

522. H. Rupe und D. Wasserzug: Notizen über chromophore Gruppierungen.

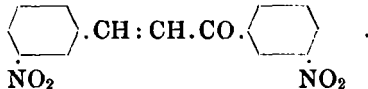
(Eingegangen am 21. October 1901.)

Durch eine Reihe wichtiger Arbeiten ist in den letzten Jahren die grosse Bedeutung der Doppelbindung als chromophore Gruppe auf's Neue in den Vordergrund gerückt worden, nicht nur der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, sondern auch zwischen C und O, C und N u. s. w. Es sei hier nur an die Arbeiten von Kehrman, Kostanecki, Liebermann, Nietzki, Noelting, Thiele u. A. erinnert. Für einen weiteren Ausbau der Lehre von der chromophoren Rolle der Doppelbindung und einer Systematik derselben würde vielleicht das Studium des Einflusses, den die verschiedene Lage der doppelten Bindung im Molekül, ferner die Combination derselben mit anderen Resten, chromophoren oder auxochromen, ausübt, von einigem Interesse sein.

In nachfolgenden Notizen sollen einige kleinere Untersuchungen, die in diesem Sinne ausgeführt wurden, beschrieben werden.

I. Ueber einige Condensationen mit *m*-Nitroacetophenon.

m-Nitrobenzyliden-*m*-Nitroacetophenon,



Man erhält diesen Körper, wenn man die alkoholische Lösung von 10 g *m*-Nitroacetophenon und 9 g *m*-Nitrobenzaldehyd mit Salzsäuregas sättigt und stehen lässt. Es scheiden sich allmählig Krystalle ab, die, aus Eisessig umkrystallisirt, blassgelbe Nadeln bilden vom Schmp. 210°.

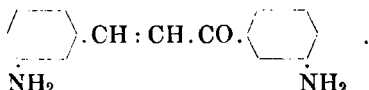
Sehr viel glatter und mit bedeutend besserer Ausbeute vollzieht sich die Condensation, wenn man in die alkoholische Lösung der berechneten Mengen an *m*-Nitroacetophenon und *m*-Nitrobenzaldehyd nur einige Tropfen Natronlauge zugiebt, worauf sich die vorher angewärmte Lösung augenblicklich bis zum Sieden erhitzt, und alsbald gelblich-weiße, kleine Krystalle schon aus dem noch warmen Alkohol sich abscheiden, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die auf die zuerst beschriebene Methode erhaltenen. Man muss hierbei allerdings ausserordentlich vorsichtig im Zusatz der Natronlauge sein, da schon wenige Tropfen zuviel eine braunschwarze Lösung geben, die vollkommen verschmiert.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin, löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform.

0.1567 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 14.2 ccm N (9°, 743 mm).

C₁₅H₁₀O₃N₂. Ber. C 60.40, H 3.35, N 9.40.
Gef. » 60.24, » 3.51, » 9.74.

m-Amidobenzyliden-*m*-Amidoacetophenon,



Trägt man langsam die obige Nitroverbindung in ein Reducionsgemisch von Zinnchlorür und Salzsäure ein, so scheidet sich ein Zinndoppelsalz als gelbliches Pulver aus. Es wird in gewohnter Weise mittels Schwefelwasserstoff entzint; das Filtrat vom Schwefelzinn engt man zweckmässig im Vacuum oder im Leuchtgasstrom ein. Das auskrystallisirende Chlorhydrat bildet hübsche, prismatische Krystalle.

0.2310 g Sbst.: 0.4883 g CO₂, 0.1255 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 15.4 ccm N (12°, 750 mm). — 0.2147 g Sbst.: 0.1955 g AgCl.

C₁₅H₁₆ON₂Cl₂. Ber. C 57.69, H 5.11, N 9.00, Cl 22.82.
Gef. » 57.18, » 5.88, » 9.08, • 22.60.

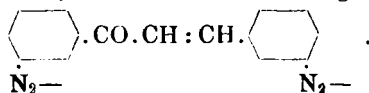
Die Base, aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Natriumsulfit ausgefällt und ausgeäthert, bildet nach dem Verdunsten des Aethers ein gelbliches Pulver; sie bräunt sich, ebenso wie ihre Salze, sehr rasch an der Luft.

Diacetylderivat. Das Chlorhydrat der Base wurde eine halbe Stunde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht, dann wurde in Wasser gegossen und das Acetylproduct mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 150°.

0.1985 g Sbst.: 15.4 ccm N (12°, 750 mm).

C₁₉H₁₈O₃N₂. Ber. N 8.70. Gef. N 9.09.

Die Tetrazoverbindung dieses Diamines kuppelt beiderseitig mit Phenolen u. s. w.; die auf solche Weise erhaltenen Tetrazofarbstoffe färben Baumwolle direct, zum Theil in schönen, vollen Tönen, an. Wenn auch substantive Tetrazofarbstoffe schon bekannt sind, bei denen die beiden Azogruppen in der Meta-Stellung zum Verbindungsglied der zwei Phenylreste stehen (wie z. B. das »Rouge de St. Denis«, eine zur Gruppe der »Mikado«-Farbstoffe gehörende Substanz), so haben wir es doch in unserem Falle mit durchaus unsymmetrisch¹⁾ construirten Verbindungen zu thun:



¹⁾ Als zum Theil unsymmetrisch constituirte Tetrazofarbstoffe kann man vielleicht die von Martin Freund kürzlich (diese Berichte 34, 3104 [1901]), dargestellten Farbstoffe des 4.4'-Diamido-7-cyanstilbens betrachten.

Die Kuppelungen¹⁾ wurden theils bei Gegenwart von Natriumacetat, theils von Soda ausgeführt; nach 24-stündigem Stehen wurde zur Vervollständigung der Reaction auf 40—45° erwärmt; die leicht löslichen Farbstoffe wurden ausgesalzen.

Im Allgemeinen zeigte sich, im Vergleich zum Benzidin, eine ziemlich bedeutende Verschiebung der Nuancen nach Roth hin.

Der β -Naphthol-Farbstoff konnte, aus Eisessig umkrystallisirt, leicht in ziegelrothen Nadelchen erhalten werden.

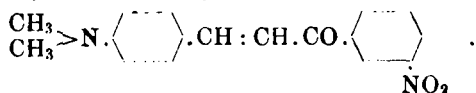
0.1542 g Sbst.: 13 ccm N (70, 750 mm).

$C_{35}H_{24}O_3N_4$. Ber. N 10.21. Gef. N 10.06.

Die Tetrazoverbindung des *m*-Amidobenzyliden-*m*-Amidoacetophenons giebt gekuppelt mit folgenden Säuren Färbungen auf Baumwolle:

mit <i>m</i> -Toluyldiaminsulfosäure . . .	reingelb
» F-Säure	gelb-orange
» Naphtionsäure	röthliches Orange
» Clève-Säure.	gelb-braun
» α -Naphtolsulfosäure-1.4	hell ziegelroth
» Chromotropsäure	kirschroth
» S-Säure.	fuchsinroth
» H-Säure	korinth
» Acetyl-H-Säure	lila
» G-Säure	rothbraun
» Amidonaphtolsulfosäure-1.8.4 . .	chocoladenbraun.

p-Dimethylamidobenzyliden-*m*-Nitroacetophenon,



Gleiche Mol.-Gewichte *p*-Dimethylamidobenzaldehyd und *m*-Nitroacetophenon werden in Alkohol gelöst; es wird unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt und nach 24-stündigem Stehen das als graugelber Krystallbrei ausgeschiedene Chlorhydrat des Condensationsproductes abgesogen. Mit Wasser zusammengebracht, zerfällt dieses Salz vollständig; es verwandelt sich in scharlachrothe Flocken, die, aus Eisessig umkrystallisirt, feuerrothe, feine Nadeln liefern; sie schmelzen bei 165°. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und in Aether, leichter in Eisessig, Aceton und Benzol. Sie färbt Wolle und Seide mit goldgelber Farbe an.

0.2230 g Sbst.: 0.5628 g CO₂, 0.1095 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 14.8 ccm N (11°, 747 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 68.91, H 5.40, N 9.45.

Gef. » 68.83, » 5.47, » 9.30.

¹⁾ Hrn. Dr. Dollfuss (z. Z. in Höchst a. M.), der uns bei der Ausführung dieser Versuche mit seinen fachmännischen Erfahrungen hilfreich unterstützte, sei auch hier unser bester Dank ausgesprochen.

Diacetyl-3.4-Dioxybenzyliden-*m*-nitroacetophenon.

Der Farbstoff wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, worauf ein Glasstab eingetaucht wurde, der mit einem Tropfen Schwefelsäure benetzt war. Die Lösung erwärmt sich momentan stark, man giesst nach beendigter Reaction auf Eis und krystallisirt die Ausfällung aus Alkohol um. Feine, seidenglänzende, fast weisse Nadeln vom Schmp. 179°. Löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, schwer löslich in Wasser.

0.2030 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{19}H_{15}O_7N$. Ber. N 3.79. Gef. N 4.0.

Diäthyl-3.4-Dioxybenzyliden-*m*-Nitroacetophenon.

1 Mol.-Gew. des Farbstoffes, 2 Mol.-Gew. Natrium und 2 Mol.-Gew. Jodäthyl wurden in alkoholischer Lösung 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der dickflüssige, schmierige Rückstand mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der Aether zur Entfernung von unveränderter Dioxyverbindung mit Natronlauge behandelt, getrocknet und abdestillirt. Es hinterblieb eine krystallinische Masse, welche, aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, feine, gelbliche Nadeln lieferte; ihr Schmp. lag bei 103°. Die Löslichkeit ist wie diejenige des Diacetylderivates.

0.2146 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{19}H_{19}O_5N$. Ber. N 4.09. Gef. N 4.25.

Basel.

523. Julius Schmidt: Ueber das 3-Nitro- und das 3-Amido-Phenanthren.

(Studien in der Phenanthrenreihe. III. Mittheilung.)

(Eingegangen am 16. October 1901.)

Wie ich vor Kurzem¹⁾ mittheilte, ist es mir gelungen, fünf isomere Mononitrophenanthrene zu isoliren. Der nächste Weg, der dazu führen konnte, die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, war bei einigen dieser Isomeren gegeben. Er musste über die Amido- und Diazo-Verbindungen zu den Monoxyphenanthrenen führen, von denen einige genau charakterisirt sind. Ich habe diesen Weg sogleich eingeschlagen und beabsichtigte, nach Abschluss der Versuchsreihen über die Resultate im Zusammenhang zu berichten.

Indessen sehe ich mich durch die Abhandlung von A. Werner und Kunz »Ueber Phenanthrylamine«²⁾ veranlasst, schon jetzt das Nach-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1463 [1901]. Anmerk. ²⁾ Ebenda 34, 2524 [1901].