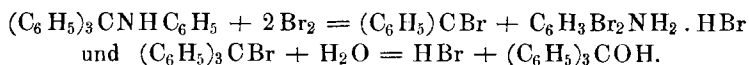


farbloser Niederschlag aus, der sich bei näherer Untersuchung als bromwasserstoffsaurer Dibromanilin erwies, während der nach dem Verdunsten der Lösung zurückbleibende Rückstand, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, nebst geringen Mengen von $C_6H_3Br_2NH_2$ Triphenylcarbinol lieferte.

Da trockener Chlorwasserstoff, wie oben erörtert wurde, das Phenyltriphenylamidomethan unter Abspaltung von salzsaurem Anilin zersetzt, so kann wohl die zersetzende Wirkung des Broms folgendermaassen formulirt werden:



Es ist uns gleichfalls nicht gelungen, ein einfaches Jodadditionsprodukt zu erhalten. Fügt man zu einer Schwefelkohlenstofflösung von $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$ eine Jodlösung in Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich nach einiger Zeit bräunlich gelbe Blättchen aus und in der Lösung bleiben noch andere von uns nicht näher untersuchte, unkrystallinische Produkte. Die gelben Blättchen enthalten nach einer Jodbestimmung 51 pCt. Jod, welches ihnen nur theilweise durch Silber entzogen werden kann. Es resultirt aber hierbei nicht das Phenyltriphenylamidomethan, sondern ein nicht krystallinischer, bei 200⁰ noch nicht schmelzender jodhaltiger Körper, dessen Natur wir bis jetzt noch nicht ermitteln konnten.

Warschau, Universitätslaboratorium.

190. R. Gnehm: Ueber Chlorbenzaldehyd und Chlorindigo.

(Eingegangen am 2. April.)

Eine neuerdings erschienene Patentanmeldung¹⁾ veranlasst mich, über einige Verbindungen zu berichten, welche bereits vor längerer Zeit dargestellt worden sind.

Bekanntlich sind die Bestrebungen, den künstlichen Indigo im Grossen vortheilhaft darzustellen, bis jetzt nicht mit Erfolg gekrönt. Selbst die einfache Methode: Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyd durch Einwirkung von Aceton u. s. w. in Gegenwart von Alkali in Indigo²⁾ hat zu keinem gewinnbringenden Verfahren geführt.³⁾ Eine Hauptschwierigkeit liegt in der Beschaffung von billigem Orthonitrobenzaldehyd. Wird Benzaldehyd mit Salpetersäure resp. Salpeter-

1) Patentanmeldung No. 2699: Verfahren zur Darstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo von Dr. H. Müller in Hersfeld.

2) Deutsches Patent No. 19768 vom 24. Februar 1882.

3) Richard Meyer, Entwicklung der Theerfarbenindustrie, S. 1053 u. f.

schwefelsäure behandelt, so entstehen relativ geringe Mengen der Ortho-nitroverbindung, während als Hauptprodukt Metanitrobenzaldehyd gebildet wird. Es fragt sich nun, ob die Ausbeute an Ortho-nitroverbindung nicht zu verbessern ist, wenn an Stelle von Benzaldehyd ein geeignetes Substitutionsprodukt der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen wird. So konnte durch Nitriren eines Chlorbenzaldehyds, der die Orthostellung unbesetzt hat, ein Chlororthonitrobenzaldehyd erhalten werden und aus diesem mit Aceton und Alkali Chlorindigo, ein Körper, der nach den Eigenschaften des Bromindigo¹⁾ zu schliessen, dem Indigblau sehr ähnlich sein müsste. Diese Anschauungen sind durch den Versuch zum Theil bestätigt worden.

Mein Ausgangsmaterial war ein Dichlorbenzaldehyd, welcher nach einer sich noch nicht zur Veröffentlichung eignenden Methode dargestellt war und der folgende Eigenschaften zeigt. Er krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen Krystallen, die bei 57—58° (uncorr.) schmelzen und bei 230—233° sieden. Eine Chlorbestimmung ergab: 0.270 g Substanz liefern = 0.4395 g Chlorsilber = 40.25 pCt. Chlor.
0.213 g » » = 0.346 g » = 40.17 » »

Der Körper ist demnach ein Dichlorbenzaldehyd, denn die Formel $C_7H_4Cl_2O$ verlangt 40.57 pCt. Chlor.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht eine Dichlorbenzoëssäure vom Schmelzpunkt 152°.

Orthonitrodichlorbenzaldehyd. 1 Gewichtstheil Dichlorbenzaldehyd wird unter Kühlen langsam mit circa dem 15fachen Gewichte Salpeterschwefelsäure versetzt; beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das gebildete Nitroprodukt aus und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadelchen vom Schmelzpunkt 136—138° erhalten werden. Neben diesen bemerkt man auch durchsichtige Krystalle, die sich beim Trocknen trüben (wahrscheinlich in Folge Verlustes von Krystallalkohol) und dann ebenfalls den Schmelzpunkt 136—138° zeigen. Die

Nitrogruppe befindet sich zur $C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ -Gruppe in der Orthostellung, denn die Verbindung liefert mit Aceton und Natronlauge Chlorindigo.²⁾

¹⁾ Diese Berichte XII, S. 1315.

²⁾ Dieses Produkt war in der Vitrine der HHrn. Bindschedler, Busch & Co. auf der schweizerischen Landesausstellung in Zürich vertreten. Die Arbeiten sind schon vor längerer Zeit ausgeführt und durch die Farbfabrik Bindschedler, Busch & Co. in Basel kurz beschrieben worden. Die betreffenden Schriftstücke wurden deponirt bei Notar Dr. Temme in Basel am 10. Mai 1882 und unter dem Titel: »Darstellung eines in die Indigo-reihe gehörenden, blauen Farbstoffes« bei der Société industrielle de Mulhouse am 22. Juli 1882. Eine ausführliche Beschreibung wird seiner Zeit folgen.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

0.2485 g Substanz¹⁾ liefert = 0.345 g Chlorsilber = 34.32 pCt. Chlor.
Die Theorie für $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$ erfordert = 35.5 pCt. Chlor.

Tetrachlorindigo ist in seinem Aeussern wie im Verhalten gegen Reagentien dem gewöhnlichen Indigblau sehr ähnlich. Reducirende Substanzen liefern Tetrachlorindigweiss; die Herstellung und Anwendung einer Küpe ist jedoch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, denn die Reduktion erfolgt mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln nicht so leicht und das gebildete Indigweiss scheint schwerer in alkalischen Flüssigkeiten löslich zu sein, wie das gewöhnliche. Immerhin ist es gelungen, die Schwierigkeiten so weit zu heben, dass befriedigende Küpenfärbungen ausgeführt werden können.

Ebenso erfolgt die Bildung von Carmin nicht so einfach, wie bei Anwendung von gewöhnlichem Indigo. Es ist erforderlich, mit ziemlich viel anhydridhaltiger Schwefelsäure und bei höherer Temperatur zu arbeiten, als dieses sonst der Fall ist. Auch färbt dieser Chlorindigocarmin nicht so lebhaft und nicht so ächt wie das Handelsprodukt. Der Sublimation unterworfen verhält sich dieser Körper ganz ähnlich dem gewöhnlichen Indigblau; er verwandelt sich in violettrothe Dämpfe, die sich zu blauen, kupferglänzenden Nadeln verdichten.

Ganz analog sind die Eigenschaften eines Gemenges von Di- und Tetrachlorindigblau, welches erhalten wurde, als an Stelle von Dichlorbenzaldehyd ein Gemenge desselben mit Metamonochlorbenzaldehyd zum Nitriren u. s. w. angewandt worden war.

Amidodichlorbenzaldehyd. 10 g Nitrochlorbenzaldehyd werden in einer Lösung von 100 g Eisenvitriol in circa 1 L Wasser suspendirt und mit Ammoniak übersättigt; durch Destillation im Wasserdampfstrom wird die gebildete Amidoverbindung als gelbliche Masse erhalten, die aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin in gelben Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 77—78°.

0.195 g Substanz ergab = 0.293 g Chlorsilber = 37.16 pCt. Chlor.
 $C_7H_3Cl_2NH_2O$ verlangt = 37.37 pCt. Chlor.

Ist in Wasser wenig löslich, besser in einer Natriumbisulfidlösung; aus letzterer durch Säuren oder Alkalien wieder fällbar. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung; mit concentrirten Säuren (z. B. Salzsäure von 40 pCt. Salzsäuregehalt) geht die Verbindung in Lösung und wird daraus durch Wasserzusatz gefällt. Geht durch Condensation mit Dimethylanilin und darauf folgende Oxydation in einen grünen

¹⁾ Die zur Analyse verwandte Substanz wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt so benutzt, wie sie bei der Acetonreaktion nach dem Waschen mit Alkohol resultirt.

Farbstoff über. Ammoniakalische Silberlösung wird nur sehr langsam reducirt.

Dichlorchinaldin. 10 g *o*-Amidodichlorbenzaldehyd, 20 g Aceton und 15 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1.12) werden am Rückflusskühler erwärmt. Nachdem das überschüssige Aceton abdestillirt worden, kann man das entstandene Chlorchinaldin in Aether aufnehmen. Es ist ein fester Körper von gelblicher Farbe, der sich in Mineralsäuren löst. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung vermischt, giebt die Base ein in feinen Nadeln krystallisirendes Pikrat; das Chromat besitzt hochgelbe Farbe. Schmelzpunkt 46°. Siedet bei 300° unzersetzt.

Erhitzt man Phenylhydrazin (5.4 g) mit Amidodichlorbenzaldehyd (7.8 g) auf 200°, so entsteht eine aus Ligroin in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Vorstehende Arbeiten wurden auf meine Veranlassung in den Laboratorien der Farbenfabrik Bindschedler, Busch & Co. unter Mitwirkung von Hrn. Dr. Knietsch ausgeführt.

Basel, März 1884.

191. O. Fischer und E. Renouf: Einige Derivate des Chinolins und Pyridins.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. d. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. April.)

Im Anschluss an frühere Abhandlungen (diese Berichte XVI, 713 und 721 sowie 1183) über Chinolin- und Pyridinabkömmlinge seien hier noch einige Beobachtungen in Kürze mitgetheilt.

I. Oxydation der Orthochinolinsulfosäure¹⁾.

40 g Orthochinolinsulfosäure wurden in Kalilauge gelöst und in die mit etwa 1 L Wasser verdünnte Lösung allmählich eine 5 pCt.-Lösung von 140 g Kaliumpermanganat eingetragen. Das Oxydationsmittel wird anfangs sehr rasch verbraucht; beginnt die Einwirkung träge zu werden, so erhitzt man auf dem Wasserbade. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter

¹⁾ Da in neuerer Zeit die meisten Forscher sich der Bezeichnung α , β , γ für die Substitution im Pyridinkern des Chinolins bedienen, so habe ich die Namen der früher als α -Chinolinsulfosäure, α -Oxychinolin u. s. w. bezeichneten, im Benzolkern substituirten Produkte in Ortho, Meta und Para umgeändert. Die vierte noch mögliche Substitutionsstelle im Benzolkern des Chinolins kann man dann vielleicht mit Ana bezeichnen.