

Über Nitro- und Amidorhodamine

I
9984



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Oskar Frey, dipl. techn. Chemiker,
von Hutzenwil-Aawangen (Thurgau).

Referent: Herr Prof. Dr. M. CERESOLE
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. STAUDINGER

141



ZÜRICH □ 1915
Druck von Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Frühjahr 1913 bis Frühjahr 1915 im Privatlaboratorium von Herrn Prof. Dr. M. Cérésolle an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt.

Gerne nehme ich die Gelegenheit wahr, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. M. Cérésolle,

auf dessen Anregung hin diese Untersuchungen unternommen wurden, herzlichst zu danken für die liebenswürdige Unterstützung, deren ich mich in jeder Beziehung stets in reichstem Maße erfreuen durfte.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
Theoretischer Teil	9
A. Über den tinctoriellen Einfluß des Eintrittes einer Amido- resp. Alkylamidogruppe in ein Farbstoffmolekül	9
B. Versuche zur direkten Darstellung von Amidorhodaminen	15
I. Diaminophenol 1, 3, 4	16
II. Symmetrisches Diaethyldiaminophenol 1, 3, 5	17
III. Symmetrisches Tetraaethyldiaminophenol 1, 3, 5	17
C. Über den tinctoriellen Einfluß des Eintrittes einer Nitro- gruppe in ein Farbstoffmolekül	19
D. Darstellung von Nitrorhodaminen	20
I. Versuche zur Kondensation von Nitrodialkylmetamido- phenol mit Phtalsäureanhydrid	21
a) Nitrodialkylmetamidophenole	21
II. Kondensation von Nitrodialkylaminooxybenzoylbenzoe- säure mit Dialkylmetamidophenol	23
a) Nitrodialkylaminooxybenzoylbenzoesäuren	23
1. Mononitrokörper	24
2. Höher nitririerte Dialkylaminooxybenzoylbenzoe- säuren	24
b) Kondensation der Mononitrodimethylamidooxy- benzoylbenzoesäure mit Dimethylmetamidophenol	24
III. Direkte Nitrierung von Rhodamin	25
a) Dinitrorhodamine	25
b) Mononitrorhodamine	26
c) Tetranitrorhodamine.	26
E. Die Ester der Nitrorhodamine	26
F. Färberische Eigenschaften der Nitrorhodamine und deren Carboxylester	27
G. Die Reduktion der Nitrorhodamine	28
H. Die färberischen Eigenschaften der Amidorhodamine	29
J. Zur Konstitution der Nitrorhodamine	30
a) Konstitution des synthetisch erhaltenen Mononitrorho- damins	31
1. Versuche zur Synthese der Mononitrodiaethylamido- oxybenzoylbenzoesäure	32
2. Überführung in das Diaethylamidochinizarin	33
b) Konstitution des direkt erhaltenen Mononitrorhodamins	35
c) Dinitrorhodamin	36
d) Tetranitrorhodamin	37
K. Über Nitro- und Amidoviolamine	37
Experimenteller Teil	39
A. Nitrierung der Dialkylmetamidophenole.	39
I. Mononitrodimethylmetamidophenol	39
II. Dinitrodimethylmetamidophenol	40

	Seite
B. Nitrierung der Dialkylaminoxybenzoylbenzoesäure	41
1. Mononitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure	41
2. Mononitrodimethylaminoxybenzoylbenzoesäure	43
3. Dinitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure	43
4. Trinitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure	44
C. Synthese des Mononitrotetramethylrhodamins	45
1. Chlorhydrat	45
2. Base	46
3. Methylester des HBr-sauren Mononitrotetramethylrhod.	47
D. Direkte Nitrierung von Rhodamin	48
I. Mononitrotetramethylrhodamin	49
1. Aus Rhodaminnitrat	49
a) Chlorhydrat	49
b) Base	50
c) Methylester des HBr-sauren Mononitrotetramethyl-	
rhodamins	51
2. Mononitrotetramethylrhodamin aus Base u. Salpeter-	
säure	52
II. Mononitrotetraethylrhodamin	53
III. Dinitrotetramethylrhodamin	53
a) Base	53
b) Methylester des HBr-sauren Dinitrotetramethyl-	
rhodamins	55
IV. Dinitrotetraethylrhodamin	56
V. Tetranitrotetraethylrhodamin	57
E. Reduktion der Nitrorhodamine	58
I. Monoamidotetraethylrhodamin	58
a) Leukobase	58
b) Farbbase	60
c) Essigsäures Salz	60
II. Diamidotetraethylrhodamin	61
Base	61
III. Tetraamidotetraethylrhodamin	62
F. Versuche zur Konstitutionsbestimmung der Nitrorhodamine	62
I. Versuch zur Darstellung des 4-Nitro-3-diaethylamino-	
1-oxybenzols	62
II. 4 Nitro-3-monoethylamido-1-phenol	64
III. Versuche zur Überführung in d. Diaethylaminochinizarin	65
a) Aminodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure	65
a) Aminodiaethylaminooxyanthrachinon	67
1. Sulfat	67
2. Chlorid	68
3. Base	68
G. Darstellung des Tetranitroviolamins	69
I. Dinitro 2, 4-oxy-3'-diphenylamin	69
II. Tetranitrodiphenylrhodamin	70
III. Reduktion des Tetranitroviolamins	71
Zusammenfassung	72

Einleitung.

Vorliegende Dissertation stellt einen Teil der Arbeiten dar, die im hiesigen Laboratorium den Untersuchungen in der Reihe der Rhodaminfarbstoffe gewidmet worden sind.

Das Rhodamin wurde bekanntlich von Cérésole im Jahre 1887 in der Badischen Anilin- und Sodafabrik entdeckt. Es erweckte dank seiner hervorragenden färberischen Eigenschaften großes technisches Interesse. In der Folge wurden eine große Reihe von Patenten genommen, die teils neue Verfahren zur Darstellung des bereits bekannten Rhodamins betrafen — die Höchster Farbwerke z. B. ließen sich die Herstellung von Rhodamin aus Fluoresceinchlorid und Alkylaminen schützen —, zum andern Teil hingegen hatten sie direkt die Darstellung neuer Farbstoffe zum Gegenstand, z. B. das Bernsteinsäurerhodamin.

Von diesen letztern neuen Rhodaminderivaten vermochte indessen keines die Bedeutung des ursprünglichen Farbstoffes zu erlangen: einerseits waren die Änderungen in färberischer Hinsicht nur gering (Bernsteinsäurerhodamin), andernteils mußten mit größeren Änderungen der Nuance andere unliebsame chemische Eigenschaften in Kauf genommen werden. Das Violamin B (Diphenylrhodamin) z. B. weist eine willkommene Vertiefung der Nuance gegen Violett auf. Dessen Einführung in die Praxis als basischen Farbstoff stunden jedoch die geringe Basizität und Wasserunlöslichkeit im Wege.

Wollte man versuchen, im Gebiete der Rhodaminfarbstoffe neue und wertvolle Resultate zu erzielen, mußte es angesichts des Tatsachenmaterials als wünschenswert erscheinen, im Farbstoffmolekül einen tieferen Eingriff vorzunehmen, der im Stande sein würde, die chemischen und damit zusammenhängend die färberischen Eigenschaften in erheblichem Maße zu ändern. Besonders wirksam mußte dieser Eingriff im Pyronkomplex erscheinen, wird doch letzterer als eigentliches Farbenzentrum angesehen.

Da im Speziellen eine Vertiefung der Farbe gegen Blau angestrebt wurde, schien es von Interesse zu sein, in das Rhodaminmolekül, genauer in dessen Pyronkomplex, eine oder mehrere Amino- resp. Alkylaminogruppen einzuführen, gehören doch letztere zu den stärksten bathochromen Gruppen.

Im Folgenden soll berichtet werden über Versuche, die in dieser Hinsicht unternommen wurden.

Wenngleich die gestellte Aufgabe nicht in völlig befriedigender Weise gelöst werden konnte, so wurden doch Resultate erzielt, welche die Hauptfrage: Färberisches Verhalten dieser neuen Farbstoffe zu beantworten erlaubten.

Theoretischer Teil.

A. Über den tinctoriellen Einfluß des Eintrittes einer Amido-, resp. Alkylamidogruppe in ein Farbstoffmolekül.

Hierüber liegen viele Beobachtungen vor entsprechend der großen Zahl von Farbstoffen, die Amidgruppen enthalten. Dieser letzteren große Bedeutung muß schon früh erkannt worden sein, spielt sie doch eine hervorragende Rolle bei den Triphenylmethanfarben, dieser ersten wissenschaftlich untersuchten Farbstoffklasse. So hat es denn nicht an Versuchen gefehlt, für deren Einfluß bestimmte Gesetzmäßigkeiten aufzustellen.¹⁾

Interessant ist hier vor allem die Arbeit von Krüß, insofern als er hierbei das Gesetz aufstellt, daß durch den Eintritt einer Amidogruppe in eine Verbindung die Absorption nach dem violetten Ende des Spektrums verschoben werde, die Amidogruppe also hypsochrom wirke. Dieses Resultat mochte wohl einerseits dem geringen Umfange seiner Untersuchungsreihe überhaupt, andernteils aber dem Umstande zuzuschreiben sein, daß viele Beispiele, die gegen sein Gesetz sprechen, dazumal noch nicht bekannt waren, z. B. Aminoanthrachinone.

¹⁾ Krüß, Ber. 16, 2051; Ber. 18, 1426; Ber. 22, 2065; Ztschr. f. physik. Ch. 2, 312. Bernthsen, Ann. 230, 73. Grebe, Ztschr. f. physik. Ch. 10, 673. Schütze, Ztschr. f. physik. Ch. 9, 109.

Bei unserer heutigen Kenntnis einer ungleich größeren Zahl von Farbstoffen dürfte sich die Ansicht über diesen Punkt wesentlich geändert haben. Grebe²⁾ und Schütze³⁾ konstatieren, daß bei Azofarbstoffen die eintretende Amidogruppe bathochrom wirkt und Georgievics⁴⁾ schreibt allgemein:

„Alkylaminogruppen verändern ebenfalls die Nuance eines Farbstoffes gegen Blau zu, viel stärker als die nicht substituierte Amidogruppe. Die Alkylaminogruppe verschiebt die Nuance noch mehr gegen Blau zu, wie die Alkylaminogruppe.“

Indessen dürfte es doch schwieriger sein, ein streng gültiges Gesetz aufzustellen in Anbetracht des Umstandes, daß die Wirkung der Amidogruppe keine konstante, vielmehr von der Art des zu substituierenden Körpers und vom genaueren Orte der Substitution in einem und demselben Moleküle abhängig ist.

Die Verhältnisse mögen am besten an einigen Beispielen beleuchtet werden:

p-Monoamidotriphenylcarbinolsalz ist orange.

p-Diamidotriphenylcarbinolsalz (einsäurig) ist violett (Döbners Violett).

p-Triamidotriphenylcarbinolsalz (einsäurig) ist rot (Fuchsin).

Durch den Eintritt einer Amidogruppe ins Monoamidoprodukt wird die Farbe vertieft von orange nach violett. Die Einführung einer weiteren Gruppe hingegen bewirkt eine Verschiebung von Violett gegen Rot, welche Erscheinung als Farberhöhung angesprochen wird im Sinne der Farbenskala⁵⁾:

²⁾ Ztschr. f. physik. Ch. 10, 694.

³⁾ Ztschr. f. physik. Ch. 9, 122.

⁴⁾ Georgievics u. Grandmougin, Lehrbuch der Farbenchemie, p. 8 (1913).

⁵⁾ Schütze, Ztschr. f. physik. Ch. 9, 111.

Absorbtion in	so	Farbe der Lösung
violett		grünlichgelb
indigo		gelb
blau		orange
blaugrün		rot
grün		purpur
grünlichgelb		violett
gelb		indigo
orange		blau
rot		blaugrün
purpur		grün

Vertiefung

↓

Erhöhung

↑

Das analoge Verhalten zeigen die entsprechenden methylierten Derivate:

Tetramethyl-p-diaminotriphenylcarbinolsalz (einsäurig) grün (Malachitgrün).

Hexamethyl-p-triaminotriphenylcarbinolsalz (einsäurig) violett (Kristallviolett).

Demselben hypsochromen Einfluß wird auch die Tatsache zuzuschreiben sein, daß der Diamidoindigo die Faser nur in violettstichig braunen Tönen anzufärben vermag.⁶⁾ Ebenso weisen α - und β -Amidoalizarin gegenüber dem Alizarin deutliche Farberhöhung auf.

Die Abhängigkeit des Einflusses der Amidogruppe vom Orte der Substitution sei an folgendem Beispiele gezeigt:

Tetramethyl-p-diamidotriphenylcarbinolsalz: grün.

p-Amidotetramethyl-p-diamidotriphenylcarbinolsalz: rotviolett.

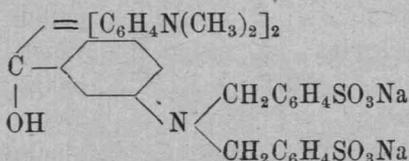
m-Amidotetramethyl-p-diamidotriphenylcarbinolsalz: grün.

o-Amidotetramethyl-p-diamidotriphenylcarbinolsalz: rotbraun.⁷⁾

⁶⁾ D. R. P. 221 531.

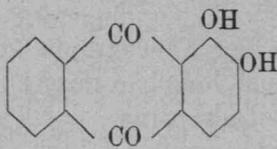
⁷⁾ O. Fischer, Ber. 15, 683; Formánek beschreibt ihn als grünen Farbstoff (Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe, p. 108/1908).

Die hypsochrome Wirkung der p-ständigen Amidogruppe kommt sehr schön im vorerwähnten technischen Farbstoff Kristallviolett, die Indifferenz der Amidogruppe in meta im Echtgrün zum Ausdruck:

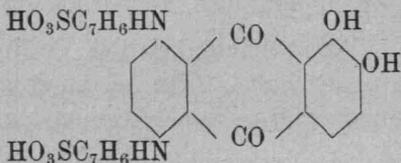


Sie bewirkt gegenüber dem gewöhnlichen Säuregrün (Sulfosäure des Malachitgrüns) lediglich eine Verbesserung der Licht- und Alkaliechtheit.

Die oben angeführten Fälle zeigen, daß auch die Angaben von Georgievics nicht unbeschränkt zutreffen; indessen haben sie ihre Richtigkeit sehr oft erwiesen und die Einführung von Amino resp. substituierten Aminogruppen in Farbstoffmoleküle hat vielfach zu wertvollen Resultaten geführt, besonders in der Anthrachinonreihe, sowohl bei den Beizenfarben



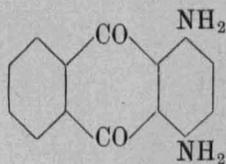
Alizarin (rot)



Alizarinviridin (grün)

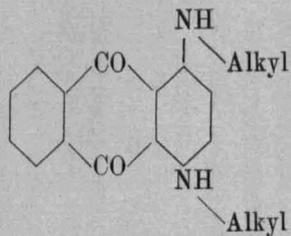
als auch bei den sauren Farbstoffen, für welche Georgievics sogar folgende Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Typus eines Farbstoffes und seiner Nuance feststellen konnte⁸⁾:

⁸⁾ Georgievics, Farbenchemie, p. 285/290.



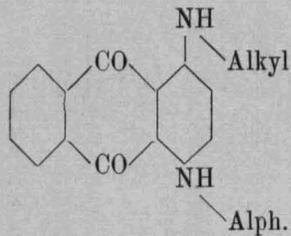
violett

I



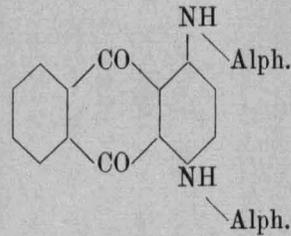
blau

II



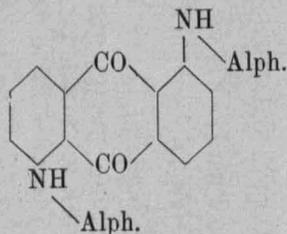
grünstichig blau

III



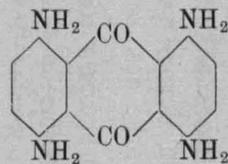
grün

IV



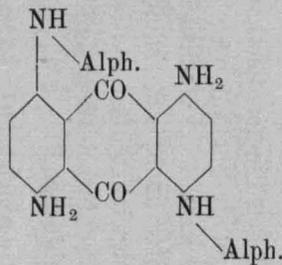
violett

V



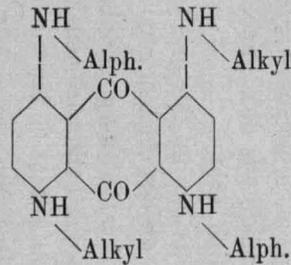
blau

VI



blaugrün

VII



grün

VIII

Daß auch hier der Ort der Substitution eine große Rolle spielt, möge aus dem Farbenunterschied zwischen IV und V ersichtlich sein.

Von den in tinctorieller Hinsicht wichtigen Veränderungen an der Aminogruppe seien die folgenden erwähnt:

Alkylierung und besonders Alphylierung verstärken den bathochromen Einfluß, wie oben gezeigt wurde. Dasselbe gilt auch für die Benzylidenierung.

Acetylierung und Benzoylierung.

Bei den Triphenylmethanfarbstoffen hebt sie den Einfluß der Amidogruppe auf, welcher Umstand u. a. direkt benützt werden kann zum Nachweis nicht vollständig methylierter Farbstoffe im Kristallviolett des Handels.⁹⁾

Umgekehrt aber werden in der Anthrachinonreihe direkt Küpenfarbstoffe erzielt durch Benzoylierung von Aminoanthrachinonen.¹⁰⁾

Überführung in quaternären Stickstoff.

Sie wirkt wie Acetylierung. Durch Methylieren von violetterem Hexamethyltriaminotriphenylcarbinolsalz zum entsprechenden Monojodmethylat resultiert das sogen. Jodgrün von der Farbe des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols.

Salzbildung am Stickstoff.

Die tinctorielle Wirkung der Amidogruppe kann ebenso aufgehoben werden¹¹⁾:

2säuriges Salz vom Fuchsin: violett.

2säuriges Salz vom Kristallviolett: grün.

Umwandlung in die Chinolingruppe.

In der Triphenylmethanreihe hebt sie den Einfluß der Amidogruppe auf.¹²⁾ Im Gegensatz dazu wird das β -Amino-

⁹⁾ Nölting, Ber. 46, 952.

¹⁰⁾ D. R. P. 225 232; 213 473.

¹¹⁾ Georgievics, Farbenchemie, p. 182.

¹²⁾ Nölting, Ber. 22, 2582.

alizarin durch Chinolinisierung in das Alizarinblau verwandelt.

Als Resultat der obigen Ausführungen möge kurz erwähnt sein: Der Einfluß einer Amidogruppe ist mit Sicherheit nicht vorauszusehen. Was den speziellen Fall der Rhodamine anbetrifft, war die bathochrome Wirkung immerhin mit großer Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, geben doch die nahe verwandten Nitrofluoresceine ebenfalls tiefer gefärbte Reduktionsprodukte.¹³⁾

In Bezug auf die Fluorescenz, dieser für die Rhodaminreihe so wichtigen Eigenschaft, mußte mit der Möglichkeit einer Schwächung derselben gerechnet werden, falls die neue Aminogruppe in Orthostellung zu der bereits vorhandenen Dialkylamidogruppe eintreten würde.¹⁴⁾

Die folgenden Untersuchungen haben die völlige Richtigkeit dieser Vermutungen erwiesen.

B. Versuche zur direkten Darstellung von Amidorhodaminen.

Über die Amidorhodamine liegen in der Literatur keine Angaben vor, es wäre denn eine kurze Bemerkung von Eglin¹⁵⁾ über vergebliche Versuche zum Ersatz des Brom in bromierten Rhodaminen durch die Amino- resp. Dialkylaminogruppe.

In Analogie zur Darstellung des Rhodamins aus Dialkylmetamidophenol und Phtalsäureanhydrid mußte man theoretisch zu Amidorhodaminen gelangen durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Diaminophenolen. Dem

¹³⁾ Baeyer, Ann. 183, 35.

¹⁴⁾ Formánek, p. 88.

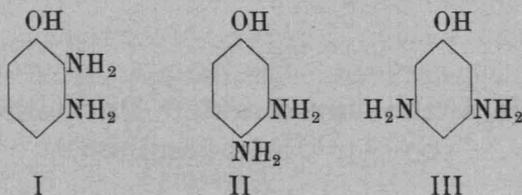
¹⁵⁾ Diss. 1913.

Studium dieser letzteren Körperklasse galten in der Folge die ersten Versuche.

Die Diaminophenole.

Sie sind in der Literatur als leicht zersetzliche Körper beschrieben. Ihre Anwendungsmöglichkeit zur Rhodaminbildung war deshalb zum Vorneherein in Frage gestellt, erfordert die Schmelze doch im allgemeinen Temperaturen von 150°—200°. Dieselbe Unbeständigkeit ließ es auch als notwendig erscheinen, die Amidogruppen durch Alkylierung vor Oxydation und der Kondensation mit der Carboxylgruppe zu schützen.

Von allen möglichen Diaminophenolen eignen sich für den vorliegenden Zweck nur diejenigen, die einem der folgenden Typen angehören, d. h. zur Hydroxyl m-ständige Amidogruppe und zu dieser letzteren freie Parastelle.



Bekannt sind Verbindungen vom Typus II und III.

I. Diaminophenol 1, 3, 4.

Dieses wird hergestellt durch Reduktion von 3-Nitro-4-aminophenol mit Zinn und Salzsäure und wegen der Zersetzlichkeit der Base in Form des HCl-sauren Salzes gewonnen durch Eindampfen der entzinneten Lösung im H₂S-Strom.¹⁶⁾ Dieses Salz wurde der Alkylierung nach den verschiedensten Methoden unterworfen. Leider gelang es mir nicht, hierdurch eine Base zu isolieren, die sich hätte zu einem Farbstoff verschmelzen lassen. Entweder hatte sich

¹⁶⁾ Hähle, J. pr. Chem. 151, 43.

der Körper bei der Alkylierung zersetzt oder aber diese letztere war nicht vollständig und die Reaktionsprodukte gaben keine gefärbten Schmelzen.

II. Symmetrisches Diaethyldiaminophenol 1, 3, 5.

Pollak¹⁷⁾ beschreibt dessen Darstellung durch Einwirkung von wässriger Aethylaminlösung auf Phloroglucin, bei 120° unter Luftabschluß, wobei sich der gewünschte Körper in schönen Kristallen abscheidet. Dieselben wurden rasch getrocknet und verschmolzen: mit dem leicht reagierenden asymmetrischen Phtalylchlorid¹⁸⁾ und ebenso mit Phtalsäureanhydrid entstanden nur farbschwache gelborange Schmelzen.

III. Symmetrisches Tetraaethyldiaminophenol 1, 3, 5.

Dessen Darstellung wurde angestrebt durch analoges Arbeiten wie beim Diaethylderivat, jedoch durch Anwendung einer wässrigen Diaethylaminlösung. Es schied sich ein gelbes Öl aus, das in das HCl-Salz übergeführt und zur Entfernung von überschüssigem Phloroglucin ausgeäthert wurde. Dann wurde die Base wieder ausgefällt mit Soda, in Äther aufgenommen und dieser verdunstet. Es hinterblieb eine honigartige, an der Luft oxydierbare Masse, die ebenso unter verschiedenen Bedingungen verschmolzen wurde mit demselben Resultat wie die Diaethylverbindung.

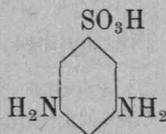
Nach diesen fruchtlosen Bemühungen, für die Rhodaminschmelze brauchbare Diaminophenole herzustellen, wurde versucht, auf demselben Weg zu diesen Körpern zu gelangen, der zu den Diaethylmetamidophenolen führt.

Dialkylmetanilsäure liefert bei der Kalischmelze Dialkylmetamidophenol. Analog sollte die Kalischmelze mit Tetraalkyldiaminobenzolsulfosäure Tetraalkyldiaminophenol ergeben.

¹⁷⁾ Monatshefte f. Chemie, XIV, 403.

¹⁸⁾ Ott, Ann. 392, 273.

Eine Tetraalkyldiaminobenzolsulfosäure ist nicht bekannt, wohl aber eine Diaminobenzolsulfosäure von der Formel



hergestellt durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindung,¹⁹⁾ die ihrerseits erhalten wird durch Sulfonierung von m-Dinitrobenzol oder durch weitere Nitrierung von m-Nitrobenzolsulfosäure.²⁰⁾ Die Alkylierung der Diaminobenzolsulfosäure wurde durchgeführt durch Erhitzen des Natronsalzes in wässriger Lösung mit Aethyljodid unter sukzessiver Neutralisation des gebildeten Jodwasserstoffes mit Soda.

Das Reaktionsprodukt wurde hierauf mit Kali verschmolzen: Bei einer Temperatur von ca. 200° trat lebhaftes Diaethylaminentwicklung ein. Bei der Aufarbeitung der Schmelze war kein SO₂-Geruch wahrzunehmen; auch ließ sich aus der sodaalkalischen Lösung mit Äther kein Phenol ausziehen, so daß Schmelzversuche bei tieferer Temperatur zum Vornherein aussichtslos erschienen.

Da alle diese Versuche zur direkten Darstellung amidierter Rhodamine negative Resultate zeitigten, schien es angezeigt, die Aminogruppe erst im fertigen Farbstoffmolekül zu bilden.

Als Versuchsmaterialien hiezu konnten etwa die Oxyrhodamine²¹⁾ oder Oxyfluoresceinchlorid in Betracht kommen,

¹⁹⁾ Sachse, Ann. 188, 148. — Sachse gibt irrtümlich die Konstitution 1, 2, 3 an. (Jackson u. Earle, Centralbl. 1903, I. 963.)

²⁰⁾ Limpricht, B. 9, 554. — Die Angaben von Wichelhaus (Sulfurieren und Alkalischemelze, p. 89) über die Bildung von m-Amidometanitrobenzolsulfosäure aus m-Dinitrobenzol und Sulfit konnte insofern nicht bestätigt werden, als es nicht gelang, aus seinem Körper die Metanilsäure zu erhalten durch Eliminierung der Amido- und nachfolgende Reduktion der Nitrogruppe.

²¹⁾ Diss. Schetelig, 1915.

die auf ihr Verhalten gegenüber Ammoniak resp. Dialkylaminen zu prüfen wären. Infolge der eventuell eintretenden Komplikationen (Iminbildung z. B.) schien es jedoch vorteilhafter zum gewünschten Ziele zu gelangen durch Reduktion der entsprechenden Nitrorhodamine.

C. Über den tinctoriellen Einfluß des Eintrittes einer Nitrogruppe in ein Farbstoffmolekül.

Krüß²²⁾ unternahm wohl als erster spektroskopische Messungen an den Nitroderivaten verschiedener Farbstoffe, aus denen er glaubte den Satz ableiten zu können, daß durch den Eintritt der Nitrogruppe die Absorption gegen das violette Ende des Spektrums verschoben werde. Diese Annahme wurde unterstützt durch Untersuchungen von Schütze²³⁾ über gewisse Nitroazokörper. Indessen besitzt die aufgestellte Regel keine absolute Gültigkeit: Die Nitrogruppe kann vielmehr auch farbvertiefend wirken. Erwähnt sei hier das Wollviolett aus 2,4-Dinitrodiazobenzol und Diäthylmetanilsäure. Der entsprechende nicht nitrierte Azofarbstoff ist orange. Ebenso erhält man aus p-Nitrodiazobenzol und Salizylsäure tiefere Nuancen (orange) wie durch Anwendung von Diazobenzol (grünlichgelb).

Daß auch hier wie bei der Amidogruppe der Einfluß abhängig ist vom genauen Ort der Substitution, sei am Nitromalachitgrün gezeigt:

²²⁾ Ztschr. f. physik. Ch. 2, 331.

²³⁾ Ztschr. f. physik. Ch. 9, 115. — Schütze beobachtete zwar eine Farbvertiefung zwischen den Ausfärbungen von Anilin-azo- β -naphtylaminsulfosäure Br (braungelb) und p-Nitranilin-azo- β -naphtylaminsulfosäure Br (orseillerot). Er neigte jedoch zur Ansicht, daß diese bathochrome Wirkung eine spezifische Erscheinung bei der Faserfärbung sei, im Gegensatz zu der hypsochromen Wirkung im gelösten Zustande.

								Tetramethyldiaminotriphenylcarbinolsalz : grün.
								p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylcarbinolsalz : grün.
m-	„	„	„	„	„	„	„	: grün.
o-	„	„	„	„	„	„	„	: blau. ²⁴⁾

Bei den Fluoresceinen äußert sich die Wirkung der Nitrogruppe folgendermaßen²⁵⁾:

Wässrige Lösung der Alkalisalze:

Fluorescein; gelb.

Tetranitrofluorescein: gelb.

Dibromfluorescein: hellgelbrot

Dibromdinitrofluorescein: rot.

Aus den obigen Ausführungen möge ersehen werden, daß wir beim heutigen Stand der Frage zwischen Farbe und Konstitution die Wirkung einer Nitrogruppe ebenso wenig wie diejenige einer Amidogruppe mit Bestimmtheit voraussagen können.

In Bezug auf die Fluorescenz möge erwähnt sein, daß diese durch Einführung der Nitrogruppe in vielen Fällen geschwächt oder gar aufgehoben wird.²⁶⁾

D. Darstellung von Nitrorhodaminen.

Über diese Verbindungen ist in der Literatur nur sehr wenig bekannt. Ihr Studium bildet in der Folge einen Hauptteil der vorliegenden Arbeit.

Erwähnt mögen einige Patente in diesem Gebiete sein:
D. R. P. 245 231:

Verfahren zur Darstellung beizenziehender Nitrorhodole durch Nitrierung von Rhodolen oder durch Kondensation

²⁴⁾ O. Fischer, B. 15, 682.

²⁵⁾ R. Meyer, Ztschr. f. physik. Ch. 24, 481.

¹⁶⁾ Formánek (Untersuchung ord. Farbstoffe), p. 88.

von Dialkylaminooxybenzoylbenzoesäuren mit z. B. Nitroresorcin.

D. R. P. 21 727:

Darstellung von Nitrorhodaminen aus β -Nitrofluoresceinchlorid und primären oder sekundären Aminen.

D. R. P. 75 071.

Herstellung eines Nitroderivates durch Kondensation von Tetraalkylrhodamin mit Chlordinitrobenzol.²⁷⁾

In Analogie zur Bildungsweise des Rhodamins schienen verschiedene Wege zur Darstellung von Nitrorhodaminen offen zu stehen:

I. Kondensation von Nitrodialkylmetamidophenolen mit Phtalsäureanhydrid.

II. Kondensation von Nitrodialkylaminooxybenzoylbenzoesäuren mit Dialkylmetamidophenolen.

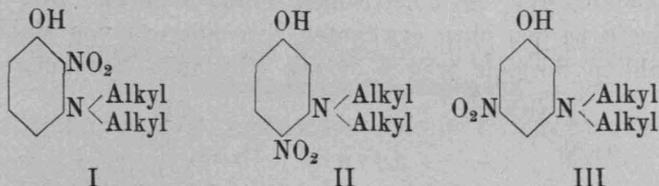
III. Direkte Nitrierung von Rhodamin.

1. Versuche zur Kondensation von Nitrodialkylmetamidophenol mit Phtalsäureanhydrid.

a) Nitrodialkylmetamidophenole.

Alkylierte Nitrometamidophenole sind bisher nicht beschrieben, wohl aber die entsprechenden Verbindungen mit einer freien resp. acetylierten Aminogruppe.

Für den vorliegenden Zweck konnten nur folgende Derivate in Betracht kommen:

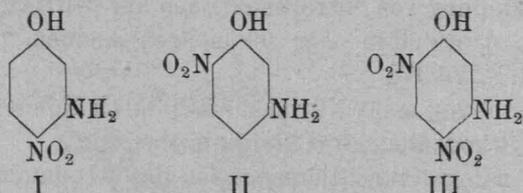


Meldola-Reverdin und Widmer²⁸⁾ haben gezeigt, daß durch direkte Nitrierung von Diacetylmetamidophenol

²⁷⁾ Ähnlich lauten D. R. P. 76 504; 79 673; 88 075.

²⁸⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 925. B. 46, 4066; 47, 2216.

nur zwei Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzt werden können; sie erhielten demgemäß drei verschiedene Nitrokörper folgender Konstitution:

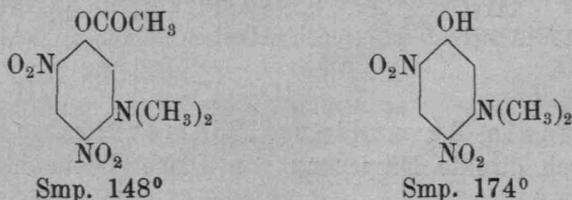


Von diesen entspricht der I. dem theoretisch brauchbaren obigen Typus II.

Es lag nun nahe, zu prüfen, ob durch Nitrieren von Acetyldialkylmetamidophenol Produkte erhalten würden, die einer der ersten drei Formeln entsprechen, d. h. allgemeiner, die sich mit Phtalsäureanhydrid oder dem unsymmetrischen Phtalylchlorid verschmelzen ließen.

Nitrierung von Acetyldimethylmetamidophenol.

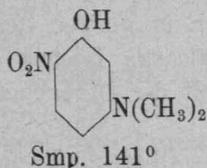
Durch Eintragen des Acetylproduktes²⁹⁾ unter Kühlung in HNO₃ 1,4 resultiert sogleich ein Dinitrokörper, Smp. 148°, der nach dem Entacetylieren bei 174° schmilzt. Der Körper reagiert weder mit Phtalsäureanhydrid noch mit dem reaktionsfähigeren asymmetrischen Phtalylchlorid. Die aus Analogie zu den oben erwähnten Nitrokörpern von Meldola gewählten Formeln tragen diesem Umstande Rechnung:



²⁹⁾ Meyenburg, Ber. 29, 508.

Nitriert man hingegen das Acetylderivat in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge HNO_3 , so entsteht ein Mononitrokörper vom Smp. 141° .

Die Tatsache, daß auch dieser Körper mit den genannten Reagentien keine Spur Farbstoff liefert, führt zu der Annahme, daß ihm folgende Konstitution zukomme:



Die Vermutung, daß die absolute Unfähigkeit der dargestellten Nitrodialkylmetamidophenole, sich zu Rhodaminfarbstoffen verschmelzen zu lassen, dem Umstande zuzuschreiben sei, daß die Nitrogruppe in para zur Amidogruppe eintrete, ließ es wünschenswert erscheinen, die Nitrogruppe in ein Dialkylmetamidophenol einzuführen, in welchem eben diese Parastelle schon besetzt ist. Dies letztere trifft nun in günstiger Weise zu bei der Dialkylaminooxybenzoylbenzoesäure,³⁰⁾ die bekanntlich zur Darstellung von Rhodaminen verwendet werden kann.³¹⁾

Analog mußte die Nitrodialkylaminooxybenzoylbenzoesäure mit Dialkylmetamidophenol ein Mononitrorhodamin ergeben.

II. Kondensation von Nitrodialkylaminooxybenzoesäure mit Dialkylmetamidophenol.

a) Nitrodialkylaminooxybenzoylbenzoesäuren.

Diese sind bisher in der Literatur nicht bekannt; hingegen sind Fälle von Nitrierung der Benzoylbenzoesäure

³⁰⁾ Eglin, Diss. 1913.

³¹⁾ D. R. P. 16 962.

und einiger ihrer Substitutionsprodukte beschrieben.³²⁾ Diese letzteren Nitroprodukte haben deshalb Interesse erlangt, weil sich die entsprechenden Aminokörper zu Aminoanthrachinonen kondensieren lassen, die ihrerseits durch Benzoylierung in Küpenfarbstoffe übergeführt werden können.³³⁾

1. Mononitrokörper.

Dieser bildet sich in glatter Reaktion, wenn man die konzentrierte schwefelsaure Lösung der Dialkylamidooxybenzoylbenzoesäure mit der berechneten Menge HNO_3 versetzt.

Wendet man einen Überschuß von HNO_3 an, so entsteht in der Kälte ebenfalls der Mononitrokörper; bei der Nitrierung in Salpetersäure allein tritt sehr leicht Verharzung ein, die die Kristallisation erschwert.

2. Höher nitrierte Dialkylaminooxybenzoylbenzoesäuren.

Die Darstellung dieser Produkte ist ungleich schwieriger, da eine große Menge von Salpetersäure angewandt und die Temperatur gesteigert werden muß, wodurch weitgehende Oxydation eintritt. Indessen war es doch möglich, eine Dinitro- und Trinitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure, wenn auch in schlechter Ausbeute, zu erhalten.

b) Kondensation der Mononitrodimethylamidooxybenzoylbenzoesäure mit Dimethylmetamidophenol zum entsprechenden Mononitrotetramethylrhodamin.

Die Nitrodialkylaminoxybenzoylbenzoesäuren sind im Vergleich zu den nicht nitrierten Produkten weniger reaktionsfähig. Sie bilden im Gegensatz zu diesen letzteren beim Erhitzen für sich keine Rhodamine; auch gibt die für die weitere Kondensation der Dialkylaminoxybenzoylbenzoe-

³²⁾ Haller u. Guyot, Bull. Soc. Chim. Paris, 25, 511. — D. R. P. 148 110; 205 036.

³³⁾ D. R. P. 225 232; 213 473.

säure zu Rhodamin angewandte Methode des Erhitzens mit Dialkylmetamidophenol in starker schwefelsaurer Lösung³⁴⁾ bei den Nitrodialkylamidooxybenzoylbenzoesäuren keine günstigen Resultate. Es erweist sich vielmehr als zweckmäßig, bei diesen die weitere Kondensation analog wie bei der Bildung vieler Triphenylmethanfarbstoffe aus Michler'schem Keton mit Phosphoroxchlorid (intermediäre Bildung eines Ketochlorides) vorzunehmen.³⁵⁾

Im Speziellen erwies es sich als überflüssig, die einzelnen Komponenten in Lösung zu bringen; hingegen wurde, um die Reaktion zu mäßigen, und bessere Durchmischung herbeizuführen, das Phosphoroxchlorid mit Toluol verdünnt.

Wenngleich diese Arbeitsmethode ein einwandfreies Produkt lieferte, so ließ sie doch infolge der geringen Ausbeute (Max. 35 % der Theorie) sehr zu wünschen übrig, so daß es angezeigt erschien, zu versuchen, auf einfacherem Wege zu den Nitrokörpern zu gelangen: Durch direkte Nitrierung von Rhodamin.

III. Direkte Nitrierung von Rhodamin.

Hierüber finden sich in der Literatur keine Angaben.

Es lag nahe, die Arbeitsmethode, die sich bei der Dialkylamidooxybenzoylbenzoesäure so gut bewährte, auch auf das Rhodamin selber anzuwenden. Es hat sich hiebei als günstig erwiesen, die Schwefelsäure von 66° Bé durch Schwefelsäuremonohydrat zu ersetzen und die Operation bei tieferer Temperatur vorzunehmen. Je nach der Variation der Zugabe von Salpetersäure lassen sich verschiedene einheitliche Nitrokörper darstellen:

a) Dinitrorhodamine.

Diese bilden sich in glatter Reaktion beim Versetzen einer 10 % igen Lösung von Rhodaminbase in Schwefel-

³⁴⁾ D. R. P. 16 962.

³⁵⁾ D. R. P. 27 789.

säuremonohydrat mit 2 Molekülen Salpetersäure 1,52 bei 0° — 5° .

b) Mononitrorhodamine.

Wendet man hingegen nur ein Molekül HNO_3 an, so bildet sich nur zum kleinsten Teil das Mononitroderivat. Ein großer Teil bleibt unverändert, der andere Anteil wird in Dinitrorhodamin verwandelt. Die Darstellung des Mononitrokörpers gelingt jedoch in ordentlichen Ausbeuten (bis 50 % der Theorie), wenn man entwässertes Rhodaminnitrat unter Kühlung in Schwefelsäuremonohydrat einträgt. Der geringe lokale Überschuß von HNO_3 , wie er beim Eintropfen der Nitriermischsäure in die Lösung selbst bei guter Durchmischung entsteht, begünstigt demnach die Bildung des Dinitrokörpers.

c) Tetranitrorhodamine.

Die Nitrierung verläuft hier nicht so einheitlich wie beim Mono- und Dinitrokörper. Wendet man 4 Moleküle Salpetersäure an, so tritt teilweise Verharzung (Oxydation) ein; zum Teil entstehen weniger nitrierte Produkte.

Die Isolierung des Tetranitrokörpers gelingt durch fraktioniertes Ausziehen der Rohbase mit einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge Alkohol, wobei die Verunreinigungen zuerst weggelöst werden (Ausbeute ca. 20 % der Theorie).

E. Die Ester der Nitrorhodamine (Nitroanisoline).

Da die Nitrogruppe den basischen Charakter in starkem Maße beeinträchtigt, wurde versucht, diese unerwünschte Wirkung durch Veresterung der Carboxylgruppe zu kompensieren, sind doch allgemein die Anisoline stärker basisch wie die entsprechenden Rhodamine. Überdies durfte man

durch diese Operation eine gewisse Vertiefung der Nuance erwarten.

Durch Erhitzen der Nitrorhodamine in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren wurden keine günstigen Resultate erzielt, jedoch gelang die Darstellung der gewünschten Anisoline beim Erhitzen der Nitrofarbbasen mit einer alkoholischen Lösung von Alkylbromid unter Druck in guten Ausbeuten.

Die saure Wirkung der Nitrogruppe konnte indessen nur teilweise aufgehoben werden.

F. Färberische Eigenschaften der Nitrorhodamine und deren Carboxylester.

Die Rhodamine verdanken ihre färberischen Eigenschaften dem basischen Charakter der Alkylaminogruppen; denn diese ermöglichen die Salzbildung, d. h. den Übergang in eine chinoide, gefärbte, wasserlösliche Form. Wird der basische Charakter geschwächt oder aufgehoben, so wird auch die Salzbildung erschwert oder verunmöglicht, und dadurch verliert das Molekül teilweise oder vollständig die Fähigkeit, die tierische Faser anzufärben.

Da die Nitrogruppe stark sauer wirkt, ließ sich durch ihre Einführung eine Verminderung des Färbevermögens voraussehen.

Die Mononitrorhodamine und deren Carboxylester werden durch heißes Wasser hydrolytisch gespalten; die Nitroanisoline in etwas geringerem Grade wie die entsprechenden Nitrorhodamine. Die Hydrolyse kann durch Zusatz einer geringen Menge Säure zurückgedrängt werden; die so erhaltenen Farbbäder werden jedoch durch die tierische Faser nicht in so weitgehendem Maße erschöpft, wie diejenigen der nicht nitrierten Rhodamine. Beim direkt

erhaltenen Nitrorhodamin und dessen Ester ist die Hydrolyse viel ausgeprägter wie beim entsprechenden aus Nitrodialkylaminoxybenzoylbenzoesäure synthetisierten. Die Ausfärbung ist in Übereinstimmung damit auch etwas magerer.³⁶⁾ Dieser Übelstand tritt noch in vermehrtem Maße hervor bei den direkt erhaltenen Dinitrorhodaminen, die nur in Form ihrer Carboxylester Salze zu bilden vermögen, und auch diese dissoziieren sehr leicht. Als Farbstoffe sind sie ebenso zu wenig ausgiebig. Die Tetranitrorhodamine sind überhaupt nicht mehr basisch.

Vergleichende Ausfärbungen haben bezüglich der Nuancen folgendes ergeben: Die Mononitrorhodamine färben die Faser etwas blautichiger an wie die nicht nitrierten Derivate. Die Nitrogruppe wirkt also hier bathochrom.

Durch die Veresterung der Carboxylgruppe wird die Nuance noch etwas mehr gegen Blau vertieft. Beim Anisolin des Dinitrorhodamins konnte indessen eine vertiefende Wirkung gegenüber dem Mononitroderivat nicht deutlich konstatiert werden.

In Bezug auf die Fluorescenz sei erwähnt, daß, wie vorausgesehen war, diese durch die Nitrogruppe sehr beeinträchtigt wird.

Die Lichtechtheit wurde durch mehrwöchiges Ausstellen an die Sonne geprüft. Es hat sich dabei gezeigt, daß der Eintritt der Nitrogruppe die Lichtechtheit in ungünstigem Sinne beeinflusst. Die Nitroanisoline erwiesen sich als etwas beständiger wie die Nitrorhodamine.

G. Die Reduktion der Nitrorhodamine.

Sämtliche Nitrorhodamine zeigen bei der Reduktion dasselbe Verhalten: vorübergehende Farbvertiefung und weiter-

³⁶⁾ Die Ausfärbungen wurden fast ausschließlich auf Seide vorgenommen.

hin vollständige Entfärbung gemäß den beiden Reduktionsstufen: Amidorhodamin und Leukoamidorhodamin.

Die gewöhnlichen Reduktionsmethoden führen sehr leicht zum farblosen Leukokörper; doch mußte es erwünscht sein, die Reaktion nur bis zum Amidocarinol durchzuführen, erschien doch eine Wiederoxydation der Leukobase im Hinblick auf die freie Amidogruppe als nicht unbedenklich. Es ist denn auch möglich, die Reduktion in diesem Sinne zu leiten durch Anwendung von Schwefelammon oder der berechneten Menge Zinn in Eisessiglösung.

Trotz den größten Bemühungen ist es aber nicht gelungen, die Amidorhodamine in analysenreiner Form zu erhalten; ebenso führten unzählige Versuche, Derivate herzustellen durch Alkylierung, Acetylierung, Benzoylierung, Bildung von Doppelsalzen etc., nicht zum gewünschten Ziele infolge der leichten Zersetzlichkeit und des Fehlens jeglichen Kristallisationsvermögens dieser Verbindungen. Immerhin konnten die für die vorliegenden Untersuchungen wesentlichen Eigenschaften dieser Körperklasse genügend studiert werden.

H. Die färberischen Eigenschaften der Amidorhodamine.

In den Amidorhodaminen kommt der bathochrome Einfluß der Amidogruppe sehr deutlich zur Geltung. Die Farbvertiefung ist direkt abhängig von der Anzahl der eintretenden Gruppen, wie folgende Zusammenstellung zeigt ⁵⁷⁾:

Rhodamin:	rot.
Monoamidorhodamin:	rotviolett.
Diamidorhodamin:	violett
Tetraamidorhodamin:	blau (violettstichig).

⁵⁷⁾ Farbe in essigsaurer Lösung.

Zwischen den Reduktionsprodukten der synthetischen und der direkt erhaltenen Nitrorhodamine konnte ein Unterschied in der Farbe nicht konstatiert werden.

Die Amidorhodamine ziehen in der Farbe ihrer wässrig-essigsäuren Lösungen auf die tierische Faser auf. Der stark basische Einfluß der Amidogruppe macht sich hier in ungünstiger Weise geltend, insofern als die Diamido- und Tetraamidorhodamine selbst aus der wässrigen Lösung ihrer Acetate nur sehr unvollkommen auf die tierische Faser aufziehen.

Die Amidorhodamine sind ferner äußerst empfindlich gegen Mineralsäuren, indem sie mit diesen farblose, wahrscheinlich nicht chinoide, mehrsaurige Salze geben.

Die Lichtechtheit der Färbungen ist sehr gering; auch zeigen dieselben das Phänomen der Fluorescenz nicht mehr.

J. Zur Konstitution der Nitrorhodamine.

Bei dem symmetrischen Bau des Rhodamins ließ sich mit großer Wahrscheinlichkeit voraussehen, daß in den durch direkte Nitrierung erhaltenen Di- und Tetranitroderivaten die Nitrogruppen sich auch symmetrisch auf das Molekül verteilen würden. Diese Ansicht wird unterstützt durch diesbezügliche Untersuchungen am Dinitrofluorescein, aus welchem durch alkalische Spaltung wohl ein Mono-, nie aber ein Dinitroresorcin erhalten wurde.³⁸⁾

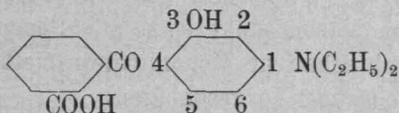
Demgemäß vereinfachte sich die Frage nach dem Aufbau der Nitrorhodamine in der Weise, als es nur nötig schien, die Konstitution der Mononitrokörper zu bestimmen. Diejenige der Dinitroderivate konnte dann mit Hilfe der Symmetrie von dieser abgeleitet werden.

³⁸⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 81, 894.

a) Konstitution des synthetisch erhaltenen Mononitrorhodamins.

Sie läßt sich infolge des genetischen Zusammenhanges zwischen Mononitrorhodaminen und den Nitrodialkylamidoxybenzoylbenzoesäuren aus der Konstitution dieser letzteren ableiten.

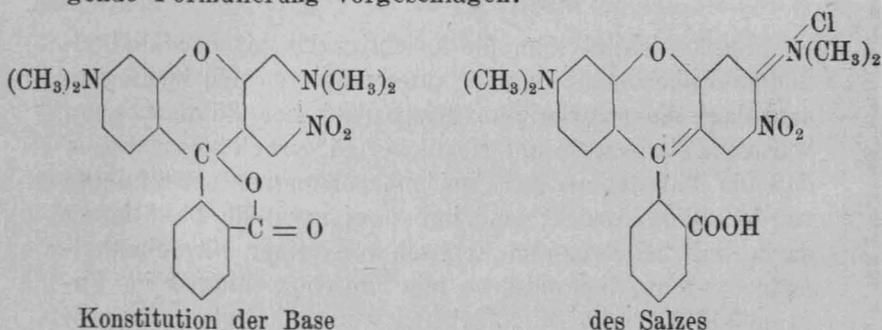
Nitrierung der Dialkylaminoxybenzoylbenzoesäure.



Berücksichtigt man die Leichtigkeit, mit der Dialkylmetamidophenol und Salpetersäure reagieren und im Gegensatz dazu die schwierige Nitrierbarkeit der Phtalsäure, so war zum Vornherein mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß die Nitrogruppe den Amidophenolkomplex substituieren würde. Diese Ansicht fand ihre experimentelle Bestätigung darin, daß bei längerem Erhitzen von reiner Nitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure mit Phosphorpentoxyd im Vacuum auf 160° weiße Nadelchen wegsublimierten, die sich als reines Phtalsäureanhydrid vom richtigen Schmelzpunkt 128° erwiesen. Sie ließen sich mit Dialkylmetamidophenol leicht zum Rhodamin verschmelzen, während die α - und β -Nitrophtalsäure sich erfahrungsgemäß nur viel schwieriger kondensieren lassen. Was den genaueren Ort der Substitution anbetrifft, so mußte in Würdigung der dirigierenden Eigenschaften der vorhandenen Substituenten besonders der Wasserstoff in Stelle 6 als reaktionsfähig erscheinen. Dies steht völlig im Einklang mit den diesbezüglichen Literaturangaben über die Nitrierung von Benzoylbenzoesäure und einiger ihrer Substitutionsprodukte.³⁹⁾ Durchwegs wird der Eintritt als in Metastellung zur Carbonylgruppe erfolgt bezeichnet, mit einer einzigen Ausnahme, wo die Nitro-

³⁹⁾ D. R. P. 205 036; D. R. P. 148 110. — Haller u. Guyot, Bull. Soc. Chim. 25, 511.

gruppe die Orthostelle substituiert.⁴⁰⁾ Im vorliegenden speziellen Falle trifft indes diese Möglichkeit nicht zu, gelingt es doch, die Nitrodialkylamidooxybenzoylbenzoesäure in ein Anthrachinonderivat überzuführen, was nur bei freier Stelle in 5 möglich ist. Eine Substitution in Stelle 2 ist auch nicht anzunehmen im Hinblick darauf, daß, wie schon früher erwähnt, bei der Nitrierung des Diacetylmethylphenols kein vicinales Nitroprodukt entsteht. Demgemäß wird für das synthetisch erhaltene Mononitrotetramethylrhodamin folgende Formulierung vorgeschlagen:

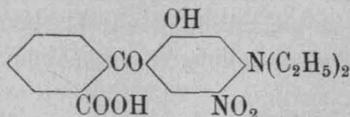


Es wurden in der Folge viele Versuche angestellt, um obige theoretische Schlußfolgerungen experimentell zu prüfen.

Wenngleich dieselben nicht zum gewünschten Ziele führten, so ergaben sie doch einige neue Resultate, weshalb sie angeführt sein mögen.

1. Versuche zur Synthese der Mononitro-diaethylamidooxybenzoylbenzoesäure.

Da dieser Säure, wie vorhin ausgeführt, nachstehende Formel zugeschrieben werden mußte,



⁴⁰⁾ D. R. P. Anmeldg. 21 336.

ging das Bestreben dahin, 4-Nitro-3-diaethylamido-1-phenol mit Phtalsäureanhydrid zu kondensieren und die Identität des Kondensationsproduktes mit dem durch direkte Nitrierung von Diaethylamidooxybenzoylbenzoesäure erhaltenen festzustellen.

Das 4-Nitro-3-diaethylamido-1-oxybenzol ist nicht bekannt. Dessen Herstellung wurde versucht durch Aethylieren von 4-Nitro-3-amido-1-phenol. Dieses letztere ist von Meldola⁴¹⁾ beschrieben worden. Nach der von ihm angegebenen Methode konnte ich dasselbe in der Tat erhalten, jedoch waren die Ausbeuten, trotzdem seine Vorschrift in allen Punkten möglichst genau befolgt wurde, sehr schlecht. Mit besserer Ausbeute (bis 40 % der Theorie) gelang die Darstellung des Diacetyl-4-nitro-3-amidophenol, wenn man das Diacetylmetamidophenol in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid mit etwas mehr wie der berechneten Menge Salpetersäure in Reaktion brachte. Durch Erhitzen mit Säure konnte es in das bekannte 4-Nitro-3-amidophenol vom Smp. 183° übergeführt werden.

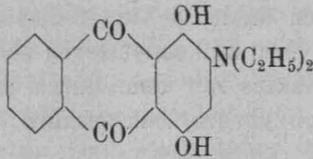
Die Aethylierung dieses Produktes wurde angestrebt durch Erhitzen mit Jod- oder Bromäthyl oder Erhitzen der jod- und bromwasserstoffsäuren Salze mit Alkohol unter den verschiedensten Bedingungen. Die Reaktion ließ sich jedoch nicht in gewünschtem Sinne leiten: entweder entstand der Monoäthylkörper oder aber es trat bei energischem Arbeiten völlige Verharzung ein.

2. Überführung in das Diaethylamido- chinizarin.

Haller und Guyot⁴²⁾ beschreiben einen Anthrachinonkörper, dem nach seiner Entstehungsweise sehr wahrscheinlich nachstehende Konstitution zuzuschreiben ist:

⁴¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 925.

⁴²⁾ Bull. Soc. Chim. 25, 211.



Er enthält also die Substituenten in derselben Reihenfolge, wie sie für die Nitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure angenommen wird. Würde es nun gelingen, diese letztere in obigen Anthrachinonkörper überzuführen, so wäre dies ein weiterer Grund, die gewählte Konstitutionsformel als den Tatsachen wirklich entsprechend anzusehen.

In Verfolgung dieses Zieles wurde die Kondensation der Nitrodiaethylamidooxybenzoylbenzoesäure zum entsprechenden Nitrodiaethylamidooxyanthrachinon versucht unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure, dem gebräuchlichen Kondensationsmittel. Die Versuche hatten jedoch ein negatives Resultat: entweder fand überhaupt keine Reaktion statt oder aber bei höherer Temperatur oder Verwendung von schwachem Oleum trat tiefgehende Zersetzung ein. Es lag nahe, diese Unfähigkeit der Kondensation dem Einfluß der Nitrogruppe zuzuschreiben, sind doch sämtliche Verfahren zur Darstellung von Amidoanthrachinonen aus Benzoylbenzoesäuren, soweit sie in der Literatur bekannt sind, durch folgende Reihenfolge gekennzeichnet: Nitrierung der Benzoylbenzoesäuren, Reduktion zum entsprechenden Amidokörper und erst dann Kondensation zum Amidoanthrachinon.⁴³⁾

Es galt also, diesen Weg auch im vorliegenden Falle einzuschlagen.

Die Reduktion der Nitrodiaethylamidooxybenzoylbenzoesäure kann in verschiedener Richtung verlaufen: gelinde Reduktionsmittel greifen nur die Nitrogruppe an, stärker

⁴³⁾ Die Kondensation der Nitrobenzoylbenzoesäure zu Nitroanthrachinon ist bis jetzt nicht durchgeführt worden.

wirkende reduzieren weiter auch die Carbonyl- zur Carbinol- oder Methangruppe.⁴⁴⁾ Für den vorliegenden Zweck mußte nur die Reduktion der Nitrogruppe erwünscht sein. Dieser Reaktionsverlauf konnte in sehr befriedigender Weise durch Verwendung von Schwefelammon erzielt werden.

Es gelingt dann, die erhaltene Aminoverbindung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in das Anthrachinonderivat überzuführen mit einer Ausbeute von 48 % der Theorie.

Leider ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, die letzte Stufe des Konstitutionsbeweises zu erreichen: Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe. Versuche zur Diazotierung gaben immer negative Resultate; konzentrierte Salzsäure spaltet auch die Diaethylamidogruppe ab, und die in der Naphtalinreihe oft brauchbare „Bucherer'sche Reaktion“ zum direkten Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl durch Erhitzen mit Alkalibisulfit war ganz ohne Einwirkung.

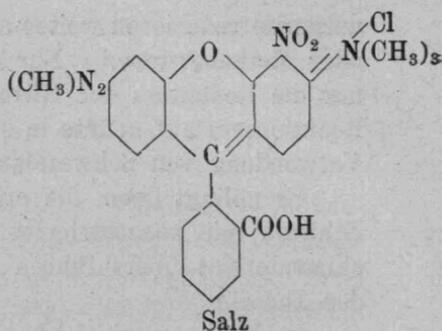
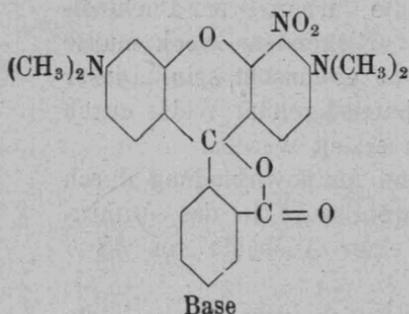
b) Konstitution des direkt erhaltenen Mononitrorhodamins.

Die Eigenschaften des direkt erhaltenen Mononitrotetramethylrhodamins sind von denen des synthetisch dargestellten wesentlich verschieden.

	Durch direkte Nitrierung erh.	synth. dargestellt
Base:	Smp. 235°	Smp. 221°
HCl-Salz:	braunviolette Nadeln kalt hydrolyt. gespalten	grüne Nadeln in der Kälte nicht hydrol.
Anisolin	rotbraune Nadeln	grüne Nadeln
Bromhydrat:	kalt hydrolyt. gespalten	kalt nicht hydrolysiert.

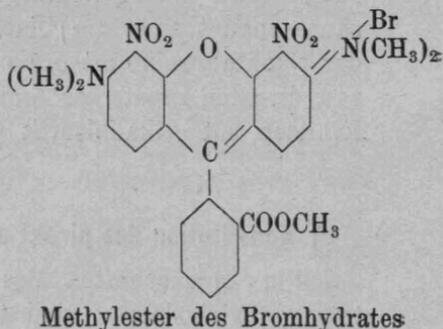
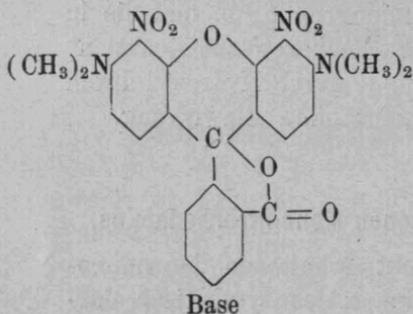
In Berücksichtigung dieser Verhältnisse sei für die direkt erhaltenen Nitrorhodamine zum Unterschied von den synthetisierten folgende Formulierung vorgeschlagen:

⁴⁴⁾ Bull. Soc. Chim. 25, 211.

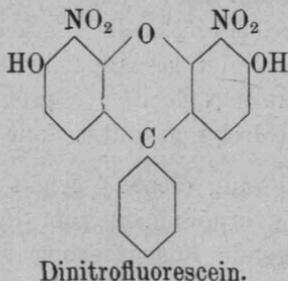


c) Dinitrorhodamin.

Den direkt erhaltenen Dinitrorhodaminen würde demgemäß folgende Konstitution zukommen:



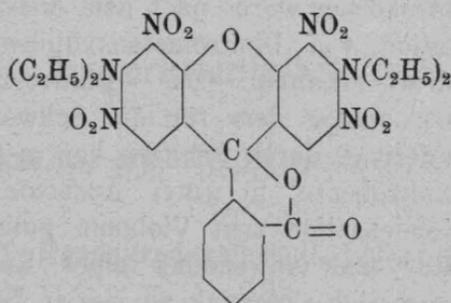
Diese Formulierung steht im Einklang mit derjenigen des auf ähnlichem Wege erhaltenen Dinitrofluoresceins, für welches die nachstehende Konstitution festgestellt worden ist ⁴⁵⁾:



⁴⁵⁾ Journ. Soc. Chim. 81, 894 (Perkin).

d) Tetranitrorhodamin.

Dem Tetranitrorhodamin wird in Analogie zu den Eosinen und in Kombination der beiden Mononitroreihen folgende Konstitution zuzuschreiben sein:



Tetranitrorhodamin.

K. Ueber Nitro- und Amidoviolamine.

Bereits in der Einleitung wurde erwähnt, daß die Substitution im Pyronkomplex die größte Wirkung voraussehen ließ. Es schien nun in Ergänzung der vorigen Untersuchungen interessant, auch den Einfluß von Nitro- und Amidgruppen zu studieren, die ihren Sitz weiter weg vom eigentlichen Farbenzentrum haben.

In dieser Absicht wurde ein Tetranitroviolamin hergestellt, das symmetrisch in den beiden seitlichen Phenylgruppen substituiert ist und bei der Reduktion in das entsprechende Amidoderivat übergeht. Über die Darstellung und Eigenschaften der Nitro- und Aminoviolamine sind in der Literatur sozusagen keine Angaben zu finden.⁴⁶⁾ Ihre Beschreibung möge deshalb kurz folgen.

Die Herstellung der Violamine geschieht bekanntlich nach zwei Methoden:

⁴⁶⁾ D. R. P. 49 057.

Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit m-Oxy-diphenylamin und Derivaten.

Kondensation von Fluoresceinchlorid mit primären und sekundären aromatischen Aminen.

Der Tetranitrokörper wurde nach dem ersten Verfahren durch Kondensation von Dinitrometaoxydiphenylamin mit Phtalsäureanhydrid erhalten. Das Dinitro-2,4-oxy-3'-diphenylamin kann, analog dem für die Schwefelfarbstoffe wichtigen p-Oxyderivat, durch Erhitzen von m-Amidophenol mit Chlor-2,4-dinitrobenzol in guter Ausbeute dargestellt werden. Die Kondensation zum Violamin gelingt nur bei hoher Temperatur und Anwendung eines Kondensationsmittels, als welches sich Chlorzink am besten bewährte. Die Ausbeute läßt jedoch sehr zu wünschen übrig.

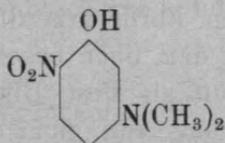
Das Tetranitroviolamin besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Versetzt man dessen heiße Lösung in Eisessig mit Zinkstaub oder Zinn, so wird die Farbe von Gelborange nach Rotviolett verschoben. Das Maximum der Farbvertiefung übertrifft jedoch die Nuance des gewöhnlichen Diphenylrhodamins nur sehr wenig. Die weitere Reduktion führt zum farblosen Leukokörper.

Es zeigt sich somit die Tatsache, daß die Nitrogruppen in den seitlichen Phenylresten die an und für sich geringe Basizität der Violamine gänzlich aufzuheben vermögen, daß andererseits durch die Einführung selbst einer großen Zahl von Amidogruppen in denselben Komplex nur eine sehr geringe bathochrome Wirkung erzielt wird.

Experimenteller Teil.

A. Nitrierung der Dialkylmetamidophenole.

1. Mononitrodimethylmetamidophenol.



Das angewandte Acetyldimethylmetamidophenol wurde hergestellt durch einstündiges Erhitzen von frisch destilliertem Dimethylmetamidophenol mit Essigsäureanhydrid und nachfolgende Destillation im Vacuum.¹⁾

7 gr Acetyldimethylmetamidophenol werden in der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei — 10° bis — 5° mit einer Mischsäure von 2,7 gr HNO₃ (1,52) und 5,4 gr H₂SO₄ versetzt. Nach dreistündigem Stehen wird auf Eis gegossen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 5 gr entsprechend 67 % der Theorie.

Der Mononitrokörper bildet gelborange Nadeln vom Smp. 141°.

Analyse:

0,1692 gr Substanz gaben 23,6 ccm N₂ bei 16° und 716,5 mm.

Berechnet für: C₈H₁₀O₃N₂
N₂ 15,38 %

Gefunden:
15,24 %

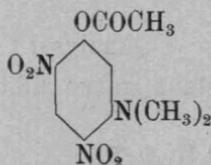
¹⁾ Meyenburg, Ber. 29, 508.

Bei der geschilderten Versuchsanordnung ist die Acetylgruppe während der Nitrierung abgespalten worden; da die dirigierende Wirkung der Hydroxylgruppe durch Acetylierung modifiziert werden kann, erschien es interessant, die Nitrierung so vorzunehmen, daß dabei keine Entacetylierung eintritt. Dies ist erreicht worden durch Anwendung von Essigsäureanhydrid-Eisessig als Lösungsmittel und der berechneten Menge Salpetersäure, in etwas Schwefelsäure gelöst. Hierbei resultiert die Acetylverbindung des Mononitrodimethylmetamidophenols, die aus wässrigem Alkohol in gelben Nadelchen vom Smp. 180° kristallisiert. Durch Verseifung mit NaOH erhält man daraus einen, aus verdünntem Alkohol in derselben Form kristallisierenden Nitrokörper, Smp. 141° , sich mit dem oben beschriebenen also identisch erweist. Im Anschluß an diese Untersuchung wurde noch eine direkte Nitrierung von nicht acetyliertem Dimethylmetamidophenol in konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen; in glatter Reaktion bildet sich auch hier derselbe Nitrokörper wie nach den andern Verfahren.

Die Erscheinung, daß es für den Gang der Nitrierung gleichgültig ist, ob man die Verbindung mit der freien oder der veresterten Hydroxylgruppe in Reaktion bringt, deutet darauf hin, daß nicht diese Hydroxyl-, sondern vielmehr die Dimethylamidogruppe dirigierend wirkt: in die p-Stelle.

2. Dinitrodimethylmetamidophenol.

a) Acetylderivat.

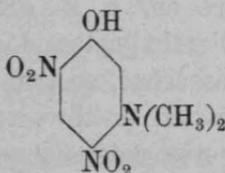


5 gr Acetyldimethylmetamidophenol werden unter guter Kühlung langsam in 20 ccm HNO_3 1,4 eingetragen, wobei

das Nitroprodukt fortwährend ausfällt. Die Ausscheidung wird durch Austragen von Eis vervollständigt. Erhalten 6 gr = 80 % der Theorie.

Das Acetylprodukt kristallisiert aus Essigsäure in schwefelgelben Nadeln vom Smp. 148°.

b) Die Entacetylierung.



Sie wird durch kurzes Erwärmen mit der zur Lösung genügenden Menge stark verdünnter Natronlauge durchgeführt. Auf Zusatz von Salzsäure fällt der Körper als harzige Masse aus, die jedoch aus Alkohol zur Kristallisation gebracht werden kann. Das Dinitrodimethylmetamidophenol bildet alsdann gelbe Schuppen vom Smp. 174°.

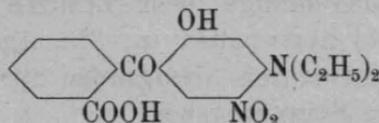
Analyse:

0,1166 gr Substanz gaben 20,7 ccm N₂ bei 22° und 716 mm.

Berechnet für:	C ₈ H ₉ O ₅ N ₃	Gefunden:
N ₂	18,51 %	18,82 %

B. Nitrierung der Dialkylaminooxybenzoylbenzoesäure.

1. Mononitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure.



Das gute Gelingen der Nitrierung hängt in hervorragendem Maße von der Reinheit des Ausgangsmaterials

ab. Nach der von Eglin²⁾ ausgearbeiteten Methode zur Darstellung der Diaethylaminoxybenzoylbenzoesäure erhielt ich in einer Ausbeute von 60—70 % ein direkt kristallisiertes, sozusagen farbloses Rohprodukt, das sich für den vorliegenden Zweck vorzüglich eignete.

Wendet man statt dessen weniger reine Diaethylaminoxybenzoylbenzoesäure an, z. B. erhalten durch einfaches Verschmelzen von Diaethylmetamidophenol und Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbad, so tritt leicht Harzbildung ein, welche die Kristallisation erschwert; auch sind die so erhaltenen Nitrokörper viel intensiver gefärbt.

Der Verlauf der Reaktion läßt sich beim Austragen des Nitriergemisches in Eis sogleich erkennen: die reine Mononitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure fällt in voluminösen schwefelgelben Flocken aus; bei Verwendung weniger reinen Ausgangsmaterials erhält man orange bis rote, dichtere Ausscheidungen.

Man löst 78 gr Diaethylaminoxybenzoylbenzoesäure in 800 gr konz. Schwefelsäure. Hiezu gibt man tropfenweise eine Nitriersäure von 17,5 gr HNO_3 (1,52) in 35 gr konz. H_2SO_4 und achtet darauf, daß die Temperatur nicht über 20° steigt. Man läßt die Reaktion sich über Nacht beendigen, trägt dann das Nitriergemisch in Eis aus, filtriert, wäscht aus und trocknet. Ausbeute: 75 gr = 85 % der Theorie.

Das Rohprodukt läßt sich sehr gut aus Essigsäure kristallisieren und bildet schwefelgelbe Nadeln, Smp. 216° , die in den meisten Solventien löslich sind. Die Lösungen der Alkalisalze sind orange; beim Erhitzen mit P_2O_5 wird Phtalsäureanhydrid abgespalten (p. 31). Die Amidogruppe vermag infolge der sauren Nitrogruppe nur noch mit konzentrierten Säuren Salze zu geben.

²⁾ Diss. 1913.

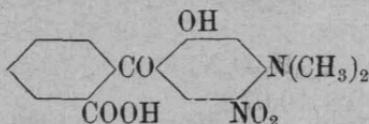
Analyse:

I. 0,1894 gr Substanz gaben 13,8 ccm N₂ bei 15° und 720,5 mm.

II. 0,1694 gr Substanz gaben 0,0806 gr H₂O und 0,3729 gr CO₂.

	Berechnet für: C ₁₈ H ₁₈ O ₆ N ₂	Gefunden:
I. N ₂	7,83%	8,04%
II. C	60,30%	60,03%
H	5,07%	5,30%

2. Mononitrodimethylaminooxybenzoylbenzoesäure.



Die Nitrierung geschieht ganz analog derjenigen des Diaethylderivates. Zur Reinigung wird das Rohprodukt einige Male in Soda umgelöst und zur Entfernung allfällig gebildeter Harze vorsichtig mit Salzsäure wieder gefällt.

Die Mononitrodimethylaminooxybenzoylbenzoesäure kristallisiert nur schwer aus Eisessig in kleinen, gelben Nadelchen vom Smp. 198°.

Analyse:

0,2045 gr Substanz gaben 15,8 ccm N₂ bei 19,5° und 713,5 mm.

	Berechnet für: C ₁₆ H ₁₄ O ₆ N ₂	Gefunden:
N ₂	8,48%	8,27%

3. Dinitrodiaethylaminooxybenzoylbenzoesäure.

Zu einer Lösung von 5 gr Diaethylaminooxybenzoylbenzoesäure in der zehnfachen Menge H₂SO₄ gibt man 2,5 gr HNO₃ (1,52) in 5 gr H₂SO₄ gelöst (2½ Mol. HNO₃). Die Temperatur steigt bis ca. 50°. Dann wird noch ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten auf

Eis gegossen, in Soda gelöst und mit Salzsäure fraktioniert gefällt, hierauf in Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gekocht, filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt: beim Erkalten kristallisiert eine kleine Menge des Dinitrokörpers; die Mutterlauge enthält viel Harz. Ausbeute: 1 gr = ca. 15 % der Theorie.

Die Dinitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure bildet schwefelgelbe Blättchen vom Smp. 223°. Beim Erhitzen mit P_2O_5 gibt sie kein Phtalsäureanhydrid.

Analyse:

0,1639 gr Substanz gaben 16,1 ccm N_2 bei 22° und 725,5 mm.

Berechnet für: $C_{18}H_{17}O_8N_3$	Gefunden:
N_2 10,67 %	10,58 %

4. Trinitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure.

Die Arbeitsweise ist ganz analog wie beim Dinitroderivat. Die Mengenverhältnisse waren folgende: 10 gr Diaethylaminoxybenzoylbenzoesäure; 8 gr Salpetersäure (1,52) in 16 gr H_2SO_4 (entsprechend 4 Mol. HNO_3). Ausbeute: 2 gr = 16 % der Theorie.

Die Trinitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure kristallisiert in gelben Nadelchen, schmilzt bei 250°. Beim Erhitzen mit P_2O_5 gibt sie ebenso wenig wie der Dinitrokörper Phtalsäureanhydrid.

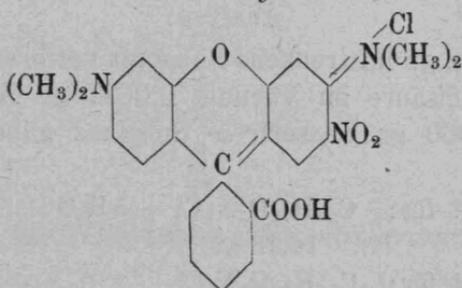
Analyse:

0,1062 gr Substanz gaben 12,3 ccm N_2 bei 16° und 729 mm.

Berechnet für: $C_{18}H_{16}O_{10}N_4$	Gefunden:
N_2 12,54 %	12,88 %

C. Synthese des Mononitrotetramethylrhodamins aus Mononitrodimethylaminoxylbenzoylbenzoesäure.

1. Chlorhydrat.



Die Bedingungen, die sich nach einer Reihe von Versuchen als für die Kondensation am günstigsten erwiesen, kommen in folgender Arbeitsweise zum Ausdruck:

19 gr Dimethylaminooxybenzoylbenzoesäure werden mit 16 gr Dimethylmetamidophenol (ca. 2 Mol.) zur Erreichung möglichst gleichmäßiger Verteilung verschmolzen und wieder pulverisiert. Dieses Gemenge versetzt man unter intensivem Rühren sukzessive mit einer Mischung von 13 gr POCl_3 und 7 gr Toluol. Die Farbstoffbildung tritt sogleich ein unter Erwärmung. Sobald diese letztere nachgelassen hat, erhitzt man unter fortwährendem Rühren auf 110° und beläßt bei dieser Temperatur, bis die Schmelze vollständig steif wird. Diese wird dann zerkleinert, in salzsäurehaltigem heißem Wasser gelöst, filtriert, mit Natron alkalisch gemacht und mehrmals mit Benzol ausgezogen. Die gelöste Base wird dann in Salzsäure aufgenommen, vom Benzol vollständig abgetrennt und konzentriert: Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz der Base in kristallisierter Form aus. Ausbeute: 11 gr = 35 % der Theorie.

Das Chlorhydrat des Mononitrotetramethylrhodamins bildet grüne Nadelchen, die sich leicht zu konzentrischen

Büscheln vereinigen. Unterm Mikroskop sind sie gelbbraun durchscheinend. Beim Stehen über Schwefelsäure geben sie 5 Moleküle Kristallwasser ab. In kaltem Wasser ist das Chlorhydrat schwer löslich; in der Hitze wird es teilweise hydrolysiert. Die wässrige Lösung zeigt keine Fluoreszenz.

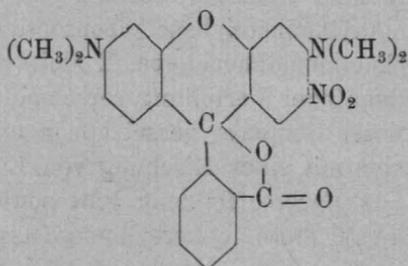
Analyse:

I. 0,4162 gr lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum 0,0687 gr H₂O.

II. 0,1960 gr wasserfreie Substanz gaben 0,0586 gr AgCl.

	Berechnet für: C ₂₄ H ₂₂ O ₅ N ₃ Cl + 5 H ₂ O	Gefunden:
I. H ₂ O	16,18 %	16,50 %
	Berechnet für: C ₂₄ H ₂₂ O ₅ N ₃ Cl	Gefunden:
II. Cl	7,41 %	7,39 %

2. Base.



Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates wird die Nitrorhodaminbase im Gegensatz zum nicht nitrierten Rhodamin durch Zusatz von NH₃ momentan quantitativ in gelben Flocken ausgefällt; andere Alkalien bewirkten dasselbe.

Die Base ist schwer löslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Benzol und Äther. Sie konnte nur kristallisiert erhalten werden durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung und bildete dann gelbe, mikroskopisch kleine, tafelige Aggregate. Smp. 221°.

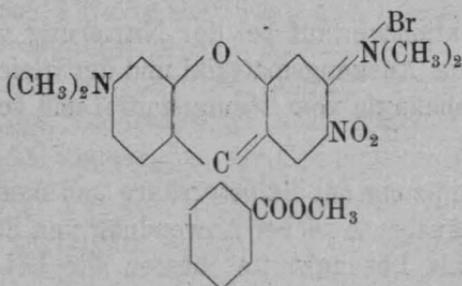
Analyse:

I. 0,1442 gr Substanz gaben 12,8 ccm N₂ bei 21° und 725 mm.

II. 0,1852 gr Substanz gaben 0,0871 gr H₂O und 0,4543 gr CO₂.

Berechnet für: C ₂₄ H ₂₁ O ₅ N ₃		Gefunden:
I. N ₂	9,75 %	9,57 %
II. C	66,79 %	66,89 %
H	4,91 %	5,22 %

3. *Methylester des HBr-sauren Mononitrotetramethylrhodamins.*



1 gr Nitrorhodaminbase wurde mit 10 ccm einer 25-prozentigen methylalkoholischen Lösung von Methylbromid acht Stunden im Rohr auf 120° erhitzt. Nach dem Aufnehmen in Wasser, das etwas Bromwasserstoff enthielt und Wegkochen des Methylbromids, kristallisierte das Mononitrotetramethyl-methylanisolinbromhydrat in grünen, in der Durchsicht gelbbraunen Nadeln aus, die 3 Moleküle Kristallwasser enthalten. Die Eigenschaften sind denen des entsprechenden Nitrorhodaminchlorhydrates analog. Ausbeute: 0,9 gr = 70 % der Theorie.

Analyse:

I. 0,1043 gr lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0096 gr H₂O.

II. 0,1821 gr wasserfreie Substanz gaben 0,0660 gr AgBr.

	Berechnet für: $C_{25}H_{24}O_5N_3Br + 3H_2O$	Gefunden:
I. H ₂ O	9,32 %	9,21 %
	Berechnet für: $C_{25}H_{24}O_5N_3Br$	Gefunden:
II. Br	15,20 %	15,42 %

D. Direkte Nitrierung von Rhodamin.

Der Reaktionsverlauf bei der Nitrierung von Rhodamin ist bei gleichem Ausgangsmaterial und der gleichen Salpetersäuremenge abhängig vom Lösungsmittel und von der Temperatur.

Die Ausnützung der Salpetersäure und damit zusammenhängend die Ausbeute ist bei Anwendung von Schwefelsäuremonohydrat als Lösungsmittel besser wie bei Verwendung von Schwefelsäure von 66° Bé. Andererseits beeinflußt die Innehaltung höherer Temperatur den Verlauf in ungünstigem Sinne, wohl infolge nebenher verlaufender Oxydation durch Salpetersäure. Beim Arbeiten mit Schwefelsäuremonohydrat als Lösungsmittel tritt leicht SO₂-Geruch auf, der umso stärker wird, je höher die Temperatur steigt und auf unerwünschte Nebenreaktionen hindeutet. Die Verhältnisse mögen an zwei Versuchsanordnungen gezeigt werden:

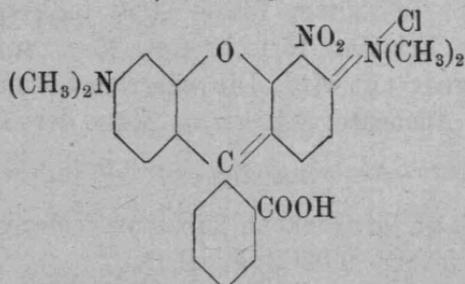
Angewandt	Lösungsmittel	Salpetersäure (1,52)	Temp.	Menge Dinitro- körper	in %
30 g Tetraethylrhod.	H ₂ SO ₄ 66°	9,6 g	30°	19 g	53
100 g " "	H ₂ SO ₄ Monohyd.	32 g	5—0°	88 g	73

Bei dem Mononitrokörper sind die Verhältnisse analog.

I. Mononitrotetramethylrhodamin.

1. Aus Rhodaminnitrat.

a) Chlorhydrat.



Das in Reaktion gebrachte Rhodaminnitrat wurde hergestellt durch Fällung der wässrigen Lösung des Chlorides mit der berechneten Menge Natronsalpeter und einer geringen Menge Salpetersäure; hierauf wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und auf dem Wasserbad im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In 100 gr gut gekühltes Schwefelsäuremonohydrat gibt man unter tüchtigem Schütteln portionenweise 10 gr entwässertes Tetramethylrhodaminnitrat; es tritt jeweils erhebliche Wärmetönung auf. Nachdem sich alles klar gelöst hat, läßt man zur Beendigung der Reaktion noch drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann die Masse auf Eis, wobei die Base teilweise ausfällt. Die Ausscheidung wird durch Neutralisation der Schwefelsäure mit Ammoniak vervollständigt und die Rohbase abgenutscht. Sie ist durch etwas unveränderte Base dunkel gefärbt und wird zur Entfernung derselben mit verdünntem Ammoniak gekocht und filtriert. Im Filtrat scheidet sich die unveränderte Base in grünen Kristallen aus; der Rückstand wird hierauf in warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, von der geringen Menge Unlöslichem getrennt (Spur Dinitrokörper), nochmals mit Ammoniak gefällt und aus salzsäurehaltigem Wasser kristallisiert. Das Chlorhydrat des Mononitrotetra-

methylrhodamins bildet lange dünne Nadelchen von braunvioletter Oberflächenfarbe, die gelbbraun durchscheiden. Beim Stehen über Schwefelsäure geben sie 4 Moleküle Kristallwasser ab. In kaltem Wasser tritt teilweise Hydrolyse ein, die beim Erhitzen fortschreitet, aber auf Zusatz von Säure zurückgedrängt wird. Die wässrige Lösung zeigt keine Fluorescenz. Ausbeute: 4,2 gr = 35 % der Theorie.

Analyse:

I. 0,1963 gr lufttrockene Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0262 gr H₂O.

II. 0,1716 gr wasserfreies Salz gaben 0,0528 gr AgCl.

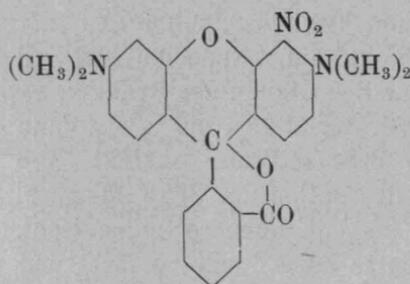
Berechnet für: C₂₄H₂₂O₅N₃Cl + 4 H₂O Gefunden:

I. H₂O 13,35 % 13,34 %

Berechnet für: C₂₄H₂₂O₅N₃Cl Gefunden:

II. Cl 7,41 % 7,61 %

b) Base.



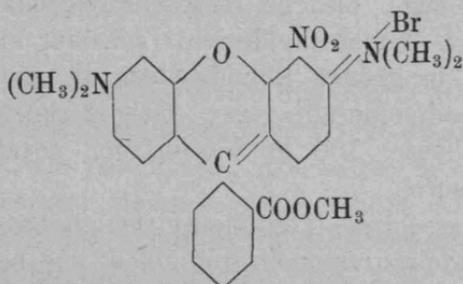
Sie wurde erhalten durch Neutralisieren der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Soda, wobei sie in gelben Flocken ausfällt. Die Löslichkeiten sind dieselben wie beim entsprechenden synthetisierten Derivat. Die Base hinterbleibt beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in äußerst feinen gelben Nadelchen vom Smp. 235°.

Analyse:

0,1817 gr Substanz gaben 0,0849 gr H₂O und 0,4462 gr CO₂.

	Berechnet für: C ₂₄ H ₂₁ O ₅ N ₃	Gefunden:
C	66,79 %	66,97 %
H	4,91 %	5,19 %

c) *Methylester des HBr-sauren Mononitrotetramethylrhodamins.*



Dieses wurde auf gleichem Wege erhalten wie das entsprechende synthetisierte Derivat. Es kristallisiert aus bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser in rotbraunen, dünnen Nadeln und erleidet in kaltem und heißem Wasser dieselbe Hydrolyse wie das Rhodamin. Über Schwefelsäure gibt es 3 Moleküle Kristallwasser ab. Ausbeute: 1 gr Base gab 0,9 gr Anisolin = 70 % der Theorie.

Analyse:

I. 0,1715 gr lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum 0,0160 gr H₂O.

II. 0,1470 gr wasserfreie Substanz gaben 0,0513 gr AgBr.

	Berechnet für: C ₂₅ H ₂₄ O ₅ N ₃ Br + 3 H ₂ O	Gefunden:
I. H ₂ O	9,32 %	9,33 %
	Berechnet für: C ₂₅ H ₂₄ O ₅ N ₃ Br	Gefunden:
II. Br	15,20 %	14,85 %

2. Mononitrotetramethylrhodamin aus Base und Salpetersäure.

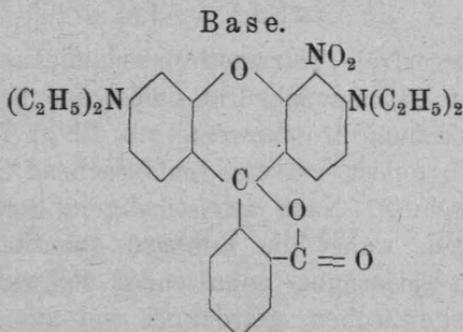
Die Darstellungsweise der angewandten Tetramethylrhodaminbase war folgende:

Man erhitzt 100 gr Dimethylmetamidophenol mit 150 gr Phtalsäureanhydrid im Rührkessel auf 180°, bis die Masse ganz steif wird. Die Rohschmelze wird hierauf fein gemahlen und mit überschüssiger Natronlauge aufgekocht. Die in warmer Lauge lösliche Tetramethylrhodaminbase (im Gegensatz zum Tetraäthylderivat) scheidet sich beim Erkalten direkt in grünen Rhomboedern ab, die im Vacuum bei Wasserbadtemperatur zur Gewichtskonstanz erhitzt werden. Ausbeute: 100 gr wasserfreie, rosarote Base = 71 % der Theorie.

40 gr wasserfreie Tetramethylrhodaminbase werden in 400 gr Schwefelsäuremonohydrat gelöst und bei 0° tropfenweise mit einer Mischung von 15 gr H₂SO₄ und 7,2 gr HNO₃ (entsprechend 1 Mol. + 5 % Überschuß) versetzt. Nach zweistündigem Stehen trägt man in Eis aus, neutralisiert mit Ammoniak, filtriert und kocht einige Male mit NH₃ aus, wobei große Mengen unveränderter Base in Lösung gehen. Der Rückstand wird hierauf mit verdünnter Salzsäure aufgenommen; hiebei geht nur ein kleiner Teil in Lösung und kristallisiert beim Erkalten als Chlorhydrat aus, das sich identisch erweist mit dem aus Nitrat erhaltenen Mononitroprodukt. Ausbeute: 2 gr = ca. 4,5 % der Theorie.

Der in heißer, verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand zeigte nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Smp. des Dinitrotetramethylrhodamins 244°.

II. Mononitrotetraethylrhodamin.



Sie wird in gleicher Weise aus Nitrat hergestellt wie das entsprechende Tetramethylderivat; die Reaktion verläuft jedoch besser wie bei diesem. Die abgeschiedene Rohbase kann ohne weitere Reinigung in heißem Alkohol aufgenommen werden und kristallisiert beim Erkalten in gelben, sechseckigen Täfelchen aus vom Smp. 186°. Sie löst sich in Eisessig mit roter Farbe, in Benzol hellgelb auf; die blaßrote alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz. Die Ausbeute beträgt 50 % der Theorie.

Analyse:

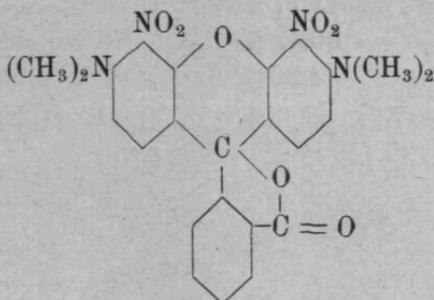
0,2115 gr Substanz gaben bei 18° und 713 mm 17,2 ccm N₂.

Berechnet für: C₂₈H₂₉O₅N₃
N₂ 8,65 %

Gefunden:
8,75 %

III. Dinitrotetramethylrhodamin.

a) Base.



Die besten Resultate wurden nach folgender Arbeitsweise erzielt:

40 gr wasserfreie Tetramethylrhodaminbase werden in 400 gr Schwefelsäuremonohydrat gelöst und bei 0—5° und guter Durchmischung tropfenweise mit 14 gr HNO₃ (1,52), in 28 gr H₂SO₄ gelöst, versetzt (entsprechend 2 Mol. HNO₃ + 5% Überschuß). Nach zweistündigem Stehen wird in Eis ausgetragen, wobei die Rohbase quantitativ ausfällt. Sie wird zur Entfernung anhaftender Schwefelsäure mit Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung kristallisiert. Ausbeute: 32 gr = 65% der Theorie.

Die Dinitrotetramethylrhodaminbase bildet goldgelbe sechseckige Täfelchen vom Smp. 244°. In Benzol ist sie ziemlich leicht, in Alkohol schwerer und ohne Fluorescenz löslich. Diese Lösungen sind hellgelb; diejenige in weißem Eisessig gelblichrot gefärbt. Sie vermag infolge ihres geringen basischen Charakters keine Salze zu bilden; aus stark mineralsauren Lösungen fällt die unveränderte Base wieder aus.

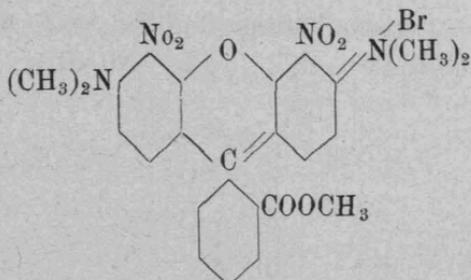
Analyse:

I. 0,1696 gr Substanz gaben 18,2 ccm N₂ bei 17,5 gr und 715 mm.

II. 0,1978 gr Substanz gaben 0,0793 gr H₂O und 0,4392 gr CO₂.

	Berechnet für: C ₂₄ H ₂₀ O ₇ N ₄	Gefunden:
I. N ₂	11,77 %	11,62 %
II. C	60,48 %	60,55 %
H	4,23 %	4,45 %

b) Methylester des HBr-sauren Dinitrotetramethylrhodamins.



3 gr Dinitrotetramethylrhodaminbase werden mit 30 ccm einer 25prozentigen methylalkoholischen Lösung von Methylbromid acht Stunden auf 120° erhitzt, dann das überschüssige Methylbromid verjagt und etwas bromwasserstoffhaltiges Wasser zugesetzt. Das Anisolin scheidet sich beim Erkalten in rot und grün reflektierenden Nadeln aus. In heißem Wasser ist es unlöslich und wird äußerst leicht hydrolysiert. Es kann zur Reinigung aus Methylalkohol und etwas Wasser auf Zusatz einer geringen Menge Bromwasserstoff umkristallisiert werden. Über Schwefelsäure verliert es $3\frac{1}{2}$ Moleküle Kristallwasser. Beim Erwärmen auf 130° dissoziiert es quantitativ in die ursprüngliche Base und Methylbromid. Ausbeute: 2,7 gr = 70 % der Theorie.

Analyse:

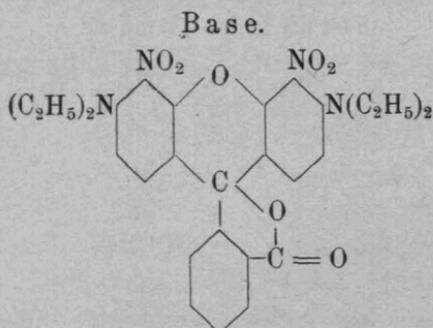
I. 0,4299 gr lufttrockene Substanz gaben beim Stehen über Schwefelsäure 0,0412 gr H_2O ab.

II. 0,3892 gr wasserfreie Substanz gaben beim zweistündigen Erhitzen auf 130° 0,0632 gr CH_3Br .

III. 0,1688 gr Substanz gaben 0,0574 gr AgBr.

	Berechnet für: $C_{25}H_{23}O_7N_4Br + 3\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden:
I. H_2O	9,94%	9,63%
	Berechnet für: $C_{25}H_{23}O_7N_4Br$	Gefunden:
II. CH_3Br	16,63%	16,24%
III. Br	14,00%	14,47%

IV. Dinitrotetraethylrhodamin.



Sie wird auf analoge Weise wie das Tetramethylderivat hergestellt.

Die Tetraethylrhodaminbase erhält man durch Versetzen einer 5prozentigen kalten, wässrigen Lösung von käuflichem Rhodamin B extra B. A. S. F. mit 2 Molekülen Natronlauge. Über Nacht scheidet sich die wasserhaltige Base in schönen grünen Rhomboedern vollständig aus. Sie wird dann über Chlorcalcium getrocknet, pulverisiert und im Vacuum bei 60° entwässert, wobei sie fast farblos wird.

Ansatz: 100 gr Base.

32 gr HNO₃ (1,52) in 64 gr Monohydrat.

Die getrocknete Rohbase wird in heißem Alkohol aufgenommen und filtriert, worauf sie sich beim Erkalten in verwitternden, gelben Prismen vom Smp. 222° ausscheidet, die beim längern Stehen in der Mutterlauge in schwere, sechsseitig begrenzte Tafeln von demselben Schmelzpunkt übergehen. Ausbeute: 88 gr = 73% der Theorie.

Die Base ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol und heißem Alkohol; die Lösungen zeigen jedoch keine Fluorescenz. Sie vermag wie das Tetramethylderivat keine Salze zu bilden.

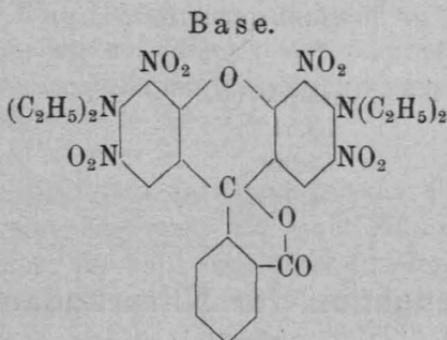
Analyse:

0,1950 gr Substanz gaben 19,5 ccm N₂ bei 23° und 714 mm.

Berechnet für: $C_{28}H_{28}O_7N_4$
 N_2 10,53%

Gefunden:
 10,52%

V. Tetranitrotetraaethylrhodamin.



Die Herstellung dieses Körpers gelang nach folgender Arbeitsweise:

20 gr entwässerte Tetraaethylrhodaminbase werden in 200 gr Schwefelsäuremonohydrat gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Mischsäure von 12,5 gr HNO₃ (1,52) und 25 gr H₂SO₄ versetzt (entsprechend 4 Mol. HNO₃). Nach kurzer Zeit ist keine unveränderte Base mehr vorhanden. Man läßt noch eine Stunde stehen und trägt dann in Eis aus. Die Rohbase wird mit warmem Ammoniak behandelt, gewaschen und getrocknet. Hierauf kocht man mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Alkohol aus, wodurch unter Braunfärbung desselben große Mengen harziger Verunreinigungen und weniger nitrierte Produkte entfernt werden. Der nun reingelbe Rückstand wird mit einer größeren Menge Alkohol gelöst, aus welchem dann beim Erkalten der Tetranitrokörper sich in mikroskopisch kleinen Nadelchen ausscheidet, die bei 198° schmelzen.

Die Tetranitrotetraaethylrhodaminbase ist in warmem Eisessig, Benzol und Alkohol erheblich löslich mit hellgelber Farbe und ohne Fluorescenz. Der basische Charakter des Rhodamins wird durch die 4 Nitrogruppen vollständig aufgehoben.

Analyse:

I. 0,1551 gr Substanz gaben bei 15° und 724 mm 19,3 ccm N₂.

II. 0,1795 gr Substanz gaben 0,0661 gr H₂O und 0,3586 gr CO₂.

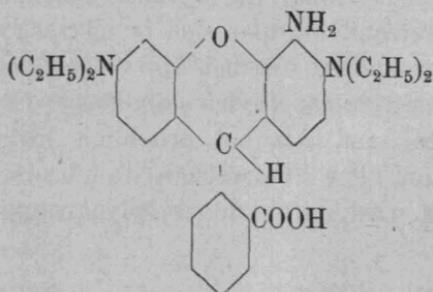
Berechnet für: C ₂₈ H ₂₆ O ₁₁ N ₆		Gefunden:
I. N ₂	13,51%	13,80%
II. C	54,00%	54,48%
H ₂	4,21%	4,09%

E. Reduktion der Nitrorhodamine.

Sie wurde zufolge deren leichteren Zugänglichkeit hauptsächlich an den durch direkte Nitrierung von Rhodamin erhaltenen Nitrorhodaminen durchgeführt und unter diesen, aus demselben Grunde, zum größten Teil an den Tetraäthylderivaten. Das synthetisch erhaltene Mononitrotetraäthylrhodamin zeigt sich hiebei nicht verschieden von dem durch direkte Nitrierung erhaltenen Isomeren. Die Amidorhodamine sind äußerst säureempfindlich, weshalb die Reduktion zur besseren Verfolgung des Reaktionsverlaufes fast ausschließlich in essigsaurer Lösung vorgenommen wurde. Die Reduktionserscheinungen mögen am Mononitrokörper etwas ausführlicher beschrieben werden.

I. Monoamidotetraäthylrhodamin.

a) Leukobase.



Man löst die Mononitrotetraaethylrhodaminbase unter Erwärmung in der ca. 10 fachen Menge Eisessig und setzt vorsichtig etwas Zinkstaub hinzu: Die Farbe der Lösung vertieft sich von Rot bis zu Rotviolett, um bei weiterem Zusatz von Zinkstaub gänzlich zu verschwinden; die erste Stufe entspricht dem Amidorhodamin, die zweite hingegen dem Leukoamidorhodamin.

Aus der filtrierten farblosen Lösung fällt auf Zusatz von Lauge keine Base aus; mit Äther läßt sich jedoch ein Körper isolieren, der bei vorsichtiger Oxydation (auch Luft-sauerstoff) in essigsaurer Lösung wieder die rotviolette Farbe aufweist; durch starke Oxydationsmittel wird letztere in- dessen wieder zerstört.

Zur Isolierung der Leukobase wurde der ätherische Auszug mit etwas verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, vom Äther abgetrennt, wieder alkalisch gemacht und mit frischem Äther wieder extrahiert. Diese ätherische Lösung wurde zur Entfernung etwa anhaftender Salzsäure mit Soda gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum eingedunstet. Die Monoamidoleukobase bleibt als farblose, sehr leicht lösliche poröse Masse zurück, die sich beim Liegen an der Luft violett anfärbt.

Analyse³⁾:

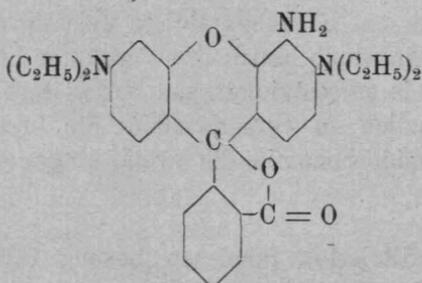
0,1361 gr Substanz gaben 10,6 ccm N₂ bei 18° und 728 mm.

Berechnet für :	$C_{28}H_{33}O_3N_3$	Gefunden :
N ₂	9,15%	8,57%

Das Präparat erwies sich als nicht ganz aschefrei.

³⁾ Die Stickstoffbestimmungen werden als Belege dafür angeführt, daß die Reaktion wirklich in der gewünschten Richtung verlaufen ist.

b) Farbbase.



Eine heiße Lösung von 15 gr Nitrorhodamin in 100 ccm Eisessig wurde allmählich mit 11 gr reinem Zinn (Zinnwolle Kahlbaum) versetzt (theoretische Menge Zinn, mit 2 Valenzen berechnet, + 10 % Überschuß). Es tritt die gleiche Farbvertiefung ein wie bei Anwendung von Zinkstaub, jedoch wird die Lösung nicht entfärbt selbst bei Anwendung eines größeren Überschusses an Reduktionsmittel. Die Farbbase wurde in gleicher Weise wie die entsprechende Leukoverbindung isoliert. Ausbeute: 6,4 gr = 45 % der Theorie.

Sie hat dasselbe Aussehen wie die Leukobase. In den verschiedenen Alkoholen ist sie mit rotvioletter Farbe und gelber Fluorescenz löslich, die andern Solventien lösen sie farblos auf.

Analyse:

0,1192 gr Substanz gaben 9,3 ccm N₂ bei 16° und 719,5 mm.

Berechnet für:	C ₂₈ H ₃₁ O ₃ N ₃	Gefunden:
N ₂	9,19 %	8,56 %

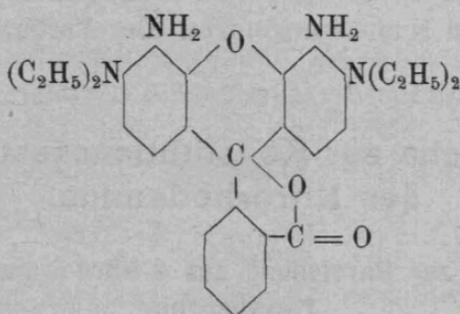
c) Essigsäures Salz.

Es konnte nur erhalten werden durch Behandeln des Reduktionsgemisches mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der entzintten Lösung in Form von blauschwarzen Schuppen. Es färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle in rotvioletten Tönen an. Die wässrige Lösung und auch

die Ausfärbungen werden durch Zusatz einer Spur Mineralsäure entfärbt.

II. Diamidotetraethylrhodamin.

Base.



Die Reduktionserscheinungen sind beim Dinitrokörper denjenigen des Mononitroderivates ganz analog. Die Farbvertiefung geht indessen weiter bis nach Violett.

Mengenverhältnisse: 15 gr Diaethyldinitrorhodamin in 100 gr Eisessig.

20 gr Zinnwolle.

Ausbeute: 5,2 gr = ca. 45 % der Theorie.

Die Diaminorhodaminbase ist in Alkohol violett, jedoch ohne Fluorescenz, in Pyridin und Benzol farblos löslich. Das essigsaurer Salz färbt die Seide schwach violett an. Durch Zusatz von etwas Mineralsäure tritt sogleich Entfärbung ein.

Analyse:

0,1100 gr Substanz gaben 11,1 ccm N₂ bei 14° und 716,5 mm.

Berechnet für: C₂₈H₃₂O₃N₄
N₂ 11,86%

Gefunden:
11,13%

III. Tetraamidotetraaethylrhodamin.

Das Tetranitrorhodamin zeigt bei der Reduktion dasselbe Verhalten wie die weniger nitrierten Derivate; entsprechend der größeren Zahl von Amidogruppen geht die Farbvertiefung über Rotviolett, Violett bis zum violettstichigen Blau. Seide wird vom essigsäuren Salz in eben dieser letzteren Nuance angefärbt. Der Farbstoff ist ebenso säureunecht.

F. Versuche zur Konstitutionsbestimmung der Nitrorhodamine.

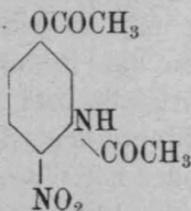
I. Versuche zur Darstellung des 4-Nitro-3-diaethylamino-1-oxybenzol.

Meldola⁴⁾ erhielt das 4-Nitro-3-acetylamidophenol durch direkte Nitrierung von Diacetylmamidophenol mit Salpetersäure, spez. Gewicht 1,4 und 1,52. Die Nacharbeitung seines Verfahrens ergab jedoch immer schlechte Ausbeuten, welche Erscheinung wohl der oxydierenden und verseifenden Wirkung der Salpetersäure zugeschrieben werden muß. Demgemäß wurde versucht, diese Schwierigkeit zu umgehen durch Vermeidung eines Überschusses von Salpetersäure. Versuche zur Nitrierung des Acetylproduktes in konz. schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge HNO_3 lieferten keine einheitlichen Produkte. Bessere Resultate ergab jedoch die folgende Arbeitsweise:

20 gr Diacetylmamidophenol wurden in einem Gemisch von 100 gr Essigsäureanhydrid und 60 gr Eisessig gelöst und langsam mit 8 gr HNO_3 (1,5), in 20 gr H_2SO_4 gelöst, versetzt, indem man die Temperatur nicht über 6° steigen läßt. Nach dem letzten Eintragen läßt man 30 Minuten stehen und gießt dann auf 280 gr Eis und filtriert nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Stunden.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 925.

Das 4-Nitrodiacetylmetamidophenol



hat sich in sozusagen farblosen Nadelchen abgeschieden, die fast den richtigen Schmelzpunkt besitzen. Es kann aus Wasser umkristallisiert werden und bildet dann blaßgelbe Nadeln vom Smp. 126°. Ausbeute (roh): 9 gr = 40 % der Theorie.

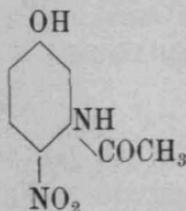
Analyse:

0,1598 gr Substanz gaben 16,9 ccm Stickstoff bei 16° und 729 mm.

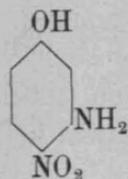
Berechnet für:	$C_{10}H_{10}O_5N_2$	Gefunden:
N ₂	11,77%	11,76%

Verseifung des Diacetylproduktes.

Durch Erhitzen mit verdünnter Säure erhält man das von Meldola beschriebene 4-Nitro-3-acetylamino-1-phenol vom Smp. 255°.



Erwärmt man hingegen das Diacetylprodukt auf dem Wasserbad in konz. Schwefelsäure, so tritt vollständige Spaltung ein zu dem ebenso bekannten 4-Nitro-3-amino-phenol. Smp. 183°.



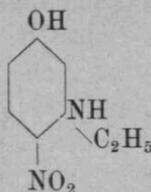
Für den vorliegenden Zweck eignete sich auch sehr gut die Verseifung mit kochender Bromwasserstoffsäure, wobei beim Erkalten das Bromhydrat direkt in schwefelgelben Prismen auskristallisierte in einer Ausbeute von 80 % der Theorie. Das Bromhydrat dissoziiert sehr leicht beim Erwärmen für sich oder mit Wasser zum Körper. Smp. 183°. Analog kann auch ein Jodhydrat erhalten werden.

Die Aethylierung des 4-Nitro-3-amidophenols.

Da sie nicht zum gewünschten Ziele führte, seien die Versuche nur schematisch angeführt:

Reagentien	Temperatur	Dauer	Reaktionsprodukt
HBr-Salz + Aethylalk.	165°	10 Std.	Monoaethylderivat.
HBr-Salz + Aethylalk.	150°	7 „	Monoaethyl + un-
HBr-Salz + Aethylalk.	190—200°	9 „	Harz [verändert.
HJ - Salz + Aethylalk.	165°	10 „	Monoaethylderivat.
4-Nitro-3-amidoph. + C ₂ H ₅ Br	160°	7 „	Monoaethylderivat.
Monoaethylderivat + C ₂ H ₅ J	190—200°	7 „	Harz.

II. 4-Nitro-3-monoaethylamido-1-phenol.



Da es in der Literatur nicht bekannt ist, möge dessen Beschreibung kurz folgen:

2,5 gr Bromhydrat des 4-Nitro-3-amidophenols werden mit 12 ccm absolutem Aethylalkohol 10 Stunden auf 165° erhitzt; der braune Rohrinhalt wird mit Alkohol herausgespült, mit Tierkohle gekocht, filtriert und etwas Wasser zugesetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Monoaethylprodukt langsam erst etwas ölig, dann aber kristallisiert

in braunen Nadeln aus, die nach wiederholtem Reinigen orange Farbe annehmen und bei 156° schmelzen. Ausbeute: 1,1 gr = 50 % der Theorie.

Analyse:

0,1578 gr Substanz gaben bei 17° und 708 mm 22,3 ccm N₂.

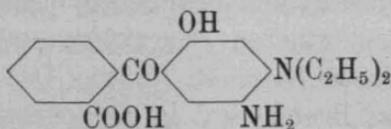
Berechnet für:	C ₈ H ₁₀ O ₃ N ₂	Gefunden:
N ₂	15,36%	15,19%

Im Anschluß an die Beschreibung des 4-Nitro-3-ethylamidophenols sollen noch einige vergleichende Kondensationsversuche Erwähnung finden:

4-Nitro-3-ethylamidophenol läßt sich mit Phtalsäureanhydrid selbst unter Zusatz von Chlorzink nicht zu einem Farbstoff verschmelzen; mit dem reaktionsfähigen, unsymmetrischen Phtalylchlorid und etwas Zinkoxyd erhält man hingegen ein dunkelrotes Kondensationsprodukt. Im Gegensatz hiezu ist bei Anwendung der durch direkte Nitrierung von Acetyldimethyl- und Diaethylmetamidophenol erhaltenen Nitrodialkylmetamidophenole nicht die geringste Farbstoffbildung zu bemerken. Berücksichtigt man, daß die am Stickstoff dialkylierten Metamidophenole reaktionsfähiger sind wie die Monoalkylderivate, so kann dieses Verhalten nur mit der schon andern Orts besprochenen Annahme erklärt werden (p. 23 und p. 40).

III. Versuche zur Überführung der Nitrodiaethylaminooxybenzoylbenzoesäure in das Diaethylaminochinizarin.

a) Aminodiaethylaminooxybenzoylbenzoesäure.



Die Nitrodiaethylaminooxybenzoylbenzoesäure läßt sich nach folgendem Verfahren glatt zur entsprechenden Amino-

verbindung reduzieren: 60 gr Nitrodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure werden in überschüssigem Ammoniak gelöst, die gelborange Lösung auf ca. 1 Liter gebracht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter fortwährendem Durchleiten von H_2S andauernd gekocht. Bald beginnt sich Schwefel auszuscheiden, der aber durch erneute Zugabe von Ammoniak wieder in Lösung gebracht wird. Nach ca. zweistündigem Behandeln unterbricht man, kocht die Lösung bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches, läßt erkalten und trennt vom abgeschiedenen Schwefel. Das Filtrat wird nun vorsichtig mit verdünnter Salzsäure bis zur beginnenden sauren Reaktion versetzt, wobei sich der Amidokörper in voluminösen Flocken ausscheidet, die aber bald kristallinisch werden und sich absetzen. Nach dem Trocknen löst man in Alkohol, kocht mit Tierkohle, filtriert und setzt Wasser zu bis zur beginnenden Ausscheidung; die Aminodiaethylaminoxybenzoylbenzoesäure kristallisiert in schwach gelblichen, sternförmig verwachsenen Octaedern vom Smp. 203° . Ausbeute: 44 gr = 80 % der Theorie.

Analyse:

I. 0,2022 gr Substanz gaben 16 ccm N_2 bei $18,5^\circ$ und 710 mm.

II. 0,2107 gr Substanz gaben 0,1198 gr H_2O und 0,5087 gr CO_2 .

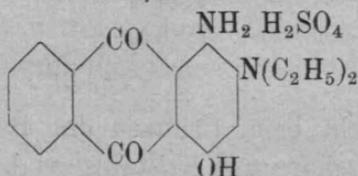
	Berechnet für: $C_{18}H_{20}O_4N_2$	Gefunden:
I. N_2	8,54%	8,47%
II. C	65,82%	65,84%
H	6,14%	6,32%

Die Amidodiaethylamidooxybenzoylbenzoesäure vermag zufolge ihres amphotheren Charakters sowohl mit Säuren wie auch mit Basen Salze zu bilden. Das Chlorhydrat ist leicht löslich; das Bromhydrat im Gegensatz hierzu scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Lösung quantitativ in schwach gelben, beidseitig zugespitzten Prismen aus.

In Hinsicht auf eine eventuelle Kondensation des Amidokörpers zu Monoamidorhodamin wurde die Amidogruppe zu alkylieren versucht, sowohl durch Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Salzes mit Methylalkohol als auch der Base mit Jodmethyl. Die Reaktion verlief jedoch nicht in gewünschtem Sinne, insofern als Produkte entstanden, die sich in Lauge nicht mehr lösten.

b) Aminodiaethylaminooxyanthrachinon.

1. Sulfat.



Erhitzt man die Lösung der Aminodiaethylamidooxybenzoylbenzoesäure in konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, so tritt keine Reaktion ein; steigert man jedoch die Temperatur auf 130° , so beginnt sich die Masse rötlich zu färben (das Zeichen für den Beginn der Kondensation) und zwar intensiver bei weiter steigender Temperatur. Gleichzeitig aber tritt starker SO_2 -Geruch auf, so daß es angezeigt erscheint, mit der Temperatur nicht zu hoch zu gehen und die Reaktion nur kurze Zeit andauern zu lassen.

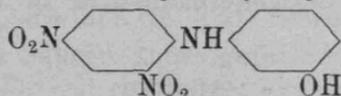
Bei der Verarbeitung größerer Mengen wurde folgendermaßen vorgegangen:

22 gr Aminodiaethylaminooxybenzoylbenzoesäure werden in 200 gr Schwefelsäure, 66° Bé, gelöst und 40 Minuten auf 160° erwärmt. Nach dem Erkalten trägt man in Eis aus. Über Nacht scheidet sich das sehr schwer filtrierbare Sulfat des Aminodiaethylaminooxyanthrachinons aus, das nach dem Trocknen auf dem Tonteller aus Eisessig kristallisiert wird. Es bildet dann flache Prismen von rotbrauner Oberflächenfarbe und schmilzt unter Zersetzung bei 238° . Ausbeute: 13 gr = 48 % der Theorie.

orange gefärbte Küpe, die an der Luft leicht wieder zurückoxydiert wird.

G. Darstellung des Tetranitroviolamins.

I. Dinitro-2,4-oxy-3'-diphenylamin.



Das isomere 2,4-Dinitro-4'-oxydiphenylamin ist von Nietzki⁵⁾ hergestellt worden durch Kondensation von p-Aminophenol mit Chlordinitrobenzol 1,2,4. Analog kann durch Anwendung von m-Amidophenol das 2,4-Dinitro-3'-oxydiphenylamin erhalten werden. Zur Neutralisation der sich bildenden Salzsäure setzt man dem Reaktionsgemisch zweckmäßig Calciumcarbonat zu und erreicht so eine quantitative Umsetzung. Die Arbeitsweise war folgende:

Zu einer heißen Lösung von 61 gr gereinigtem Chlordinitrobenzol und 36 gr m-Amidophenol (Fuscamin des Handels) in 250 ccm Alkohol gibt man 20 gr Calciumcarbonat (30 % Überschuß) und kocht während 12 Stunden. Das Reaktionsprodukt scheidet sich schon zum größeren Teil in der Hitze, vollständig beim Erkalten aus. Das Gemisch wird dann schwach angesäuert zur Entfernung des nicht verbrauchten Calciumcarbonats und filtriert. Ausbeute: 75 gr = 90 % der Theorie. Zur weiteren Reinigung kann das Dinitrooxydiphenylamin aus Alkohol umkristallisiert werden und bildet so rote, schwere Prismen. Smp. 177°.

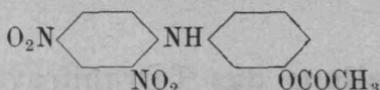
Analyse:

0,1536 gr Substanz gaben 22,2 ccm Stickstoff bei 24° und 713,5 mm.

Berechnet für:	$C_{12}H_9O_5N_3$	Gefunden:
N_2	15,28 %	15,11 %

⁵⁾ Nietzki, Ber. 28, 2973.

Monoacetylderivat.



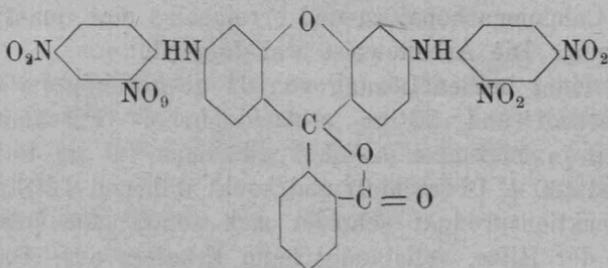
Man erhält es durch Kochen des Dinitro-2,4-oxy-3'-diphenylamins mit Essigsäureanhydrid in gelben Nadelchen vom Smp. 121°.

Analyse:

0,1577 gr Substanz gaben bei 19° und 713,5 mm 19,5 ccm N₂.

Berechnet für:	C ₁₄ H ₁₁ O ₆ N ₃	Gefunden:
N ₂	13,25 %	13,26 %

II. Tetranitrodiphenylrhodamin.



Das Dinitrooxydiphenylamin läßt sich nur sehr schwer mit Phtalsäureanhydrid kondensieren. Ohne Zusatz von Kondensationsmittel tritt überhaupt keine Kondensation ein; bei Anwendung von Chlorzink kann von 160° an eine Farbstoffbildung konstatiert werden; die Umsetzung ist jedoch sehr unvollkommen.

15 gr Dinitrooxydiphenylamin und 9 gr Phtalsäureanhydrid (doppelte theoretische Menge) werden allmählich von 170° auf 200° erhitzt unter sukzessiver Zugabe von 4 gr Chlorzink. Gesamtdauer 10 Stunden. Die beim Erkalten erstarrende Schmelze wird pulverisiert, zweimal mit warmer Natronlauge angerieben und mit kaltem Alkohol aus-

gewaschen, wobei ein schwarzer, unansehnlicher Rückstand hinterbleibt. Dieser wird nun im Soxhlet-Apparat andauernd mit Xylol ausgezogen, bis das zurückfließende Extraktionsmittel nicht mehr gelb gefärbt ist. Ausbeute: 2 gr = 11 % der Theorie.

Das Tetranitroviolamin kristallisiert nur schwer aus Alkohol, etwas leichter aus Eisessig in äußerst feinen, gelben Nadelchen, die bei ca. 220° erweichen. Es vermag selbst mit starken Säuren keine gefärbten Lösungen zu erzeugen.

Analyse:

0,1382 gr Substanz gaben 15,6 ccm N₂ bei 16° und 721,5 mm.

Berechnet für:	C ₃₂ H ₁₈ O ₁₁ N ₆	Gefunden:
N ₂	12,69 %	12,42 %

III. Reduktion des Tetranitroviolamins.

Sie wurde in gleicher Weise wie bei den im Pyronkomplex nitrierten Rhodaminen durchgeführt. Das Maximum der Farbvertiefung entspricht ungefähr der Nuance des im Pyronkomplex monoamidierten Rhodamins und ist somit nicht stark verschieden von derjenigen des nichtamidierten Violamins. Die verdünnte essigsäure Lösung wird durch Zusatz von etwas Mineralsäure nicht entfärbt, im Gegensatz zu den Lösungen der früher beschriebenen Amidorhodamine.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit sind folgende:

I. Der Eintritt einer Nitrogruppe in den Pyronkomplex des Rhodamins bewirkt eine gewisse Farbvertiefung. Durch Vermehrung der Nitrogruppen kann indessen eine weitere Vertiefung nicht konstatiert werden.

Die Nitrogruppen schwächen den basischen Charakter des Rhodamins in der Weise, daß nur die Mononitroderivate noch richtige Salze zu bilden vermögen.

Die Nitrorhodamine weisen gegenüber den entsprechenden nicht nitrierten Rhodaminen außer einer gewissen Farbvertiefung keine Vorzüge auf; vielmehr besitzen sie den Nachteil geringerer Lichteinheit und Ausgiebigkeit, sowie leichter Hydrolysierbarkeit ihrer Salze, ferner zeigen sie sozusagen keine Fluoreszenz mehr.

II. Der Eintritt der Amidogruppe in den Pyronkomplex des Rhodamins bewirkt eine starke Farbvertiefung; die bathochrome Wirkung wächst direkt mit der Anzahl der eintretenden Gruppen. Gleichzeitig wird die Basizität in einem Grade erhöht, der die Amidorhodamine höchst säureempfindlich erscheinen läßt. Aus diesem Grunde und infolge der geringen Lichteinheit besitzen diese kein technisches Interesse.

III. Die Einführung von Nitrogruppen in die seitlichen Phenylreste des Violamins hebt den basischen Charakter dieses letzteren auf.

Der Eintritt von Amidogruppen in dieselben Stellen bewirkt eine ungleich geringere Farbvertiefung wie die Einführung in den Pyronkomplex.

In Übereinstimmung damit ist auch die Verstärkung des basischen Charakters im ersteren Falle nicht so bedeutend wie bei der Substitution im Pyronkomplex.

Lebenslauf.

Am 6. April 1890 wurde ich, Oskar Frey, als Sohn des Ulrich Frey-Müller in Frauenfeld-Langdorf geboren. Dasselbst besuchte ich die Primar- und daran anschließend die Industrieabteilung der Thurgauischen Kantonsschule, welche letztere mir im Herbst 1909 das Reifezeugnis verlieh. Hierauf studierte ich während 7 Semestern an der chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und bestand im Frühjahr 1913 das Diplomexamen als technischer Chemiker. Seither bin ich als Privat-Assistent des Herrn Prof. Dr. M. Cérésole in dessen Privat-Laboratorium tätig.
