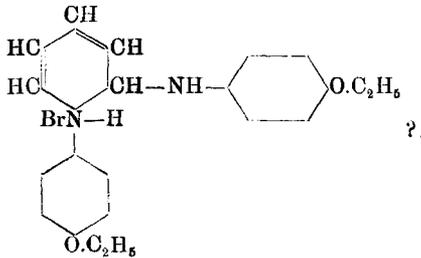
	Berechnet für $C_{18}H_{12}NFeCl_4$:	Gefunden:
Fe	13,87	13,99 %.

Das Platin- und das Goldchloriddoppelsalz wurden auf bekannte Weise als hellgelbe, kristallinische Körper gewonnen.

Das Pikrat bildet zitronengelbe feine Nadelchen, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 192°—193° schmelzen.

VI. Farbstoff aus p-Phenetidin.

α -p-Äthoxyphenylamino-p-äthoxyphenyl-dihydropyridoniumbromid,



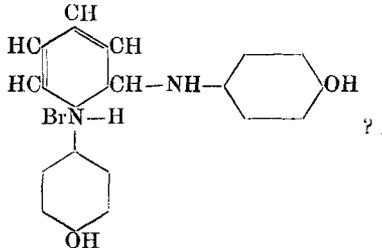
Die Darstellung geschieht wie bei dem Anilinkörper. Der Farbstoff bildet entweder lange, feine, violettschwarze Nadeln oder blauviolette Prismen vom Schmelzp. 143°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Färbt sehr schön rosa.

0,2409 g Substanz gaben bei 23° und 752 mm 15,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{25}N_2O_3Br$:	Gefunden:
N	6,73	6,99 %.

VII. Farbstoff aus p-Amidophenol.

α -p-Oxyphenylamino-p-oxyphenyldihydropyridoniumbromid,



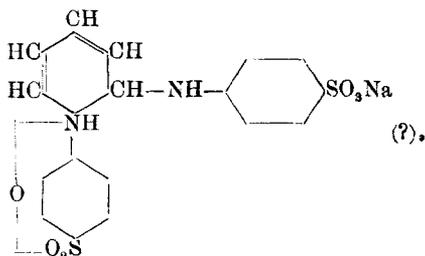
11 g p-Amidophenol, gelöst in 40 g Pyridin, werden mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von 5,3 g Bromcyan versetzt. Der bisweilen als schmierige, aber intensiv metallisch grün glänzende Masse ausfallende Farbstoff kann durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt werden. Man erhält stahlblaue oder bisweilen auch metallisch grün glänzende kurze Prismen vom Schmelzp. 181°. Der Farbstoff ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig. Entsprechend seiner Phenolnatur löst er sich in wäßrigen Alkalien mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von Essigsäure in Tiefrot umschlägt. In dem so erhaltenen Bade färbt er die tierische Faser sehr schön rosenrot an. Er besitzt auch eine beträchtliche Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser, doch hat er den großen Nachteil, durch längeres Kochen mit Wasser allmählich zersetzt zu werden, so daß die Färbungen wenig waschecht sind.

0,1701 g Substanz gaben bei 24° und 748 mm 12,1 ccm N.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₂ Br:	Gefunden:
N	7,78	7,84 %.

VIII. Farbstoff aus Sulfanilsäure.

Natriumsalz des α -p-Sulfosäurephenylamino-phenyl-dihydropyridonium-p-sulfonsäurebetaäins,



100 g Sulfanilsäure werden mit 23,5 g Natriumhydrat und 23 g Pyridin in $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst. Ferner bereitet man sich eine Lösung von 31 g BrCN in der Weise, daß man zu 47 g Brom und $\frac{1}{2}$ l Eiswasser allmählich so viel einer konzentrierten Lösung von 20 g Cyankalium zusetzt, bis gerade Entfärbung eingetreten ist. — Beim Vermischen der beiden

Lösungen tritt sofort eine tief gelbrote Färbung auf, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein dicker, aus feinen, hellroten, goldglänzenden Nadelchen bestehender Brei des Farbstoffs ab, der nach einiger Zeit abgesaugt und zur Reinigung mehrmals mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa $112 \text{ g} = \text{ca. } 90\%$. — Wie die obige Formel angibt, ist der Körper bromfrei und ein Natriumsalz. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Ferner löst es sich leicht mit tiefgelber Farbe in Alkalien, vielleicht infolge Aufspaltung des Betaïnrings. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die freie Farbstoffsäure als karmoisinroter, amorpher Niederschlag aus.

Das Natriumsalz enthält Kristallwasser. Trocknet man es nämlich bei ca. 140° , so färbt es sich tief schwarzviolett und behält diese Färbung im Exsikkator oder in gut verschlossenen Gefäßen bei. Sowie man es aber an die Luft bringt, färbt es sich binnen wenigen Augenblicken wieder hochrot, offenbar infolge Aufnahme von Kristallwasser aus der Luft.

Der Farbstoff färbt Seide im schwach sauren Bade orange an mit schwach grünlicher Fluorescenz. Doch sind die Färbungen ziemlich unbeständig gegen kochendes Wasser.

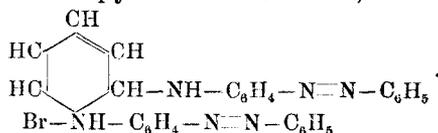
Analyse des Natriumsalzes.

- I. $0,2026 \text{ g}$ Substanz gaben $0,0326 \text{ g}$ Na_2SO_4 .
 II. $0,1764 \text{ g}$ Substanz gaben $0,0280 \text{ g}$ Na_2SO_4 .
 III. $0,2338 \text{ g}$ Substanz gaben $0,2459 \text{ g}$ BaSO_4 .

Berechnet für	Na	S
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}$:	5,36	14,89 %
Gefunden:		
I.	5,22	—
II.	5,16	—
III.	—	14,46 %.

IX. Farbstoff aus Amidoazobenzol.

α -Benzolazophenylamino-benzolazophenyldihydro-pyridonimbromid,



20 g Amidoazobenzol und 4 g Pyridin werden in 250 ccm absolutem Alkohol warm gelöst. Dazu gibt man allmählich unter Umschütteln eine Lösung von 5,3 g Bromcyan in ca. 20 ccm Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald tiefrot und scheidet dann plötzlich den Farbstoff in Gestalt eines aus mikroskopischen, blaugrünen Nadelchen bestehenden Breis aus. —

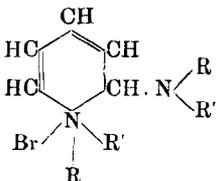
Der Körper existiert in zwei kristallographisch verschiedenen — vielleicht stereoisomeren — Modifikationen. Kocht man nämlich die blaugrünen Nadelchen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Eisessig, so lagern sie sich in bronzeglänzende Blättchen um, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht schwach gelb gefärbt erscheinen. Sie lösen sich mit tief violetter Farbe in Eisessig und Alkohol und färben in dieser Lösung Seide heliotropfarben an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°.

0,1682 g Substanz gaben 22,55 ccm N bei 14° und 756 mm.

	Berechnet für C ₂₉ H ₂₅ N ₆ Br:	Gefunden:
N	15,87	15,68 %.

Im Anschluß hieran soll noch kurz an einem Beispiel gezeigt werden, daß die Pyridin-Bromcyanreaktion auch auf sekundäre aromatische Amine anwendbar ist, obwohl die Konstitution der hierbei entstehenden Farbstoffe, sowie der Mechanismus der Umsetzung noch keiner näheren Untersuchung unterworfen wurde.

Nach Analogie der anderen Farbstoffe und auf Grund der ebenfalls beobachteten Abspaltung von Cyanamid kommt den Körpern vielleicht die Struktur

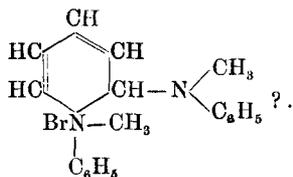


zu.

Stütze hierfür ist allerdings nur eine Stickstoffbestimmung des im folgenden beschriebenen einfachsten Vertreters dieser Gruppe.

Farbstoff aus Monomethylanilin, Pyridin und
Bromcyan.

α -Methylphenylamido-methylphenyl-dihydro-
pyridoniumbromid,



15 g Monomethylanilin und 5,6 g Pyridin werden in 50 ccm Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 7,4 g Bromcyan versetzt. Dabei fällt der Farbstoff meist zunächst in Gestalt einer zähflüssigen, prachtvoll metallisch blau und grün glänzenden Masse aus, die nach dem Abgießen der ätherischen Mutterlauge nach einiger Zeit erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Wasser ist sie leicht zu reinigen. Der Farbstoff bildet lange verfilzte rote Nadeln, die bei 139° zu einer karminroten, im reflektierten Licht stahlblauen Flüssigkeit schmelzen.

Dieser Körper ist schwer löslich in kaltem, sehr leicht dagegen in heißem Wasser — eine Eigenschaft, die auch den übrigen, analogen Körpern zukommt. Er löst sich ferner leicht in Alkohol und Eisessig, wenig in Äther. Er färbt die tierische Faser direkt sehr schön goldgelb an mit hellgrüner Fluorescenz und besitzt auch eine geringe Verwandtschaft zur Leinfaser. Leider ist er unbeständig gegen kochendes Wasser.

0,3627 g Substanz gaben bei 19° und 758 mm 23,9 ccm N.

Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Br$:		Gefunden:
N	7,86	7,57 %.

Außer den im vorstehenden beschriebenen Farbstoffen wurden mit gleicher Leichtigkeit noch eine ganze Reihe anderer erhalten, da die Reaktion auf eine große Zahl aromatischer primärer Amine und auch auf viele sekundäre anwendbar ist. — Nur dann, wenn der basische Charakter des

Amins durch saure Reste allzusehr herabgedrückt ist, erfolgt die Umsetzung schwieriger oder bleibt auch ganz aus. Letzteres ist z. B. der Fall beim Dinitranilin, beim Tribromanilin u. a.

Um einen gewissen Überblick über den Umfang der Reaktion zu geben, seien, außer den schon genannten, noch die hauptsächlichsten anderen Amine aufgeführt, mit denen ebenfalls Farbstoffe erhalten wurden, obgleich Näheres über die letzteren — bis auf die von ihnen hervorgerufenen Färbungen — noch nicht mitgeteilt werden kann.

A) Benzolderivate.

1. o-, m-, p-Toluidin	}	orange.
2. o-Xylidin		
3. o-, p-Chloranilin		
4. o-, m-, p-Nitranilin		
5. o-Anisidin,		lachsrot, gelbrote Fluorescenz.
6. o-Amidophenol,		rosenrot.
7. Anthranilsäure,		scharlachrot, gelb- grüne Fluorescenz.
8. m- und p-Amidobenzoësäure	}	rot.
9. p-Amidobenzaldehyd		
10. p-Amidosalicylsäure,		braun.
11. o-, m-, p-Phenylendiamin	}	rot.
12. m-Toluyldiamin		
13. p-Amidodimethylanilin,		violett.
14. Äthylanilin,		goldgelb.
15. Benzylanilin,		reingelb, grüne Fluorescenz.
16. Dehydrothio-p-toluidin,		rot.

B) Naphtalinderivate.

1. Naphtionsäure	}	braunrot.
2. 2, 6-Naphtylaminsulfosäure		
3. Amidonaphtol,		braun.
4. 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure,		violettrot.
5. 2, 8, 6-Amidonaphtolsulfosäure,		violett.
6. α α' -Naphtylendiamin,		violettbraun.

C) Amidoazokörper.

1. Amidoazotoluol, heliotropfarben mit
braunem Schimmer.

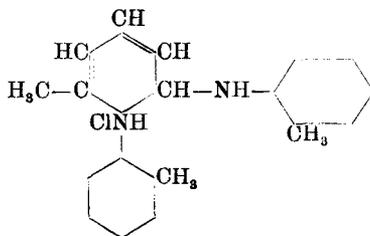
D) Benzidinderivate.

1. Benzidin, fliederfarben.
2. Tolidin, violettrot.
3. Dianisidin, blauviolett.

Zum Schluß sei noch an einem Beispiel ausgeführt, daß, wie schon angedeutet, die Reaktion auch in der Weise variiert werden kann, daß gewisse Substitutionsprodukte des Pyridins zur Verwendung gelangen, z. B. die Picoline, und daß das Bromcyan durch Chlore cyan ersetzt wird. Jodcyan setzt sich nur sehr schwierig um.

Farbstoff aus α -Picolin, Chlore cyan und o-Toluidin

α -o-Tolylamino-o-tolyldihydro- α' -methyl
pyridoniumchlorid,



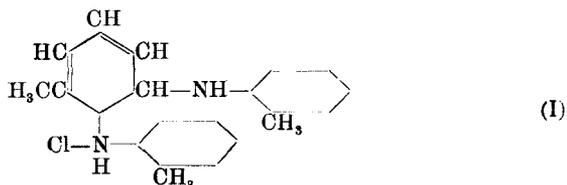
35 g Toluidin, 15,1 g α -Picolin und 200 ccm Äther werden mit einer Lösung von 10 g Chlore cyan in 25 ccm Äther versetzt.

Der Farbstoff fällt aus der tiefrot gewordenen Lösung alsbald in Gestalt einer metallisch grün glänzenden, etwas schmierigen Masse aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man daraus unter dem Mikroskop als lange, rubinrote, blau schimmernde Nadeln erscheinende Kristalle vom Schmelzpunkt 143°.

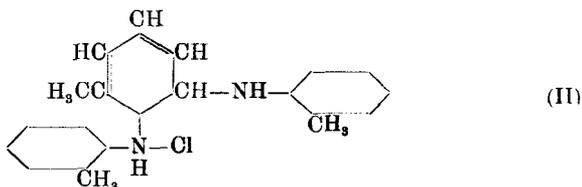
Der Körper kann noch in einer zweiten, in ihrem Aussehen von der ersten gänzlich verschiedenen Modifikation auftreten.

Kristallisiert man nämlich das Rohprodukt aus Äthyl- oder Methylalkohol um, so resultieren scharlachrote, goldglänzende, anscheinend quadratische Blättchen, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 143° liegt.

Vielleicht kommen den Körpern die beiden stereoisomeren Formeln:



und



zu.

Die in Blättchen kristallisierende Modifikation ist offenbar die labile, da sie sich schon nach kurzem Stehen mit der Mutterlauge in die roten Nadelchen umlagert. Bei ihrer Gewinnung muß man deswegen sehr schnell verfahren. — Der Farbstoff löst sich leicht in Alkohol und färbt Seide leuchtend orange an.

0,1655 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 10,5° und 747 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}N_3Cl$:		Gefunden:
N	8,60	8,86 %.

Dresden, Oktober¹⁾ 1903.

¹⁾ Die obige, sowie die in Heft 1 des Journals (S. 1 fig.) abgedruckte Abhandlung war Anfang Juli 1903 im wesentlichen abgeschlossen und als Dr. ing. Dissertation eingereicht. Besondere Gründe haben deren Veröffentlichung bis jetzt verzögert. E. v. Meyer.