

Plancher erhielt diese Verbindung erst durch Einwirkung von Jodmethyl unter Druck aus einem nach meinem Verfahren aus dem Methylisopropylphenylhydrazon gewonnenen Indolderivat. Die Behandlung mit Jodmethyl unter Druck lässt ja wiederum die fälschliche Annahme der Erweiterung des Indolringes zum Chinolinringe zu, welche doch bisher stets der Bildung dieser Base aus dem Indol und seinen Derivaten irrtümlich zu Grunde gelegt wurde.

K. K. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel. Prag.

### 117. C. Liebermann und G. Cybulski: Zur Kenntniss der Lignonfarbstoffe und des Cörulignons.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hat der Eine von uns schon erwähnt, dass die Lignonfarbstoffe<sup>2)</sup>, welche man ihrer Schwerlöslichkeit und ihres Farbreichthums wegen auf den ersten Blick für sehr gute Farbstoffe halten möchte, sich für farbtechnische Zwecke als viel zu unstabil erwiesen haben. Aus alkoholischer Lösung gehen sie sehr schwer auf die Faser, namentlich wird aber die Färbung und auch das Färbebad selbst, zumal wenn ihm kleine Mengen Mineralsäure oder auch Essigsäure zugesetzt werden, missfarbig und allmählich mehr und mehr entfärbt. Noch mehr leiden die durch Sulfogruppen wasserlöslich gemachten Farbstoffe der Reihe beim Färben. Wolle entfärbt nach längerem Kochen das Bad und sich selbst, und dies nicht allein durch einen Rückhalt an schwefliger Säure, da auch die schwach gechlorte oder gebromte Wolle sich nicht viel anders verhält. In alkalischen Lösungen tritt ferner ein schwacher Isonitrilgeruch auf. Bei den geringen Kenntnissen, welche man bisher von den Ursachen derartigen Veränderlichkeiten von Farbstoffen hat, schien es mir nicht ohne Interesse, eine etwas nähere Aufklärung an dem vorliegenden Beispiel anzustreben; dies ist mir unter Zurückgreifen auf das Cörulignon in diesem Falle auch gelungen.

Die Ursache der Unbeständigkeit liegt in dem Chinoncharakter des Cörulignons und dem Chinonimidcharakter der Lignonfarbstoffe. In Folge dessen wirken Säuren unter Bildung substituierter Hydrochinone entfärbend ein. Die Leukokörper der Gruppe besitzen kein sehr ausgeprägtes Bestreben, durch Autoxydation mit dem Luftsauerstoff die Farbstoffe zu regeneriren; bei den halogensubstituirten Hydrocörulignonen ist diese Oxydation selbst nicht durch Oxydationsmittel erreichbar. Die Einwirkung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3187.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 234.

der Säuren steht im geraden Verhältniss zur grösseren Löslichkeit dieser Farbstoffe; daher erscheint Cörulignon selbst so beständig. Die Veränderlichkeit im gelösten Zustande zeigt sich schon bei Darstellung der Farbstoffe. Daher die Vorschrift, die Farbstoffe möglichst schnell, nur durch momentanes Aufkochen ihrer Componenten mit Eisessig, herzustellen; lässt man die Eisessiglösung etwas länger, z. B.  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde, kräftig sieden, so erleidet man schon sehr beträchtliche Ausbeuteverluste, oder gefährdet selbst das Product ganz und gar.

Da die Umwandlungsproducte der Lignonfarbstoffe meist harzig und zur Untersuchung wenig brauchbar waren, wurden die Vorgänge zunächst am Cörulignon untersucht. Man muss hier selbstverständlich, der grösseren Beständigkeit wegen, sehr verstärkte Reactionen anwenden. Am meisten Aufschluss lieferte die Einwirkung der Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Säure. Zur Erlangung brauchbarer Verbindungen muss man auch hier ganz bestimmte Verhältnisse einhalten.

5 g Cörulignon gingen mit 75 g 99.5-procentigem Aethylalkohol, dem 15 g mit 99.5-procentigem Alkohol dargestellter alkoholischer Salzsäure vom spec. Gewicht 0.965 zugefügt waren, bei 4-stündigem Schütteln in einer im Schüttelapparat befindlichen Glasstöpselflasche vollständig umgewandelt<sup>1)</sup> in Lösung. Durch vorsichtiges Eintragen der nur noch schwach bräunlich gefärbten Lösung in Eiswasser fällt die Substanz in weissen Nadelchen. Ihr Schmelzpunkt blieb bei zweimaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Spiritus bei 129—130° constant. Die Substanz ist einheitlich und enthält namentlich kein Hydrocörulignon, da aus ihrer alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid kein Cörulignon gefällt wird. Die Substanz ist stark chlorhaltig.

0.1726 g Sbst.: 0.0602 g AgCl.

0.2020 g Sbst.: 0.0752 g AgCl.

0.1969 g Sbst.: 0.4353 g CO<sub>2</sub>, 0.1103 g H<sub>2</sub>O.

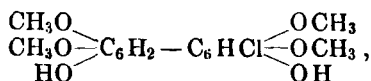
C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>ClO<sub>6</sub>. Ber. C 60.52, H 6.30, Cl 8.95.

Gef. » 60.29, » 6.22, » 8.63, 9.17.

Die gefundene Formel entspricht daher nicht der aus der Addition eines Moleküls Salzsäure zu einem Molekül Cörulignon zu erwartenden C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>6</sub>, sondern enthält anscheinend ausserdem zwei Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Der schädigende Einfluss der Salzsäure auf Cörulignon macht sich bisweilen auch bei der Darstellung von Hydrocörulignon aus Cörulignon mittels wässriger Salzsäure und Zinkstaub geltend, insofern eine beträchtliche Verminderung der Ausbeute eintreten kann, wenn man die Säure zu concentrirt anwendet, oder zu lange kocht. Man reducirt daher Cörulignon zu Hydrocörulignon am zweckmässigsten durch Kochen mit Natriumbisulfatlösung.

atome durch zwei Aethyle ersetzt. Die auch an sich nicht besonders wahrscheinliche Annahme, dass die beiden Phenolhydroxyle eines gechlorten Hydrocörlignons:



in der Operation zugleich verestert worden seien, ist nicht zulässig, da die Verbindung in kaltem verdünntem Alkali (mit gelber Farbe) löslich ist, in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat ein gelbliches Natriumsalz abscheidet und mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die zugehörige Diacetylverbindung, eine in farblosen Nadeln krystallisierende, bei 94–96° schmelzende Substanz, übergeht, die bei der Analyse ergab:

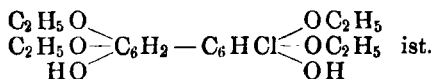
0.2085 g Sbst.: 0.0620 g AgCl.

0.1682 g Sbst.: 0.3706 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>ClO<sub>8</sub>. Ber. C 59.93, H 6.04, Cl 7.38.

Gef. » 60.09, » 6.08, » 7.36.

Es blieb daher nur die Annahme übrig, dass in der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure die Methylgruppen des Cörlignons zugleich durch Aethyle ausgetauscht worden sind und die Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ClO<sub>6</sub> ein Monochlorhydroäthylcedrret:



Zum Beweise dessen wurde Cörlignon (2 g) mit methylalkoholischer Salzsäure (40 ccm absoluter Methylalkohol mit Salzsäuregas gesättigt) und sonst wie früher behandelt. Nach 4-stündigem Schütteln und Stehen über Nacht war fast alles in Lösung gegangen. Man fällt mit viel Wasser und äthert aus, wobei die Substanz in den Aether übergeht. Beim Verdunsten des Letzteren bleibt sie harzig zurück, krystallisirt aber auf Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol. Aus wenig Methylalkohol unter Wasserzusatz wird sie in kleinen, farblosen, bei 141° schmelzenden Nadeln erhalten.

0.2052 g Sbst.: 0.0873 g AgCl.

0.1965 g Sbst.: 0.4048 g CO<sub>2</sub>, 0.0893 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>6</sub>. Ber. C 56.39, H 4.97, Cl 10.42.

Gef. » 56.19, » 5.05, » 10.52.

Die Substanz ist also aus der Addition gleicher Moleküle Salzsäure und Cörlignon entstandenes Monochlorhydrocörlignon, und auch die Constitution der vorigen Verbindung ist damit bewiesen.

Das Chlor sitzt in dieser und den übrigen halogenirten Verbindungen der Gruppe so fest, dass die Resubstitution durch Wasserstoff ohne sonstige Veränderung der Verbindung nicht gelang.

Diese halogenirten Verbindungen zeigen ferner die Eigenthümlichkeit, dass sie sich mit verdünnter Eisenchlorid- oder Chromsäure-Lösung nicht mehr in die zugehörigen Chinonformen überführen lassen. Worauf dieses sonderbare Verhalten, das früher bereits Hayduck<sup>1)</sup> in meinem Laboratorium an auf anderm Wege erhaltenem Dichlor- und Dibrom-Hydrocörolignon beobachtet hat, beruht, konnte auch diesmal nicht ermittelt werden. Der Gedanke, dass das Molekül in ihnen bereits wieder gespalten, d. h. sie Phenyl- nicht Diphenyl-Derivate seien, ist für die hier aufgeführten Monosubstitutionsproducte schon der Untheilbarkeit der Formel wegen unzulässig, wird aber auch für die Disubstitutionsproducte sowohl ihrem äussern Verhalten als nach Molekularbestimmungen hinfällig, welche Hr. Cand. Essmann auf meine Veranlassung mit Dichlordiacetylhydrocörolignon, das nach Hayduck's Verfahren dargestellt war, nach der kryoskopischen Methode in Benzol ausführte, wobei statt der berechneten Molekulargrösse 458 gefunden wurde: 447. 440. 427. 442. 448.

Möglicherweise wird sich dieses Verhalten der halogen-substituirten Verbindungen später auf Stereoisomerie zurückführen lassen. Experimentell giebt es die Möglichkeit, eine Beimischung an nicht substituirtem Cörolignon mittels Eisenchlorid- oder Chromsäure-Lösung in ihnen leicht aufzufinden.

Die Salzsäurereaction liefert meist nur Monochlorhydrocörolignone, nur einmal konnte ich auch eine kleine Menge nicht substituirtes Hydrocörolignon nachweisen.

Lässt man sehr starkes alkoholisches Eisenchlorid auf die alkoholische Lösung der Chlorverbindungen — es wurde die obige Aethylverbindung angewandt — einwirken, so entsteht auch kein cörolignon-artiger Körper, sondern eine braunrothe, chinonartige Verbindung. 2 g in Alkohol gelöstes Chlorhydroäthylcedirret wurden mit 5 g in Alkohol gelöstem Eisenchlorid versetzt, die dunkelgrüne Mischung nach 5 Minuten filtrirt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Die nun braunrothe Lösung scheidet rothe Kryställchen ab, die sich aus Benzol umkrystallisiren lassen und bei 159° schmelzen. Sie enthielten noch 0.5 pCt. Eisenoxyd. Nach Abzug desselben führte die Analyse zur Formel  $C_{18}H_{19}ClO_6$ .

0.1835 g Sbst.: 0.0730 g AgCl.

0.1363 g Sbst.: 0.2935 g  $CO_2$ , 0.0650 g  $H_2O$ .

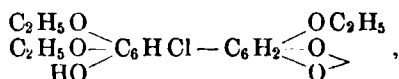
0.1126 g Sbst.: 0.2429 g  $CO_2$ , 0.0545 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{19}ClO_6$ . Ber. C 58.93, H 5.18, Cl 9.41.

Gef. » 58.84, 59.00, » 5.38, 5.35, » 9.49.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 928.

Danach könnte die Substanz wohl ein Chinon,



sein.

Aehnlich dem Verhalten der Salzsäure ist das der Bromwasserstoffsäure gegen Cörolignon. Beim Kochen mit wässrigem Bromwasserstoff geht es sehr schnell in ein Gemisch gebromter Hydrocörolignone mit Hydrocörolignon über. Auch mit methylalkoholischem Bromwasserstoff erhält man stets gleichzeitig das nicht halogenirte Reductionsproduct. Zweckmässig werden je 2 g Cörolignon mit der Mischung von 12 ccm Methylalkohol und 7 ccm wässriger Bromwasserstoffsäure (1.49 spec. Gewicht) bis zur schnell erfolgenden Lösung aufgeköcht. Gleich darauf tritt Krystallisation des bromirten Hauptproducts ein, während das Hydrocörolignon in der Mutterlauge bleibt oder mit wenig Alkohol entfernt werden kann.

Die Analysen ergaben eine Mischung gleicher Moleküle Monobrom- und Dibrom-Hydrocörolignon.

0.1958 g Sbst.: 0.1250 g AgBr.

0.1818 g Sbst.: 0.3060 g CO<sub>2</sub> und 0.0654 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>6</sub> + C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 45.23, H 3.89, Br 27.09.  
Gef. » 45.90, » 4.00, » 27.17.

In gleichem Sinne verhält sich wohl auch Eisessig dem Cörolignon gegenüber, obwohl der Beweis hierfür wegen der harzigen Beschaffenheit der entstehenden Producte hier schwieriger zu führen ist. Kocht man Cörolignon mit Eisessig, so entsteht eine schön tiefbraune Lösung. Aber es wird dabei doch immer nur eine sehr kleine Menge Cörolignon verändert. Erneuert man aber den Eisessig öfter und kocht sehr andauernd, so bekommt man schliesslich alles Cörolignon in Lösung, d. h. umgesetzt. 7 g Cörolignon erforderten hierzu ein 24-stündiges lebhaftes Sieden mit in Summa 2 L Eisessig. Dass eine Cörolignonlösung nicht vorliegt, ergibt sich daraus, dass beim Erkalten nur sehr wenig Cörolignon auskrystallisirt und dass aromatische Aminbasen mit der Lösung nur sehr wenig Lignonblau liefern. Beim Verdampfen und tagelangem Stehen der ersterwähnten Lösung an der Luft scheidet sich zwar Cörolignon aus, aber so allmählich, dass dasselbe zweifellos von in der Lösung befindlichem Hydrocörolignon herrührt, das sich an der Luft langsam oxydirt. Letzteres lässt sich auch durch Zusatz verdünnter Bichromatlösung, wenn auch nicht in sehr grosser Menge, nachweisen. Also bildet auch der Eisessig beim Kochen das Reductionsproduct einerseits und andererseits ein Oxydationsproduct, das der Lösung die tiefbraune Färbung verleiht, aber bisher in zur Analyse geeignetem Zustande noch nicht erhalten wurde.

Auf die Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Cörlignon denke ich gelegentlich künftig noch einmal zurückzukommen.

Dem Cörlignon gleichen die Lignonfarbstoffe nun sowohl den Reductionsmitteln als den Säuren gegenüber. Nur verlaufen die Reactionen bei den Lignonfarbstoffen weitaus leichter. So gehen diese meist schon in der Kälte, schneller beim Kochen mit alkoholisch-schwefliger Säure in kürzester Zeit in Leucosubstanzen über, während Cörlignon unter gleichen Bedingungen auch nach langer Zeit nur ganz spurenweise angegriffen wird. Da die Leucostufen dieser Farbstoffe gegen den Luftsauerstoff ziemlich beständig sind, so lassen sie sich in dieser Weise leicht darstellen. Meist sind sie harzig; dagegen bildet das Leucohexamethylignonblau (Derivat des  $\psi$ -Cumidins) schöne farblose Nadeln, die sich allmählich oberflächlich hellblau färben.

0.2043 g Sbst.: 0.5622 g CO<sub>2</sub>, 0.1407 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.00, H 7.03.

Gef. » 75.05, » 7.63.

Eisenchlorid- sowie vorsichtig der Lösung des Leucoproductes zugesetzte Bichromat-Lösung stellen die blaue Farbe wieder her.

Schon in der ersten Abhandlung habe ich mitgetheilt, dass die Lignonfarbstoffe sich in starker alkoholischer Salzsäure lösen, dass dies ein Mittel zu ihrer Trennung vom Cörlignon abgibt, dass man sich aber wohl hüten muss, sie lange in der alkoholisch salzsauren Lösung zu belassen, da sie sonst unter gleichzeitiger Bildung von Leucosubstanzen zersetzt werden. Dies ist nun, bis auf die ungemein gesteigerte Reactionsgeschwindigkeit, ganz das oben für das Cörlignon erörterte Verhalten. Der Process, der mit Entfärbung endet, wurde in zahlreichen Fällen qualitativ, für das Dimethylignonblau (*p*-Toluidinfarbstoff) aber etwas ausführlicher durchgeführt. Am besten verfährt man so, dass man den Farbstoff mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure kurz, bis zur hellschmutzgrünen Lösung, aufkocht, mit Wasser fällt, und das fast farblose, in den meisten Lösungsmitteln sehr leichtlösliche Product durch mehrfaches Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin reinigt. So wurde mit guter Ausbeute eine krystallinisch-flockige Substanz erhalten, die sich an der Luft schwach bläut und deren Analyse und Eigenschaften sie als Leucomonochlordimethylignonblau zu betrachten gestatten.

0.2121 g Sbst.: 0.0570 g AgCl.

0.2008 » » : 10.9 ccm N (19°, 769 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Cl 7.21, N 5.71.

Gef. » 6.65, » 6.34.

Hiernach ist das Leucoproduct durch Addition gleicher Moleküle Farbstoff und Säure entstanden. Vorsichtiger Zusatz von Eisenchlorid-Lösung oxydirt zu einem blauen Farbstoff; die Wirkung von Bichromat-

Lösung geht sehr schnell über diesen Punkt hinaus unter Zerstörung des Farbstoffes.

Das Verhalten der Lignonfarbstoffe ist nun sehr leicht verständlich. Dem Wesen nach lässt es sich auf die Chinonnatur des Cörlignons zurückführen. Dass die Empfindlichkeit der Farbstoffe eine weitaus grössere ist, beruht darauf, dass sie an Stelle zweier, sehr indifferenter Methoxyle zwei aromatische Aminreste in das Cörlignonmolekül eingefügt enthalten<sup>1)</sup>. Diese basylen Stücke erleichtern zugleich den Zutritt der schädigenden Säuren. Bedenkt man ferner, dass das Princip der Färberei es mit sich bringt, dass die Farbstoffe gelöst zur Verwendung kommen, so wird alles Uebrige klar. Die hier gewonnenen Erfahrungen dürften für die Prognose der Stabilität von Farbstoffen noch öfter in Betracht kommen.

Beiläufig seien hier noch einige Farbstoffe der Gruppe angeführt, welche vor der Erkenntniss ihrer technischen Unverwendbarkeit dargestellt und analysirt worden waren.

Dinitrodimethylignonblau aus bei 78°–80° schmelzendem *o*-Nitro-*p*-Toluidin, Cörlignon und Eisessig dargestellt. Scheidet sich sehr schwerlöslich aus.

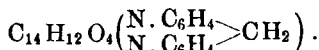
0.1722 g Subst.: 0.3937 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O.

0.1525 » : 13 ccm N (22°, 760 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 62.35, » 5.07, » 9.71.

Methylenlignonblau aus Cörlignon und Di-*p*-diamidodiphenylmethan dargestellt. Beide Amidgruppen der Base greifen gleichzeitig in das Cörlignonmolekül ein. Formel:



Die Substanz ist stark hygroskopisch und erforderte mehrtägiges Trocknen bei 130°.

0.1857 g Subst.: 0.5038 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

0.1757 » : 10.4 ccm N (25°, 757 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.97, H 5.02, N 6.39.

Gef. » 73.99, » 5.21, » 6.60.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Die dadurch erzeugte Labilität giebt sich sehr schlagend auch darin kund, dass Lignon- und Leucolignon-Blau beim Kochen mit stärkeren Alkalien Phenylisonitril abspalten, also den Anilinrest mit einem Kohlenstoffatom aus dem Cörlignonring herausreissen.