

Beide Verbindungen sind daher structurisomer. Erwähnenswerth scheint noch, dass die Einwirkungen von Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin auf das Isomere des Chinophtalons sich nur durch Verdrängung des Chinaldinrestes ohne Wasserabspaltung zu vollziehen scheinen. Thatsächlich wurde bei der Reaction mit über Pottasche destillirtem, also wasserfreiem, Anilin Wasserabspaltung nicht beobachtet. — Vor Aufstellung einer Formel für das Isomere des Chinophtalons sollen noch einige Reactionen beider Verbindungen studirt werden; es mag jedoch schon jetzt darauf hingewiesen werden, dass es erst in Folge dieses Fundes leicht sein wird, endgültig zu entscheiden, ob dem Chinophtalon die Phtalid- oder die Indandion-Formel zukommt.

Die Thatsache, dass das »Isochinophtalon« sich bei höherer Temperatur in Chinophtalon umlagert, ist wohl Ursache, dass es bisher nicht gefunden wurde. Doch scheint das bekannte, reinste Chinophtalon vom Schmp. 234° mit dem Isomeren verunreinigt zu sein. Wie wir fanden, erhöht sich nämlich der Schmp. des Ersteren durch Kochen desselben mit Anilin, oder durch Umwandlung in die rothen Alkaliverbindungen, über welche in Kurzem berichtet werden wird, und Regenerirung aus denselben auf 239—240°. Es sind dies Operationen, welche das Isomere zerstören bzw. umwandeln.

Anm.: Auch aus *p*-Toluchinaldin und Phtalsäureanhydrid erhält man unter geeigneten Bedingungen ein von dem bekannten *p*-Toluchinophtalon<sup>1)</sup> verschiedenes, in Rhomben krystallisirendes Anhydroproduct, das beim Kochen mit Anilin ebenfalls Phtalanil liefert. Weitere Untersuchungen über die isomeren Phtalone sind vorbehalten.

### 372. C. Liebermann: Ueber Beizenfarbstoffe der Bittermandelölgrün- und der Rosamin-Gruppe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In dem Bestreben<sup>2)</sup>, die wichtigeren, auf oxydische Beizen nicht färbenden Farbstoffgruppen durch geeignete Einführung von Hydroxylen in beizenfärbende Verbindungen der gleichen Klasse zu verwandeln, schien mir der Versuch angezeigt, den Benzaldehyd in der Bittermandelölgrün-Darstellung durch den Protocatechualdehyd mit seinen zwei orthoständigen Hydroxylen zu ersetzen. Dieser Aldehyd,

<sup>1)</sup> Vergl. auch A. Eibner und Simon, diese Berichte 34, 2303 [1901].

<sup>2)</sup> Siehe auch meine Abhandlungen über Dioxy-Fluoresceine und -Eosine, diese Berichte 34, 2299 [1901] und 35, 1782 [1902].

welcher durch die schöne Darstellungsmethode Wegscheider's<sup>1)</sup> aus Piperonal jetzt, zum mindesten für wissenschaftliche Zwecke, leicht zugänglich geworden ist, dürfte mit Erfolg auch noch an anderen Stellen derselben Aufgabe nutzbar gemacht werden können.

Unter den Darstellungsbedingungen des Bittermandelölgrüns erhielt ich in der That aus Protocatechualdehyd und Dimethylanilin sofort einen Leukofarbstoff, welcher bei der Oxydation in einen prächtig metallglänzenden, violettblauen Farbstoff übergeht, welcher die gewöhnlichen oxydischen Beizen auf Baumwolle sehr kräftig — die Thonerdebeize violett bis blau, die Eisenbeize schwärzlichviolett — anfärbt. Von seiner nun zweiseitigen Farbstoffnatur als substantiver und adjectiver Farbstoff besitzt er gleichzeitig die Eigenschaft, auch ungebeizte Wolle und Seide schön blauviolett zu färben.

In gleicher Weise gelangt man, wenn man Protocatechualdehyd mit *m*-Dimethylamidophenol behandelt — wobei Benzaldehyd das rothe Rosamin<sup>2)</sup> (Phenylpyronin<sup>3)</sup>) liefert —, zu der Leukoverbindung eines schön rothen, metallglänzenden Farbstoffes, welcher Beizen (Thonerde violettstichig roth, Eisenoxyd grauviolett) sehr kräftig färbt.

Die vorstehenden Eigenschaften entsprechen also ganz den für die beiden Verbindungen erwarteten, und ich zweifle nicht daran, dass sie Dioxybittermandelölgrün und Dioxyrosamin sind. Leider muss ich aber augenblicklich ihre definitive Formulirung noch verschieben, da ich sie bisher, vielleicht wegen ihrer gleichzeitigen Natur als Base und Säure, noch nicht in analysenreinem, namentlich aschefreiem Zustande erhalten habe. Diese Lücke hoffe ich baldigst auszufüllen.

Bemerkenswerth ist die Abänderung der grünen Farbe des Malachitgrüns durch die beiden hinzugekommenen Hydroxyle in Blau; indessen ist diese Abänderung nicht neu. Es sind vielmehr bereits technisch verschiedene Oxybittermandelölgrüne (s. u.) bekannt, welche denselben Farbumschlag in Blau zeigen, und ebenso ist aus Dichlorbenzaldehyd und Dimethylanilin ein »Firnblau«<sup>4)</sup> dargestellt worden. Auch hat Nietzki in seiner Chemie organischer Farbstoffe bereits auf diesen Umstand hingewiesen.

In dem »Patentblau«<sup>5)</sup> liegen Monooxymalachitgrüne (sowohl der Methyl- wie der Aethyl-Reihe) vor, welche die gewöhnlichen Beizen noch nicht färben. Auch ihre sulfosauren Salze färben die gewöhnlichen Beizen nicht, wohl aber einzelne der Scheurer'schen Beizen

<sup>1)</sup> Monatshefte 14, 382 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3002 [1889]. <sup>3)</sup> Journ. pr. Chem. [2] 54, 252 [1896].

<sup>4)</sup> D. R.-P. 71 370 [1894].

<sup>5)</sup> D. R.-P. 46384 [1888].

mit hübschem, wenn auch schwachem Blau. Endlich sind von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>1)</sup> auch schon beizenfärbende blaue Farbstoffe der Bittermandelölgruppe, allerdings auf einem anderen als dem von mir eingeschlagenen Wege, nämlich durch Condensation von Tetramethylamidobenzophenon mit Pyrogallol und Dioxynaphtalin, erhalten worden.

### 373. G. Teichner: Ueber Dibromxylochinhydron.

(Eingegangen am 10. Juni 1902.)

Gelegentlich ihrer kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Oxydationsproducte halogenirter Pseudophenole<sup>2)</sup> geben Auwers und Sigel an, dass das von ihnen auf diesem Wege erhaltene Dibromxylochinon zwar nach Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und den übrigen Eigenschaften mit dem von dem Entdecker der Verbindung, Carstanjen<sup>3)</sup>, dargestellten Product übereinstimmt, dass es aber statt der von Carstanjen angegebenen gelben eine röthlich-schwarze Farbe besitzt, und statt bei 184° bei 169—170° schmilzt. Da der Körper auch bei weiterer Reinigung seine Farbe und seinen Schmelzpunkt nicht ändert und bei der Reduction in das farblose Dibromxylochinon übergeht, nehmen Auwers und Sigel an, dass er eine besondere Modification des Dibromxylochinons sei. In dieser Ansicht werden sie noch dadurch bestärkt, dass sie beim directen Bromiren von Xylochinon in Eisessig ebenfalls ihr röthlich-schwarzes Product vom Schmp. 169° erhielten.

Auch ich bin vor Kurzem beim Studium des Dibromxylochinons nach anderer Richtung wiederholt auf den erwähnten dunklen Körper gestossen. Ich habe jedoch alsbald feststellen können, dass derselbe keineswegs eine besondere Modification des Dibromxylochinons ist; er erwies sich vielmehr als nichts Anderes als Dibromxylochinhydron. Diese Verbindung erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Essigester in schönen, tiefschwarzen, in durchfallendem Licht rothbraun erscheinenden, stark glänzenden Nadeln vom Schmp. 171—172°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2013 g Sbst.: 0.2430 g CO<sub>2</sub>, 0.0463 g H<sub>2</sub>O. — 0.1990 g Sbst.: 0.2520 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 32.54, H 2.37, Br 54.23.

Gef. » 32.92, » 2.55, » 53.87.

Die Verbindung krystallisirt aus Essigester oder Eisessig in schwarzen Nadeln, aus Alkohol in schwarzbraunen Blättchen vom

<sup>1)</sup> D. R.-P. 59 868 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 425 [1902]. <sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 434.