

Dijodfumarsäuredianilid,
[CO (NHC₆H₅). CJ : CJ. CO (NHC₆H₅)].

Die Verbindung fällt beim Zusammengiessen der ätherischen Lösungen des Säurechlorids und Anilins in weissen, amorphen Flocken. Die Reaction ist so heftig, dass der Aether dabei ins Sieden geräth. Von dem mitgefallenen salzsauren Anilin wird es leicht durch Auswaschen mit heissem Wasser befreit und kann dann durch Lösen in etwa 500 Th. siedenden Alkohols und Ausfällen mit Wasser in mikroskopischen Nadelchen erhalten werden. Dieselben zersetzen sich bei 230°. Die Substanz ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser, Benzol, Chloroform unlöslich.

Analyse: Ber. für C₁₆O₂J₂O₂H₁₂.

Procente: C 37.28, H 2.37, J 48.93.

Gef. » » 37.23, » 2.50, » 48.70.

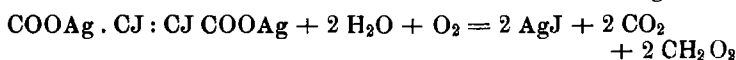
Die Stickstoffbestimmungen gaben wegen der schweren Verbrennbarkeit der Substanz stets zu geringe Werthe.

Analyse: Ber. für C₁₆O₂J₂O₂H₁₂.

Procente: N 5.41,

Gef. » » 3.42, 4.64.

Zum Schluss erwähne ich noch, dass sich das Silbersalz der Dijodfumarsäure beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



in Jodsilber, Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt.

Trocken erhitzt, verpufft es bei 140° unter Abscheidung von Jodsilber, Kohle (Russ) und Kohlensäure.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

164. Siegfried Litthauer: Ueber substantive Baumwollfarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon.

(Eingegangen am 30. März.)

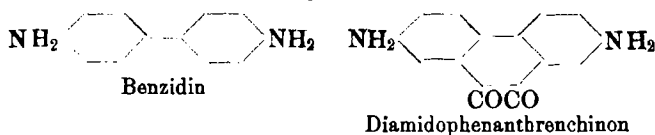
Seit der Entdeckung, dass das Benzidin kräftig substantive Baumwollfarbstoffe liefert, sind die Derivate desselben Gegenstand eingehendster Untersuchung gewesen. Die hierbei gemachten Beobachtungen führten zu der Regel, dass *m*-substituirte Benzidine Azofarbstoffe geben, die eine nur geringe oder gar keine Affinität zur Baumwollfaser besitzen¹⁾. Dieser Satz erfuhr seine erste Einschränkung durch die Entdeckung der Sulfonazurine²⁾, werthvoller substantiver Farbstoffe, die sich vom Benzidinsulfon ableiten. In gleicher Weise

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Theerfabrikation 1877—87, S. 494.

²⁾ P. Griess und C. Ginsberg, diese Berichte 22, 2459.

entstehen aus Diamidodiphenylenoxyd¹⁾ und Diamidocarbazol²⁾ kräftige direct färbende Farbstoffe. Diesen drei Verbindungen, dem Benzidinsulfon, dem Diamidodiphenylenoxyd und dem Diamidocarbazol, ist, wie die Betrachtung ihrer Formelbilder lehrt, eine ringförmige Anordnung der Atome gemeinsam. Die oben genannte Regel scheint also eine Einschränkung in der Richtung zu erfordern, dass der das Färbevermögen beeinträchtigende Einfluss der *m*-Substituenten des Benzidins aufgehoben wird, wenn die substituierenden Gruppen neue Ringschliessungen bewirken³⁾.

Eine neue Bestätigung dieses Satzes liefern die im Folgenden beschriebenen Tetrazofarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon. Das Diamidophenanthrenchinon entsteht nach Anschütz und P. Meyer⁴⁾ und nach Kleemann und Wense⁵⁾ durch Reduction aus dem α -Dinitrophenanthrenchinon Graebe's⁶⁾, das nach den Untersuchungen von G. Schultz⁷⁾ die beiden Nitrogruppen in *p*-Stellung zu der Diphenylbindung enthält. Das Diamidophenanthrenchinon ist also ein Benzidin, in dem sich zwei unter einander verbundene Ketogruppen in *m*-Stellung zu den Amidgruppen befinden.



Die aus dem Diamidophenanthrenchinon dargestellten Tetrazofarbstoffe zeigen nun, wie ich fand, eine bedeutende Verwandtschaft zur Baumwollfaser; sie färben mit annähernd gleicher Stärke wie Congo.

Für die Probefärbungen wurden wasserlösliche Farbstoffe verwandt, die durch Kuppelung des diazotirten Diamidophenanthrenchinons mit den Sulfosäuren des α -Naphtylamins und β -Naphthols gewonnen waren⁸⁾. Für die Analysen wurden, um sicherer analysenreines Material zu erhalten, die nachstehenden nicht-sulfurirten, wasserunlöslichen Verbindungen benutzt.



1 g Diamidophenanthrenchinon wurde genau nach den Angaben von Peter Meyer⁹⁾ diazotirt, und die klare Lösung in feinem Strahle

¹⁾ D. R.-P. 48709, diese Berichte 22, 785 c.

²⁾ E. Täufer, D. R.-P. 58165, diese Berichte 24, 847 c.

³⁾ E. Täufer, diese Berichte 23, 3266.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 1924.

⁵⁾ Diese Berichte 18, 2168.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 167, 144.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 203, 108.

⁸⁾ Die Phenanthrenchinondisazo- β -naphthol- α -monosulfosäure hat bereits Peter Meyer in seiner Inaugural-Dissertation (Ueber Amido- und Oxyphenanthrenchinone, Bonn 1886) beschrieben, ohne sie aber auf ihre Färbewirkung gegen ungebeizte Baumwolle untersucht zu haben.

⁹⁾ a. a. O.

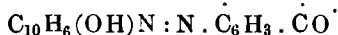
zu einer mit Eis gekühlten, verdünnten, alkalischen Lösung von 1 g Resorcin gegossen. Die Flüssigkeit nahm sofort eine prächtige violette Farbe an und schied auf Säurezusatz den Tetrazofarbstoff ab, der sich nach dem Trocknen als ein metallglänzendes, dunkelgrünes Pulver darstellte. Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, er löst sich in Soda mit gelblich-brauner Farbe. Seine Lösung in wenig Alkali ist bordeauxroth und geht bei stärkerem Alkalizusatz allmählich ins Heidelbeerfarbige über.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{16}N_4O_6$.

Procente: N 11.67.

Gef. » » 11.31.

Phenanthrenchinondisazo- β -Naphthol,



Beim Vermischen der Diazolösung von 1 g Diamidophenanthrenchinon mit einer verdünnten alkalischen Lösung von 1.2 g β -Naphthol schied sich ein blauröther Niederschlag ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde derselbe abfiltrirt, bis zur vollständigen Entfernung des gebildeten Chlorkaliums ausgewaschen und bei 100° getrocknet. In trockenem Zustande ist der Farbstoff ein grünes, metallglänzendes Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{20}O_4N_4$.

Procente: C 74.45, H 3.65.

Gef. » » 74.31, » 4.09.

Phenanthrenchinondisazo- α -Naphthol.

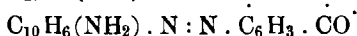
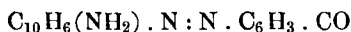
Die Darstellung dieses Farbstoffes entspricht der des β -Naphtholfarbstoffes vollkommen. Nur muss er wegen seiner Löslichkeit in verdünntem Alkali aus seiner Lösung mit Kochsalz gefällt werden. Getrocknet gleicht er seinem Isomeren vollständig, in Pastenform ist sein Farbenton ein rötherer.

Analyse: Ber. Procente: N 10.22.

Gef. » » 9.28.

Die Stickstoffbestimmung ergab wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz ein wenig zu niedrige Zahlen.

Phenanthrenchinondisazo- β -Naphtylamin,



Zu einer alkoholischen Lösung von β -Naphtylamin wurde die berechnete Menge der Diazolösung des Diamidophenanthrenchinons gegossen, wobei der Farbstoff als blauröther Niederschlag sich abschied.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{22}N_6O_2$.

Procente: C 74.71, H 4.03.

Gef. » » 74.51, » 4.55.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.

165. C. Liebermann und O. Kühling: Ueber Hygrinoxim.

(Eingegangen am 30. März.)

Das Hygrin bedarf, namentlich nachdem sich die von uns dargestellte Hygrinsäure¹⁾ durch die Untersuchungen von Ladenburg²⁾ mit keiner der 3 isomeren Piperidincarbonsäuren als identisch erwiesen hat, sehr der weiteren Aufklärung.

Es ist uns neuerdings gelungen, wenigstens die Function des Sauerstoffs im sogen. Hygrin I, welchem die Formel $C_8H_{15}NO$ zukommt, dadurch als eines Keto- (resp. Aldehyd-) Sauerstoffs zu ermitteln, dass wir das Hygrin mittels Hydroxylamin in ein schön krystallisirtes Oxim überführten.

Die Darstellung ist folgende: 20 g Hygrin I werden mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin, 8 g aus Alkohol krystallisirtem festen Kalihydrat und soviel Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, dass die Base in der heissen Flüssigkeit gelöst bleibt. Nach 3—4 Stunden wird das Erwärmen unterbrochen und die Lösung über Nacht stehen gelassen, wobei sie eine beträchtliche Menge farbloser Krystallnadeln ausscheidet. Die Mutterlauge dampft man zur Trockne, zieht wiederholt mit siedendem Alkohol aus, wobei das Chlorkalium zurückbleibt, und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol. Der hier bleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man durch Aufstreichen auf Porzellan, Anreiben mit wenig Wasser und wiederholtes Absaugen auf gefrittetem Porzellan reinigt. So erhält man eine weisse Krystallmasse, die mit der erst ausgeschiedenen identisch ist. Sie wird, wie auch die erst erhaltenen Krystalle, aus siedendem Aether umkrystallisirt und darauf beim Erkalten resp. Verdunsten in hübschen weissen Nadeln oder auch Blättchen erhalten. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus siedendem Ligroin umkrystallisirt, in dem sie sehr schwer löslich ist.

Hygrinoxim, $C_8H_{15}N \cdot NOH$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}N_2O$.

Procente: C 61.54, H 10.25, N 17.95.

Gef. » » 61.36, » 10.48, » 18.24.

¹⁾ Diese Berichte 24, 407. ²⁾ Diese Berichte 24, 2768.