

- Zaloziecki, Roman, Assist. f. techn. Chemie, Lemberg  
(durch A. Freund und B. Pawlewski);  
Maquenne, Dr., 38rue Truffaut, Paris (durch A. Verneuil  
und A. Etard);  
Kolotow, Sergey, chem. Univers.-Labor. St. Petersburg  
(durch J. Bogomoletz und F. Tiemann);  
Sartori, Dr., Marienstr. 27, Berlin (durch A. Beer und  
J. Zimmermann);  
Urban, Carl, Lindenstr. 4, Berlin S.W. (durch A. Bistrzycki  
und S. Kleemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

402. Comité international. Travaux et mémoires du bureau international  
des poids et mesures. Tome V. Paris 1886.  
450. Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Neu  
bearbeitet von A. Michaelis. In 4 Abthln. Vierte Abthlg., I. Hälfte.  
Braunschweig 1886.  
456. Polis, Alfred. Grundzüge der theoretischen Chemie. Aachen 1887.  
457. Friedländer, R. u. Sohn. Bibliotheca historico-naturalis et mathe-  
matica. Berlin 1886.  
458. Richards, Joseph W. Aluminium, its history, occurrence, properties,  
metallurgy and applications, including its alloys. Philadelphia 1887.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 1. A. W. Hofmann. Ueber das Chinolinroth.

[In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser. Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I.  
No. DCLXVIII.]

Unter obigem Namen ist schon seit einigen Jahren ein schöner  
rother Farbstoff bekannt, welcher, von Hrn. Dr. Emil Jacobsen  
entdeckt, in den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation in  
Berlin technisch gewonnen wird. Aus diesen Werkstätten stammt  
auch das Material, welches für die nachstehend beschriebenen Versuche  
zur Verwendung gekommen ist. Ich verdanke dasselbe meinem  
Freunde Hrn. Dr. Martius, welcher ebenso wie Hr. Jacobsen, der  
Entdecker des interessanten Farbstoffes, schon vor längerer Zeit den  
Wunsch ausgesprochen hat, dass ich die Zusammensetzung des Chino-  
linroths feststellen möge.

Die Entdeckung des Chinolinroths lässt sich ungezwungen auf die schöne Arbeit O. Doebner's<sup>1)</sup> über das Malachitgrün zurückführen. Das Malachitgrün entsteht durch die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink. Indem E. Jacobsen<sup>2)</sup> in dieser Reaction dem Dimethylanilin das Chinolin substituirte, erhielt er das Chinolinroth. In beiden Fällen ist es ein tertiäres aromatisches Monamin, welches mit Benzotrichlorid condensirt wird.

Die vorteilhafteste Darstellung des Chinolinroths ist Gegenstand zahlreicher Versuche gewesen, welche Hr. Dr. Georg Zierold in den oben genannten Werkstätten angestellt hat. Derselbe hat die Güte gehabt, mir die Methode mitzuthellen, bei welcher er schliesslich stehen geblieben ist, wofür ich demselben an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

*Darstellung des Chinolinroths.* 100 g Steinkohlentheerchinolin, zwischen 235 und 240° siedend, werden mit 25 g möglichst trockenem Chlorzink gemischt. In die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung lässt man alsdann 40 g Benzotrichlorid aus einem Tropftrichter langsam einfließen, indem man überdies durch rasche Vertheilung desselben in der sich alsbald stark röthenden Flüssigkeit Sorge trägt, dass die Temperatur in Folge der ziemlich heftigen Reactionswärme nicht über 120 bis 130° steige. Bei Anwendung der erwähnten Gewichtsmengen nimmt die Arbeit etwa 3 bis 4 Stunden in Anspruch. Nach Verlauf dieser Zeit übergiesst man das harzige, an den Wänden des Gefässes haftende Reactionsproduct mit einer dünnen Kalkmilch (100 g reinen Kalks auf 1 Liter Wasser), welche durch einen Wasserdampfstrahl zum Sieden erhitzt wird. Der Farbstoff ist in salzsäurehaltigem Wasser viel weniger löslich als in reinem: der zugesetzte Kalk sättigt die in der Reaction entstandene Säure, zerlegt aber auch das vorhandene Chlorzink, mit welchem der Farbstoff eine unlösliche Verbindung eingeht. Gleichzeitig werden sehr beträchtliche Mengen von Chinolin, welche nicht in Reaction getreten sind, durch den Kalk in Freiheit gesetzt, mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und wieder gewonnen. Um den Farbstoff möglichst vollständig in Lösung zu bringen, wird die Flüssigkeit längere Zeit im Sieden erhalten und dann auf ein Heisswasserfilter geworfen. Das klare carmoisinrothe Filtrat mit Salzsäure vermischt, setzt nach dem Erkalten eine nicht unerhebliche Menge kleiner rother Krystalle von mehr oder weniger reiner Farbe ab. Diese Krystalle stellen den neuen Farbstoff dar. Zur weiteren Reinigung ist es zweckmässig, denselben noch mehrmals aus siedendem Wasser durch Salzsäure auszuschneiden; aber selbst auf diese Weise ge-

<sup>1)</sup> Doebner, diese Berichte XI, 2222.

<sup>2)</sup> Jacobsen, D. P. Nr. 19306, 12. Februar 1882 und diese Berichte XV. [R] 2646.

reinigt, enthält die im Uebrigen den Eindruck der Reinheit machende Substanz immer noch Spuren von Kalk- und Zinksalzen, welche sich beim Veraschen unzweideutig zu erkennen geben. Nur durch mehrfaches Auskochen mit Salzsäure und schliessliches Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, ein Product zu erhalten, welches bei dem Verbrennen keine Asche hinterliess.

Die Umständlichkeit dieses Reinigungsverfahrens hat mich veranlasst, den reinen Farbstoff ohne Mitwirkung von Chlorzink darzustellen. Dies gelingt in der That, wie schon Jacobsen gezeigt hat, ohne besondere Schwierigkeit, indem man im Uebrigen genau so verfährt, wie oben angegeben worden ist. Nur muss man etwas länger und stärker — bis auf etwa  $150^{\circ}$  — erhitzen. Für die Darstellung grösserer Mengen Farbstoff ist dieses Verfahren indessen nicht zu empfehlen, wohl aber für die Gewinnung einer reinen Substanz für die Analyse. Für einige weiter unten anzuführende Bestimmungen ist der Farbstoff in der That ohne Mitwirkung von Chlorzink gewonnen worden.

Die Ausbeute an Chinolinroth, welche man nach dem oben beschriebenen fabrikatorischen Verfahren erhält, ist eine in hohem Grade unbefriedigende. Bei seinen zahlreichen Versuchen hat Dr. Zierold im Mittel nicht mehr als 5 Procent des in Arbeit genommenen Chinolins in Farbstoff zu verwandeln vermocht: da man indessen beiläufig 50 Procent des Chinolins wiedergewinnt, so kann man sagen, dass die Ausbeute in runder Zahl 10 Procent des in Reaction tretenden Chinolins beträgt. Mit diesen Ergebnissen stimmen Versuche, die im hiesigen Laboratorium angestellt worden sind, im grossen Ganzen überein. Die geringe Ausbeute, mehr noch vielleicht als die Unbeständigkeit des Farbstoffs, ist wohl die Ursache gewesen, dass das Chinolinroth bisher nur wenig in Aufnahme gekommen ist.

Da man bei der Darstellung des Roths eine so grosse Menge Chinolin zurückerhält, so lag es nahe, dasselbe bei neuen Darstellungen wieder zu verwenden. Bei diesen Versuchen gelangte man alsbald zu dem bemerkenswerthen Ergebnisse, dass das wiedergewonnene Chinolin, die *échappées* des Processes, noch viel weniger Farbstoff lieferte als das direct aus dem Theer erhaltene. Das bei der zweiten Farbstoffbildung ausser Reaction bleibende Chinolin endlich gab bei der Behandlung mit Benzotrichlorid kein Chinolinroth mehr.

Im Hinblick auf diese Thatsache war der Schluss gerechtfertigt, dass der rothe Farbstoff entweder von einer in dem Rohchinolin vorhandenen anderen Base abstamme, oder dass, gerade so wie bei der Fuchsinbildung, zwei homologe Basen an der Farbstoffbildung theiligt seien.

Die hier angedeutete Frage sollte bald von E. Jacobsen selbst in Gemeinschaft mit C. L. Reimer<sup>1)</sup> der Lösung näher geführt werden, indem dieselben durch ihre schönen Versuche über das Chinalingelb die Anwesenheit des von Doebner und von Miller<sup>2)</sup> aus Anilin und Acetaldehyd dargestellten Chinaldins in dem Rohchinolin nachwiesen. Diese Beobachtung hat die genannten Forscher denn auch begreiflicherweise veranlasst, alsbald einige Versuche über die Chinolinrothbildung anzustellen, über welche sie sich in folgenden Worten aussprechen: »In Nr. 5 dieser Berichte bemerkt O. Fischer<sup>3)</sup>, dass sorgfältig gereinigtes Theerchinolin den Farbstoff nicht mehr liefert. Diese Thatsache war uns schon lange bekannt, da Hr. Prof. Hofmann, welcher sich seit längerer Zeit mit der Untersuchung dieses Farbstoffes beschäftigt, uns bereits im vorigen Jahre dieselbe mittheilte. Wir haben uns alsdann ebenfalls überzeugt, dass das durch zweimalige Behandlung mit Phtalsäure oder durch Erhitzen mit überschüssigem Benzaldehyd und Zinkchlorid von Chinaldin völlig befreite Theerchinolin kein Chinolinroth mehr liefert. Andererseits giebt das reine Chinaldin mit Benzotrichlorid auch keinen Farbstoff, sondern eine farblose krystallisirende Verbindung. Da wir nun ausser Chinolin und Chinaldin keine anderen Basen in dem bei 235 bis 240° siedenden Theerchinolin nachzuweisen vermochten, so ergab sich der Schluss, dass zur Bildung des Chinolinroths die gleichzeitige Anwesenheit von Chinolin und Chinaldin erforderlich ist. In der That haben wir durch Behandlung eines Gemenges von künstlichem Chinolin und künstlichem Chinaldin mit Benzotrichlorid einen Farbstoff erhalten, der nach seinen Eigenschaften identisch mit dem aus Theerchinolin dargestellten Chinolinroth zu sein scheint.«

Die Frage nach den Componenten des Chinolinroths könnte man, angesichts dieser Ergebnisse, versucht sein, als gelöst zu betrachten. Eine gewisse Zurückhaltung in der Ausdrucksweise der genannten Forscher ist gleichwohl nicht zu verkennen. Andererseits aber tauchten auch bei Wiederholung der beschriebenen Versuche einige Zweifel auf, denn bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf eine Mischung von reinem Chinolin (nach der Methode von Skraup dargestellt und bei 238° siedend) und reinem Chinaldin (aus dem mehrfach umkrystallisirten Chromat gewonnen und den Siedepunkt 243° zeigend), wurde allerdings jedesmal ein rother Farbstoff, aber stets in äusserst minimaler Menge erhalten. Während aus dem Steinkohlentheeröl, wie oben bemerkt, im Durchschnitt 5 pCt. Farbstoff gewonnen werden, entstanden aus einer Mischung von 1 Mol. Chinolin und 1 Mol. Chinaldin,

<sup>1)</sup> Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 1086.

<sup>2)</sup> Doebner und von Miller, ebendasselbst XVI, 2465.

<sup>3)</sup> O. Fischer, ebendasselbst, XVI, 721.

unter im Uebrigen ganz gleichen Versuchsbedingungen, nicht mehr als 1—1.5, also durchschnittlich 1.25 pCt. Auch die Eigenschaften, ja selbst die Nuancen beider Farbstoffe, schienen, obschon einander sehr ähnlich, gleichwohl verschieden zu sein.

In diesem Stadium ist die Untersuchung über Jahr und Tag liegen geblieben. Erst neuerdings ist meine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande wieder zugelenkt worden, einerseits durch die höchst interessanten Mittheilungen des Herrn Prof. H. W. Vogel<sup>1)</sup>, über die Verwerthung des Chinolinroths zur Erzeugung farbenempfindlicher Platten, andererseits durch den Nachweis der Existenz eines isomeren Chinolins, welches Hoogewerff und van Dorp<sup>2)</sup> in dem Steinkohlentheerchinolin aufgefunden haben.

Sollte am Ende, diese Frage schien nicht unberechtigt, das Isochinolin bei der Bildung des Chinolinroths betheiligt sein?

Die Beantwortung dieser Frage wurde durch den glücklichen Umstand erleichtert, dass Hrn. Prof. Gabriel<sup>3)</sup> eben die schöne Synthese des Isochinolins aus Phtalsäure gelungen war, wodurch Hoogewerff und van Dorp's äusserst präzise Angaben über Eigenschaften und Constitution der isomeren Base im vollsten Umfange Bestätigung fanden. Die Verarbeitung einer Probe von Isochinolin, welche von Hrn. Stud. A. G. Manns nach Gabriel's Verfahren dargestellt worden war, hat denn auch in der That alsbald Ergebnisse geliefert, welche mich bestimmen mussten, in der angedeuteten Richtung weiter zu arbeiten. Die Reihenfolge von Reactionen, welche von der Phtalsäure zu dem Isochinolin führt, — Phtalsäure, Phtalid, Benzylcyanid-*o*-carbonsäure, Homo-*o*-phtalsäure, Homo-*o*-phtalimid, Dichlorisochinolin, Isochinolin — belehrend wie sie ist, eignet sich gleichwohl kaum zur Darstellung grösserer Mengen der Isobase. Ich war daher sehr froh, dass sich Hr. Dr. Gustav Krämer in dankenswerther Lebenswürdigkeit bereit finden liess, die Hilfsmittel des grossen Etablissements in Erkner für die Gewinnung erheblicher Mengen von Isochinolin zur Verfügung zu stellen. Das von ihm im Wesentlichen nach den Angaben der holländischen Chemiker dargestellte Isochinolin war nahezu chemisch rein; es schmolz bei 21° und siedete bei 235—236°; die von den Entdeckern angegebenen Zahlen sind 18—23° und 236—237°.

Man erkannte alsbald, dass das Isochinolin für sich mit Benzotrichlorid behandelt, ebenso wenig einen rothen Farbstoff liefert, wie

<sup>1)</sup> Vergl. H. W. Vogel, die Photographie farbiger Gegenstände in den richtigen Tonverhältnissen. Berlin 1885; und Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften 1886, 1206.

<sup>2)</sup> Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XVIII, [R.] 384, XIX, [R.] 27.

<sup>3)</sup> Gabriel, diese Berichte XIX, 1653, 2354.

das gewöhnliche. Erhitzt man aber eine Mischung von 1 Mol. Isochinolin und 1 Mol. Chinaldin in Gegenwart von Chlorzink mit Benzotrichlorid, so erfolgt starke Farbstoffbildung schon bei einer Temperatur (120°), bei welcher eine ähnliche Mischung von gewöhnlichem Chinolin mit Chinaldin kaum eine Färbung zeigt. Das Isochinolin liefert aber den Farbstoff nicht nur wesentlich leichter, sondern auch in weit grösserer Menge als das Chinolin. In Versuchen, welche theilweise in den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation, theilweise im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, betrug die Ausbeute an Farbstoff 9—12, also im Durchschnitt  $10\frac{1}{2}$  pCt. der in Arbeit genommenen Mischung von Isochinolin und Chinaldin. Das Isochinolin liefert also im Durchschnitt  $8\frac{1}{2}$  mal so viel Farbstoff, als man aus einer Mischung von Chinolin und Chinaldin, und noch immer etwas mehr als doppelt so viel, als man aus dem Rohchinolin des Steinkohlentheeröls gewinnt.

Wenn es hiernach kaum zweifelhaft erscheint, dass das Isochinolin als ein wesentlicher Bestandtheil des Chinolinroths betrachtet werden muss, so ist doch die Ausbeute auch jetzt noch eine nichts weniger als befriedigende. Indessen darf hier daran erinnert werden, dass man in der Fuchsinschmelze, welche seit mehr als zwanzig Jahren in der Technik ausgeführt wird, auch heute noch selten mehr als 30 pCt. Roth erhält. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass es angesichts der schlechten Ausbeute nicht an Versuchen gefehlt hat, das Chinolinroth auf anderem Wege zu gewinnen, doch haben dieselben bis jetzt nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Namentlich lag es nahe, den zweiten für die Erzeugung des Malachitgrüns üblichen Weg auch in diesem Falle einzuschlagen, d. h. statt des Benzotrichlorids Bittermandelöl in Anwendung zu bringen. Beim Erhitzen einer Mischung von Isochinolin, Chinaldin und Bittermandelöl in Gegenwart von Chlorzink wurde indessen nichts anderes als das bekannte Benzylidenchinolin erhalten.

*Eigenschaften.* Was die Eigenschaften des mit Hülfe des Isochinolins erzeugten Farbstoffes angeht, so stimmen dieselben mit denen des aus Rohchinolin bereiteten in jeder Beziehung überein. Derselbe ist ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit. Wie bereits bei der Beschreibung der Darstellungsweise bemerkt worden ist, wird er aus dem Kalkmilchauszug der Schmelze durch Salzsäure alsbald krystallinisch gefällt. Die Krystalle sind in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser viel leichter löslich. Eine siedend gesättigte Lösung setzt beim Erkalten ziemlich gut ausgebildete Krystalle ab. Am schönsten krystallisirt gewinnt man den Farbstoff, wenn man eine heisse, verdünnte, wässrige Lösung mit Salzsäure, bis höchstens zur beginnenden Trübung, vermischt und dann langsam erkalten lässt; auf diese Weise erhalten, krystallisirt der Farbstoff in zwar kleinen,

aber deutlichen, sehr dünnen quadratischen Blättchen, oder etwas dickeren vierseitigen Prismen. Aus Alkohol, welcher den Körper reichlich aufnimmt, scheidet er sich beim freiwilligen Verdunsten in wohlausgebildeten vierseitigen Prismen mit pyramidal zugespitzten Enden aus. Die Krystalle werden oft  $\frac{1}{2}$  cm lang und erinnern dann an die Eupitonsäure.

Ueber die Krystallform des Farbstoffes macht mir Hr. Dr. Andreas Fock folgende Mittheilung:

Isochinolinroth.

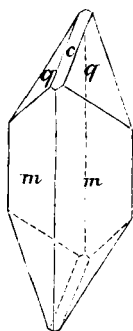
»Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.9783 : 1 : 1.3651$$

$$\beta = 54^\circ 24'$$

Beobachtete Formen:  $m = (110)$ ,  $q = (001)$  und  $c = (001)$ .

Rothbraun gefärbte Krystalle, von sehr losem Gefüge und daher leicht zerbrechlich. Die meisten Individuen gleichen der nebenstehenden Figur; häufig zeigen die Krystalle indess nur eine unvollständige Ausbildung. Die Flächen sind sämmtlich mehr oder minder gerundet und von geringem Glanz, so dass die erhaltenen Messungsergebnisse keine grosse Genauigkeit beanspruchen können. Bei einzelnen Winkeln wurden Differenzen bis zu 2 Grad beobachtet. Die Fläche  $c$  (001) tritt nur an einzelnen Krystallen auf und stets untergeordnet.



Beobachtet    Berechnet

$m : m = 110 : 1\bar{1}0 = 77^\circ \text{ —}'$	— —
$q : q = 011 : 0\bar{1}1 = 95^\circ 58'$	— —
$q : m = 011 : \bar{1}10 = 80^\circ 56'$	— —
$q : m = 011 : 110 = 39^\circ 22'$	39° 53'
$c : m = 001 : 110 = 62^\circ 32'$	62° 54'

Nähere optische Untersuchung wegen der Zerbrechlichkeit und geringen Durchsichtigkeit des Materiales nicht durchführbar.«

Im durchfallenden Lichte zeigen die Krystalle, ob aus wässriger oder alkoholischer Lösung erhalten, je nach ihrer Dicke ein mehr oder weniger tiefes Carmoisin; im reflectirten Lichte erscheinen sie rothbraun mit grünlichgelber Metallspiegelung. Die wässrige sowohl wie die alkoholische Lösung des Farbstoffes ist im durchfallenden Lichte carmoisinroth und zeigt im reflectirten Lichte eine starke gelbrothe Fluorescenz. Die Lösungen färben Wolle und Seide leuchtend rosa mit einer bestimmten Andeutung von gelber Fluorescenz. Die Farbe ist leider nicht sehr dauerhaft.

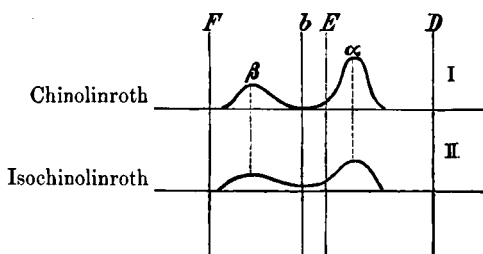
Ausser in Alkohol ist der Farbstoff auch in Eisessig und Phenol löslich; von Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol wird er nicht aufgenommen.

Der mit Hülfe von gewöhnlichem Chinolin gewonnene Farbstoff zeigt im grossen Ganzen dieselben Eigenschaften. Er besitzt aber entschieden geringere Krystallisationsfähigkeit. Der aus dem Kalkmilchauszug des Rohproducts durch Salzsäure gefällte Körper ist kaum krystallinisch zu nennen; durch Auflösen in heissem Wasser und Zusatz von etwas Salzsäure werden indessen ebenfalls Krystalle erhalten. Es sind aber stets feine Nadeln; die charakteristischen vierseitigen Tafeln und Prismen, in denen sich der aus Isochinolin gewonnene Farbstoff so leicht erhalten lässt, sind niemals beobachtet worden. Diese Modification unterscheidet sich von der vorher beschriebenen auch durch ihre Farbe, welche ein reines Roth, aber ohne jeden metallischen Reflex ist; die Lösungen sind carmoisinroth mit einem Stich in's Violette, und dieselbe violette Nuance zeigt sich auch, wenn der Farbstoff auf Wolle oder Seide fixirt wird. Gegen Lösungsmittel verhält sich die in Rede stehende Modification ähnlich wie die zuerst erwähnte; in Wasser löst sie sich indessen entschieden leichter auf.

Hr. Prof. H. W. Vogel hat die beiden Modificationen des Chinolinroths spectroscopisch untersucht, und dabei Folgendes beobachtet:

»Das Chinolinroth und das Isochinolinroth haben in alkoholischer Lösung ähnliche Absorptionsspectra.

Beide zeigen zwei dunkle verwaschene Banden in Grün und Blaugrün, deren Lage zu den Fraunhoferlinien und Intensität die Curven in beistehender Figur veranschaulichen. Die Bande  $\alpha$  ist in beiden Spectren die stärkste; das Maximum ihrer Dunkelheit liegt bei Wellenlänge 540, das Maximum der Dunkelheit von  $\beta$  bei 500, die Lage der Maxima ist in beiden Spectren identisch. Doch unterscheiden sich beide Spectren im Charakter erheblich von einander. Das Spectrum des Chinolinroths zeigt weniger verwaschene, intensivere Streifen mit deutlicher Trennung bei  $b$ , wenn die Concentration 1 : 7000 ist (Fig. I). Das Spectrum des Isochinolinroths ist dagegen weniger prägnant; die Streifen verwaschener und weniger intensiv. Beide Streifen sind bei der für I angegebenen Concentration durch einen Halbschatten verbunden (Fig. II).



Das Spectrum des Chinolinroths zeigt weniger verwaschene, intensivere Streifen mit deutlicher Trennung bei  $b$ , wenn die Concentration 1 : 7000 ist (Fig. I). Das Spectrum des Isochinolinroths ist dagegen weniger prägnant; die Streifen verwaschener und weniger intensiv. Beide Streifen sind bei der für I angegebenen Concentration durch einen Halbschatten verbunden (Fig. II).

Beide Streifen sind bei der für I angegebenen Concentration durch einen Halbschatten verbunden (Fig. II).

Analoge Differenzen im Charakter der Spectren zeigen bei sonst vielfacher Aehnlichkeit mehrere Isomere,



z. B. <i>o</i> -Diazotoluol	{	combinirt mit $\beta$ -Naphtolsulfosäure
und <i>p</i> -Diazotoluol		
ferner <i>o</i> -Diazotoluol	{	combinirt mit $\beta$ -Naphtoldisulfosäure
und <i>p</i> -Diazotoluol		

Photographisch wirkt das Isochinolinroth dem Chinolinroth sehr ähnlich, d. h. es ist ein ausgezeichnete Sensibilisator für Gelb, Gelbgrün und Gelborange.

Bromsilbergelatineplatten in Lösungen beider Farbstoffe 1:12500 gebadet, dann getrocknet zeigen, dem Sonnenspectrum exponirt, eine starke Empfindlichkeit für die Spectralregion E – D $\frac{1}{4}$ C, die bei längerer Expositionszeit sich weiter nach C hin erstreckt. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei Wellenlänge 578.

Dabei ist jedoch die durch Isochinolinroth hervorgerufene Gelbempfindlichkeit sehr merklich stärker als die durch Chinolinroth veranlasste: erstere kommt der Blauempfindlichkeit mindestens gleich, während letztere derselben nachsteht.<sup>1)</sup>

Für die folgenden Bestimmungen ist, mit einer einzigen Ausnahme, der aus Theerchinolin oder aus reinem Isochinolin gewonnene Farbstoff in Anwendung gekommen.

*Zusammensetzung des Farbstoffs.* Das Chinolinroth ist, wie man alsbald aus der Darstellungsweise erschliessen durfte, und wie überdies die reichliche Salzsäureentwicklung beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure nachweist, ein Chlorid. Die Substanz ist äusserst schwer verbrennlich. Die Verbrennung gelingt indessen mit einer Mischung von Bleichromat und etwas Kaliumbichromat, auch selbst mit Bleichromat allein. Der Farbstoff zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an und hält es mit grosser Hartnäckigkeit zurück. Für die Analysen I, II, VII und VIII ist der aus Theerchinolin ohne Zusatz von Chlorzink dargestellte Farbstoff bei 150° getrocknet worden. Für die Analysen III, IV, V und VI wurde die vacuumtrockene Substanz zuerst mehrere Stunden auf 120° und endlich noch eine Stunde auf 130 bis 140° erwärmt. Die für III und IV verwendete Substanz war das, wie oben angegeben, mehrfach mit Salzsäure ausgekochte, ausgewaschene und schliesslich aus heisser wässriger Lösung durch Salzsäure niedergeschlagene Fabrikproduct. Für V und VI war die Substanz aus Chinaldin und Isochinolin gewonnen und nach der eben beschriebenen Behandlung schliesslich noch aus Alkohol umkrystallisirt worden. Die Verbrennungen I und II wurden im Sauerstoffstrom, III, IV und V mit Bleichromat, dem Kaliumbichromat zugesetzt worden war, VI mit Bleichromat allein ausgeführt. Für die Stickstoffbestimmung ist die Methode von Dumas, für die Chlorbestimmung die Methode von Carius in Anwendung gekommen.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Sitzungsberichte der Berliner Akad. der Wissensch. 1886, 1206

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kohlenstoff .	78.22	78.07	79.04	79.20	78.89	79.05	—	—
Wasserstoff .	5.13	4.91	5.08	5.23	4.92	5.18	—	—
Stickstoff .	—	—	—	—	—	—	7.34	—
Chlor . . .	—	—	—	—	—	—	—	9.08

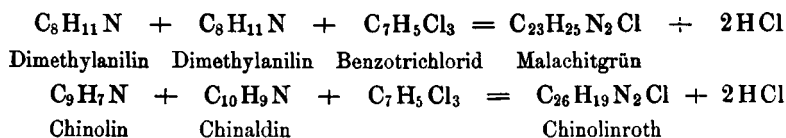
Das Mittel dieser Zahlen entspricht der Formel



wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

	Theorie		Mittel der Versuche
$\text{C}_{26}$	312	79.09	78.75
$\text{H}_{19}$	19	4.81	5.07
$\text{N}_2$	28	7.10	7.34
$\text{Cl}$	35.5	9.00	9.08
	394.5	100.00	

Es ist dies aber genau die Formel, welche man für das Chinolinroth unter der Voraussetzung erwarten durfte, dass sich bei seiner Bildung 1 Mol. Chinolin, 1 Mol. Chinaldin und 1 Mol. Benzotrichlorid unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure condensiren, dem Vorgange entsprechend, welchen man bei der Entstehung des Malachitgrüns beobachtet:



Die hier für das Chinolinroth entwickelte Formel findet in der Analyse des Platinsalzes unzweideutige Bestätigung. Versetzt man die heisse, wässerige oder alkoholische Lösung des Farbstoffs mit Platinchlorid, so fällt alsbald ein schön carminrother, kaum krystallinischer Niederschlag, welcher in Wasser, Alkohol und in Salzsäure ganz unlöslich ist. Er lässt sich, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden, mit Salzsäure kochen, und man kann daher zur Darstellung des Platinsalzes auch den noch nicht völlig aschefreien Farbstoff verwenden, da Spuren von Verunreinigungen in der Salzsäure bleiben. Die zu den folgenden Analysen verwendeten Salze, welche aus drei verschiedenen Darstellungen stammten, wurden bei 100° getrocknet.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

Theorie			Versuch				
			I	II	III	IV	V
C <sub>52</sub>	624	55.44	54.84	55.13	55.15	—	—
H <sub>38</sub>	38	3.38	3.41	3.83	3.55	—	—
N <sub>4</sub>	56	4.97	—	—	—	—	—
Pt	194.6	17.29	—	—	—	17.28	17.36
Cl <sub>6</sub>	213	18.92	—	—	—	—	—
	1125.6	100.00					

Die charakteristischen Eigenschaften der hier beschriebenen Verbindung waren Veranlassung, dass auch das Platinsalz des aus gewöhnlichem Chinolin gewonnenen Farbstoffs untersucht wurde. Man erhält es auf dieselbe Weise, wie das erstere, als einen Niederschlag von ähnlichen Eigenschaften. Es zeigt indessen statt der reinen Carmin eine violettrothe Farbe. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab einen Gehalt von 17.20 pCt. Platin, woraus erhellt, dass, wie nicht anders zu erwarten war, das Salz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie dasjenige, dessen ausführliche Untersuchung oben mitgeteilt wurde. Man darf daher wohl auch schliessen, dass der aus dem gewöhnlichen Chinolin entstehende Farbstoff dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie der von dem Isochinolin abstammende.

*Reduction des Farbstoffs.* Weitere Anhaltspunkte für die Feststellung der Zusammensetzung des Chinolinroths sind bei Versuchen, dasselbe zu reducirn, erhalten worden. Die wässrige Lösung desselben wird in der That durch Behandlung mit Zink und Salzsäure schnell entfärbt; die Lösung enthält eine Leukobase, die jedoch noch nicht näher untersucht worden ist. Anders gestaltete sich die Reaction, als man einen Ueberschuss concentrirten alkoholischen Schwefelammoniums im Einschlussrohr 8 bis 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 200° auf den Farbstoff einwirken liess. Der erkaltete Röhreninhalt bestand aus einer reichlichen Krystallmasse und einer dunkelrothen Flüssigkeit. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen, in dem sie kaum löslich sind. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde der Körper in schönen, goldglänzenden Blättchen erhalten, welche an das Chloranil erinnern. Die Ausbeute betrug etwa 15 pCt. Die Krystalle schmelzen constant bei 231°, bei stärkerem Erwärmen sublimiren sie ohne Zersetzung. Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff, leicht in Phenol. Er besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich daher in Säuren leicht auf. Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist gelbroth, beim Eindampfen derselben scheidet sich das Chlorhydrat in farblosen Nadelchen ab, welche sich auf Wasserzusatz mit gelbrother Farbe wieder auflösen. Dieses Verhalten scheint auf die Existenz zweier Reihen von Salzen

hinzuweisen, wofür auch das Misslingen der Darstellung eines einheitlichen Platinsalzes spricht.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu Werthen welche der Formel



entsprechen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	Theorie		Versuch				
			I	II	III	IV	V
C <sub>19</sub>	228	84.44	84.51	84.55	84.33	84.45	—
H <sub>14</sub>	14	5.19	5.41	5.23	5.39	5.35	—
N <sub>2</sub>	28	10.37	—	—	—	—	10.34
	270	100.00					

Behufs näheren Einblicks in die Bildungsweise der neuen Base wurde die rothe Flüssigkeit untersucht, welche von den Krystallen abgesaugt worden war. Nach dem Verdampfen des Schwefelammoniums blieb ein flüssiger Rückstand von höchst penetrantem Geruch, welcher alsbald an den des Phenylmercaptans erinnerte. Da das flüssige Phenylmercaptan nur sehr schwer zu fassen ist, so liess man die betreffende Flüssigkeit in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak an der Luft stehen, um etwa vorhandenes Mercaptan in der Form des charakteristischen krystallinischen Disulfids zu erhalten. Es entstand auch ein krystallinisches, schwefelhaltiges Product, welches aber bei 70°.5 schmolz, während das Phenylidisulfid den Schmelzpunkt 61° zeigt. Auch die für letzteres charakteristische, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auftretende violette Färbung, welche beim Erkalten in Blau übergeht, konnte mit dem entstandenen krystallinischen Producte nicht hervorgebracht werden.

Eine dem Phenylmercaptan nahe stehende Verbindung ist aber das Benzylmercaptan, dessen Bildung bei der gleichzeitigen Entstehung einer Base von der oben angegebenen Zusammensetzung aus dem Chinolinroth eigentlich noch näher lag. War das complementare Product der genannten Base in der That Benzylmercaptan, so musste der durch Oxydation an der Luft entstandene Körper Benzylidisulfid sein. Allerdings giebt Märcker<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt des von ihm zuerst dargestellten Benzylidisulfids etwas niedriger, nämlich bei 66 bis 67° an, indessen stimmte ein nach Märcker's Verfahren — Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Benzylchlorid und subsequente Oxydation des in erster Linie entstandenen Benzylmercaptans — dargestelltes Präparat nicht nur in Löslichkeit und Krystallform mit dem erhaltenen Schwefelkörper überein, sondern zeigte auch nahezu denselben Schmelzpunkt (71 bis 72°).

<sup>1)</sup> Märcker, Lieb. Ann. CXXXVI, 86 und CXL, 86.

Das Auftreten von Benzylmercaptan neben der mehrfach erwähnten Base kann hiernach wohl als erwiesen gelten, und die Umbildung des Chinolinroths lässt sich daher durch die Gleichung

$$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} + \text{HH} = \text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{C}_7\text{H}_9\text{S} + \text{HCl}$$

veranschaulichen.

Wenn die vorstehend mitgetheilten analytischen Ergebnisse, sowie die Bildung des Chinolinroths und seine Spaltung unter dem Einflusse des Schwefelammoniums die Formel der Verbindung unzweifelhaft festgestellt haben, so muss die Frage nach der Anordnung der Elemente in dem Molecul des Farbstoffs vor der Hand noch eine offene bleiben. Es sind allerdings bereits mehrfache Versuche gemacht worden, einen Anhaltspunkt für die Beantwortung dieser Frage zu gewinnen, dieselben sind jedoch noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt, was theilweise wenigstens dem Umstande zuzuschreiben ist, dass, ob schon Hr. Dr. Martius mit einer Liberalität, für die ich ihm nicht dankbar genug sein kann, eine ganz erhebliche Menge des immer noch sehr kostbaren Materials gespendet hat, gleichwohl verschiedene Reactionen bis jetzt nicht weiter verfolgt worden sind, weil sie nicht in hinreichend grossem Maassstabe ausgeführt werden konnten. Obgleich nun die definitive Feststellung der Constitution des Farbstoffs einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben muss, so soll hier doch noch einiger Ergebnisse gedacht werden, welche Streiflichter auf die Natur des Chinolinroths zu werfen scheinen.

Mit Salzsäure auf 220° erhitzt, lieferte das Chinolinroth neben basischen Producten, welche theilweise aus chinolinartigen Flüssigkeiten, theilweise aus festen Körpern bestanden, Benzaldehyd, welcher in der Form von Benzoëssäure identificirt wurde. Bei der Oxydation des Chinolinroths mittels Kaliumpermanganat oder einer Chromsäuremischung wurde ebenfalls das Auftreten von Bittermandelöl beobachtet; im ersteren Falle konnte als eines der Endproducte der Oxydation Benzoëssäure nachgewiesen werden. Aus diesen Versuchen erhellt gerade so wie aus dem Verhalten des Farbstoffs bei Behandlung mit Schwefelammonium, dass die in der Form von Benzotrichlorid eingeführte Gruppe unter den angegebenen Bedingungen wieder aufgelöst wird.

Bei der Destillation des Farbstoffs für sich oder mit Kalk wurden flüssige basische Producte erhalten, aber in so geringer Menge, — die Ausbeute betrug im besten Falle 10 pCt. — dass die Untersuchung derselben nicht lohnend erschien.

Besseren Erfolg hatte die Destillation des Farbstoffs mit Zinkstaub. Als man den Farbstoff mit der sechsfachen Gewichtsmenge Zinkstaub destillirte, ging ein dickflüssiges gelbes Oel über, welches, wenn der Versuch mit nicht mehr als 15 g der Mischung angestellt wurde, etwa 40 pCt. des angewendeten Chinolinroths betrug. Dieses

Product löste sich nahezu vollständig in Salzsäure; aus der filtrirten Lösung wurden durch Aether nur noch minimale Quantitäten eines neutralen Oeles ausgezogen. Das durch Alkali aus der salzsauren Lösung wieder ausgeschiedene basische Oel wurde über Aetzkali getrocknet und destillirt. Man erkannte alsbald, dass hier eine complexe Mischung vorlag, denn die Flüssigkeit begann bei 240° zu sieden und war selbst bei einer Temperatur, welche jenseits des Siedepunktes des Quecksilbers lag, noch nicht vollständig übergegangen. Die über 300° gesondert aufgefangene Fraction setzte nach ein bis zwei Tagen schöne Krystalle ab, welche nach Absaugen, Waschen mit wenig Alkohol und einmaligem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol den constant bleibenden Schmelzpunkt 86 bis 86.5 zeigten. Das salzsaure Salz der Base lieferte mit Platinchlorid ein schwer lösliches krystallinisches Platinsalz. Bei der Analyse der Base im Sauerstoffstrome wurden Werthe erhalten, welche zu der Formel



führten.

	Theorie		Versuch	
C <sub>17</sub>	204	87.55	87.23	87.08
H <sub>15</sub>	15	6.44	6.97	6.78
N	14	6.01	—	—
	233	100.00		

Diese Formel fand willkommene Bestätigung in der Untersuchung des Platinsalzes. Der Formel

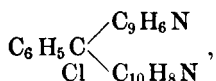


entsprechen 22.22 pCt. Platin, während 22.26 und 22.12 pCt. gefunden wurden.

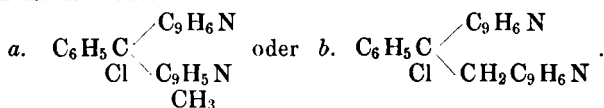
Versucht man ein Bild von der Constitution des Chinolinroths zu gewinnen, so könnte man angesichts seiner Bildungsweise versucht sein, in demselben ein Analogon des Malachitgrüns zu erblicken. Allein beide Substanzen zeigen doch sehr erhebliche Unterschiede. Zunächst werden die Salze der Malachitgrünbase durch Alkalien mit Leichtigkeit zerlegt, während das Chinolinrothchlorid aus alkalischen Flüssigkeiten unverändert auskrystallisirt. Aber auch in dem Verhalten gegen Reductionsmittel beobachtet man wesentliche Verschiedenheiten. Es ist nicht gelungen, aus dem Malachitgrün eine Base zu gewinnen, welche dem von dem Chinolinroth sich ableitenden goldglänzenden Reductionsproducte entspräche. Als man einerseits Malachitgrün, andererseits Chinolinroth mit alkoholischem Schwefelammonium in Einschlussröhren längere Zeit einer Temperatur von 200° ausgesetzt hatte, war ersteres einfach in den entsprechenden Leukokörper verwandelt, welcher durch Oxydationsmittel wieder in Grün übergang, während aus letzterem die oben beschriebene Base entstanden war, aus

welcher sich durch Sauerstoffzufuhr kein Roth mehr zurückbilden liess. Auch darf hier daran erinnert werden, dass es in keiner Weise gelungen ist (vergl. S. 9), mit Hülfe des Bittermandelöls zu dem Chinolinroth zu gelangen.

Darf man sonach wohl davon absehen, dem Chinolinroth eine dem Malachitgrün ähnliche Constitution zuzuschreiben, so ergibt sich für ersteren Körper als einfacher Ausdruck der Versuche die Formel



welche die Thatsache veranschaulicht, dass bei der Rothbildung das Benzotrichlorid 2 At. Chlor, die basischen Componenten je 1 At. Wasserstoff verloren haben. Diese Formel gestattet — wenn man vor der Hand Stellungsisomeren unberücksichtigt lässt — wesentlich zwei Deutungen, je nachdem man die Benzenylgruppe mit dem Kern oder der Methylgruppe des Chinaldins verkettet annimmt, d. h. das Chinolinroth ist entweder



Von einer dritten möglichen Formel, in welcher zwei Methenylgruppen figuriren würden, soll, da man hier erhebliche Atomverschiebungen voraussetzen müsste, zunächst Abstand genommen werden.

Für die zweite Formel liesse sich die Thatsache geltend machen, dass das Benzotrichlorid weder mit dem gewöhnlichen Chinolin, noch mit dem Isochinolin allein einen Farbstoff hervorbringt, dass vielmehr für die Farbstoffbildung die Gegenwart von Chinaldin erforderlich ist. Auch darf hier daran erinnert werden, dass mehrfache Reactionen des Chinaldins, welche in letzterer Zeit studirt worden sind — wie die Bildung des Chinaldingelbs<sup>1)</sup> und des Benzylidenchinaldins<sup>2)</sup>, ferner die Condensation des Chinaldins mit Chinaldinaldehyd<sup>3)</sup> und mit Chloral<sup>4)</sup> — die Angreifbarkeit des Wasserstoffs in der Methylgruppe des Chinaldins dargethan haben.

Im Uebrigen lassen sich die Umbildungen des Chinolinroths, soweit dieselben studirt worden sind, mit Hülfe beider Formeln gleich gut veranschaulichen.

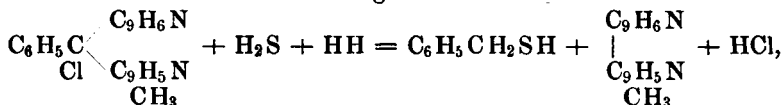
<sup>1)</sup> Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 2605.

<sup>2)</sup> Wallach und Wüsten, diese Berichte XVI, 2008. Jacobsen und Reimer, a. a. O.

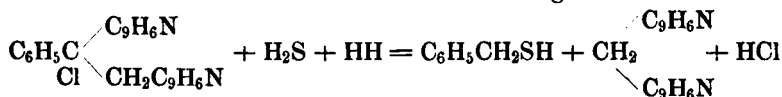
<sup>3)</sup> von Miller und Kinkelin, diese Berichte XVIII, 3238.

<sup>4)</sup> von Miller und Spady, diese Berichte XVIII, 3402, Einhorn, diese Berichte XVIII, 3465.

Was zunächst die Spaltung des Roths unter dem Einflusse des Schwefelammoniums anlangt, so würde sich dieselbe unter Annahme der Formel *a* nach der Gleichung

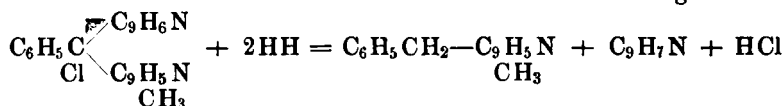


unter Annahme der Formel *b* nach der Gleichung

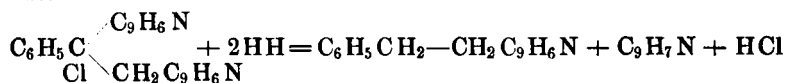


vollziehen.

In ähnlicher Weise würde, je nachdem man der einen oder der anderen Formel den Vorzug giebt, die Bildung der bei der Destillation des Roths mit Zinkstaub auftretenden Base in der Gleichung

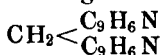


oder



ihren Ausdruck finden.

Man darf sich wohl der Hoffnung hingeben, dass eine genauere Untersuchung der beiden durch Reductionsmittel aus dem Chinolinroth entstandenen Basen, welche in Angriff genommen werden soll, nähere Aufschlüsse über die Constitution des Farbstoffs liefern werde. Bis jetzt ist in dieser Richtung wenig geschehen. Es soll indessen nicht unerwähnt bleiben, dass Versuche, die im Allgemeinen wahrscheinlichere Formel



durch eine Synthese zu stützen, fehlgeschlagen sind: Chinolin und Isochinolin mit Methylenjodid längere Zeit auf 180° erhitzt, haben die gesuchte Base nicht geliefert.

Einige Bemerkungen über fragmentarische Versuche bezüglich des Verhaltens des Farbstoffchlorids zu anderen Körpern mögen hier noch Platz finden. Die kaltgesättigte Lösung desselben wird von Natronlauge gefällt; der Niederschlag löst sich aber auf Zusatz von Wasser sofort wieder auf. Ganz ähnliche Erscheinungen werden durch Lösungen von Kochsalz und Salmiak hervorgerufen; aber auch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und selbst Oxalsäure erzeugen solche in reinem Wasser sich wieder lösende Niederschläge. In den meisten Fällen dürfte es das unveränderte Chlorid sein, welches ausgeschieden wird. Ein anderes Verhalten zeigen die Fällungen, welche



durch die Chloride schwerer Metalle — Quecksilber-, Zinn-, Cadmium- und vor Allem Zinkchlorid — erzeugt werden, insofern sie sich in einem Ueberschusse von Wasser nicht wieder lösen.

Andere Salze als das Chlorid sind bis jetzt kaum dargestellt worden. Es ist bereits oben erwähnt worden, dass das Chlorid durch concentrirte Schwefelsäure unter Salzsäure-Entwicklung zerlegt wird. Die Schwefelsäurelösung ist farblos, röthet sich aber an der Luft durch Wasseranziehung. Wird die Lösung durch Wasser gefällt, so entsteht ein flockiger rother Niederschlag, der in siedendem Wasser gelöst, auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure krystallinisch gefällt wird. Derselbe löst sich in Alkohol mit derselben gelbrothen Fluorescenz, welche dem Chlorid eigen ist. Das Sulfat ist bis jetzt nicht analysirt worden; auch die Farbbase selber, welche man durch Digestion des Chlorids mit Silberoxyd als eine im Wasser mit rother Farbe lösliche Substanz erhält, sowie die Leukobase bedürfen noch einer näheren Untersuchung.

Noch will ich hier einige Versuche anführen, welche zur Erzeugung von Homologen des Chinolinroths angestellt worden sind. Ich verdanke der Güte des Hrn. Dr. Gustav Schultz Proben von Ortho- und Paratoluchinolin, sowie von Dimethylchinaldin. Die beiden ersteren Basen lieferten, mit Chlorzink, Benzotrichlorid und Isochinolin erhitzt, keine Farbstoffe; allein auch Ersatz des Isochinolins durch Chinaldin bewirkte keine Rothbildung. Ebenso sind Versuche, aus Gemengen von Dimethylchinaldin mit Isochinolin bezw. Chinaldin Farbstoffe zu gewinnen, erfolglos geblieben.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, der trefflichen Hülfe zu gedenken, welche mir schon früher von den Herren Dr. F. Mylius und Dr. E. A. Wülfig, neuerdings aber bei dem Abschlusse der Arbeit namentlich auch von Hrn. Dr. K. Auwers geleistet worden ist. Den genannten jungen Chemikern gehört mein bester Dank für ihre selbstlose Theilnahme an den hier beschriebenen Versuchen.

---