

roth, die in verdünntem Alkali kirschroth. Es ist ein viel kräftigerer und schönerer Farbstoff als das entsprechende Benzaldioxy-cumaranon. Ein besonders hübsches und lebhaftes Roth erzeugt es auf tannirter Baumwolle, ein etwas helleres Roth auf mit Aluminium und ein röthliches Braun auf mit Eisen gebeizter Baumwolle. Gechromte Seide wird orange gefärbt.

Ber. N 4.34. Gef. N 4.43.

4'-Dimethylamido-cinnamyliden-Diacetyl-dioxy-cumaranon,
C₂₃H₂₁O₆N.

Dunkelrothe Nadelchen vom Schmp. 206°. In Aether, Alkohol und Wasser löslich. Tannirte Baumwolle wird rosa gefärbt.

Ber. N 3.44. Gef. N 3.60.

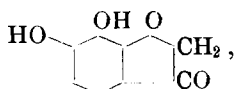
Der Dimethylparamidozimmtaldehyd, der in der Literatur noch nicht beschrieben ist, wurde uns von Hrn. Dr. A. Feder, welcher denselben dargestellt und untersucht hat, in liebenswürdiger Weise überlassen.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

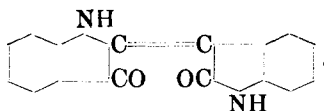
126. W. Feuerstein und K. Brass: Ueber Gallorubin.

(Eingegangen am 16. Februar 1904.)

Nach den klassischen Arbeiten A. v. Baeyer's¹⁾ lässt sich Indoxyl mit Isatin zu Indirubin vereinigen. Eine ähnliche Condensation findet auch zwischen Anhydroglykopyrogallol oder Dioxy-cumaranon,



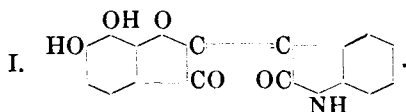
und Isatin statt und wurde zuerst von P. Friedländer und H. Rüdts ausgeführt²⁾. Die von v. Baeyer für das Indirubin festgestellte Constitution ist bekanntlich die folgende:



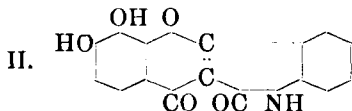
Ohne Zweifel hat daher ein aus Anhydroglykopyrogallol und Isatin gebildeter Körper eine ähnliche Constitution, ist also ein Dioxy-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2199 [1883]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1751 [1896].

indirubin, in welchem die Imidgruppe des Indoxylrestes durch Sauerstoff ersetzt ist:



Friedländer und Rüd't sprechen zwar von der Möglichkeit dieser Auffassung, nehmen aber aus mannigfachen Gründen die Bildung eines Pyronringes:



als wahrscheinlicher an.

Ohne von dieser Friedländer-Rüd't'schen Arbeit Kenntniss zu besitzen, haben auch wir Anhydroglykopyrogallol mit Isatin condensirt. Da unsere Resultate in einigen Einzelheiten mit denen der genannten Forscher nicht ganz übereinstimmen, und wir ausserdem eine Anzahl neuer Thatsachen beobachtet haben, glauben wir dieselben immerhin mittheilen zu dürfen.

Das Condensationsproduct bezeichnen wir, seiner Analogie mit dem Indirubin zufolge, als Gallorubin.

Gallorubin, $C_{16}H_9O_5N$.

Während das Isatin, wie auch Dioxycumaranon an und für sich schwer in Wasser löslich sind, wird ein äquimolekulares Gemenge beider von Wasser in der Siedehitze leicht aufgenommen. Man stellt sich eine derartige Lösung aus 14.7 g Isatin und 16.6 g Dioxycumaranon in 150 ccm Wasser dar, lässt sie unter Umschütteln in etwa 450 g rauchender Salzsäure einfließen und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade. Als bald scheidet sich aus der dunkelviolethroth gewordenen Flüssigkeit ein krystallinischer, grünschwarzer Niederschlag in dichten Massen ab, welcher aus dem Chlorhydrat des Gallorubins besteht. Die Reaction ist nach Verlauf einer Stunde vollendet. Man lässt völlig erkalten und saugt dann das Chlorhydrat scharf ab. Durch Digeriren mit kochendem Wasser wird daraus der Farbstoff in Freiheit gesetzt, wobei die Farbe des Niederschlags in's Rothe umschlägt. Die salzsäurefreie, ausgewaschene Substanz wird bei 100° getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle, braunrothe, prismatische Nadeln, die einen grünen Flächenschimmer besitzen. Sie enthalten 1 Molekül Krystallalkohol, welches im Trockenkasten langsam abgegeben wird; beim Aufbewahren

über concentrirter Schwefelsäure oder im luftverdünnten Raum erleiden sie **keinen Gewichtsverlust**.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz verlor bei 120—130° 1. 13.50 pCt., 2. 13.39 pCt., 3. 13.37 pCt. ihres Gewichts. Theoretisch enthält $C_{16}H_9O_3N + C_2H_6O$ 13.49 pCt. C_2H_6O .

Die alkoholfreie Substanz stellt ebenfalls glänzende, braunrothe Krystalle dar, die aber kleiner sind und den grünen Flächenschimmer wesentlich eingebüsst haben. Der Schmelzpunkt lässt sich wegen der dunklen Färbung nicht genau feststellen; er liegt bei 300°. Der Körper ist ziemlich leicht in siedendem, absolutem Alkohol löslich, wird aber von wässrigem Alkohol nur äusserst schwer aufgenommen. Wasser fällt aus der alkoholischen Lösung eine voluminöse Gallerte von carminrother Farbe, die spurenweise wasserlöslich ist. Die Krystalle sind in Wasser vollkommen unlöslich. Von verdünnten Alkalien wird die Verbindung zunächst mit violetter Farbe aufgenommen, mit mehr Alkali erhält man eine prächtig königsblaue Lösung, aus welcher concentrirte Lauge ein indigoblaues Alkalisalz niederschlägt. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft grün und entfärben sich nach einiger Zeit vollständig. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine intensiv violett gefärbte Lösung. Das Gallorubin ist ein kräftiger Beizfarbstoff, dessen Metalllacke hauptsächlich bräunlich violett gefärbt sind; nur der Zinnlack spielt mehr in's Rothe, der Eisenlack dagegen in's Braune über. Die Ausfärbungen sind gegen Seifen wenig beständig.

$C_{16}H_9O_3N$. Ber. C 65.08, H 3.05, N 4.75.
Gef. » 65.51, 65.25, » 3.57, 3.40, » 4.87.

Triacetyl-gallorubin, $C_{22}H_{15}O_3N$.

Es entsteht bei Anwendung der üblichen Acetylmethode (kurzes Kochen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat) nur in sehr schlechter Ausbeute und mit niedrigeren Acetylierungsstufen vermengt. Glatt erfolgt die Darstellung des erschöpfend acetylierten Productes bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel. Beispielsweise werden 2 g Gallorubin mit 50 g Acetanhydrid und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit während kurzer Zeit zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Acetylverbindung als ein alsbald flockig erstarrendes, gelbes Oel ab. Sie wird behufs Reinigung in Chloroform, von welchem sie leicht aufgenommen wird, gelöst und mit warmem Alkohol gefällt. So erhält man orangegelbe, zarte Nadelchen, die in Alkalien unlöslich sind und bei 234° schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien tritt leicht Verseifung ein.

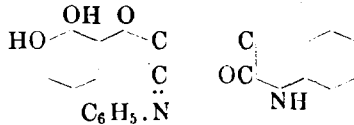
$C_{22}H_{15}O_5N$. Ber. C 62.70, H 3.55, N 3.49.
Gef. » 62.21, 62.63, » 3.90, 3.73, » 3.62.

Eine Diacetylverbindung $C_{20}H_{13}O_7N$ würde verlangen:
C 63.32, H 3.43, N 3.69.

Offenbar ist eine Acetylgruppe in den Isatinrest getreten.

Einwirkung von Anilin auf Gallorubin.

Erwärmt man Gallorubin (2 g) mit überschüssigem Anilin (15 g) kurze Zeit zum Kochen, so verschwindet die anfänglich rothe Farbe der Lösung, um einer grünlichgelben Platz zu machen. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit etwa der gleichen Menge Alkohol aufgenommen und in verdünnte Essigsäure gegossen. Dadurch erhält man die Substanz in voluminösen, krystallinischen Flocken von grünlichgelber Farbe. Sie lösen sich nur schwer in siedendem Alkohol und krystallisiren meistens erst auf Zusatz von warmem Wasser zu der eingeengten alkoholischen Lösung in kleinen, grünlichen Blättchen aus, die bei 257° schmelzen. Die im Exsiccator getrocknete Verbindung erleidet keinen Gewichtsverlust im Trockenkasten, selbst nicht bei 130° . In dieser Substanz haben wir ein Azomethinderivat nachstehender Constitution:



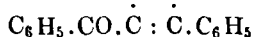
erwartet. Indessen zeigen die Analysen unzweifelhaft, dass eine um ein Molekül Wasser reichere Verbindung entstanden ist; Letztere entspricht dann der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_5N_2$, das Azomethin wäre $C_{22}H_{14}O_4N_2$.

$C_{22}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 71.35, H 3.78, N 7.56.
 $C_{22}H_{16}O_5N_2$. » » 68.04, » 4.12, » 7.22.
Gef. » 67.69, » 4.64, » 7.06.

Somit ist die summarische Gleichung, durch welche sich die Entstehung dieser Verbindung ausdrücken lässt:



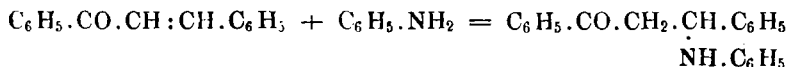
Diese Thatsache bietet nichts Befremdendes, wenn man bedenkt, dass das Gallorubin die Atomverkettung



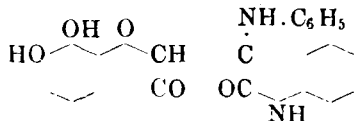
enthält, da durch Untersuchungen von Tambor und Wildi¹⁾ gezeigt worden ist, dass das Benzalacetophenon, welches die gleiche Anord-

¹⁾ Diese Berichte 31, 353 [1898].

nung der Atome aufweist, Anilin an der Stelle der doppelten Bindung nach dem wahrscheinlichen Schema:



anzulagern vermag. Es ist deshalb anzunehmen, dass dem Einwirkungsproduct des Anilins auf Gallorubin eine ähnliche Structur, wie etwa



zukommt. Uebereinstimmend mit seiner Constitution wollen wir ihm den Namen »Anilinodihydrogallorubin« geben.

Das Anilinodihydrogallorubin löst sich in Alkalien mit grünelber Farbe und wird aus den alkalischen Lösungen durch Säuren unverändert ausgefällt. Bei längerem Kochen mit wässrigen oder bei kurzem Sieden mit alkoholischen Säuren wird es in die Componenten gespalten. Es stellt noch einen schwachen Reizfarbstoff dar; die Ausfärbungen erscheinen je nach der Art der Metalloxyde bräunlich bis grünlichgelb.

Mülhausen i/E., Chemieschule.

127. Arnold Reissert: Ueber die Condensation zwischen aromatischen Nitrokörpern und Verbindungen mit reactionsfähigen Methylengruppen.

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Bereits vor einer längeren Reihe von Jahren hat man die Beobachtung gemacht¹⁾, dass Lösungen mehrfach nitrirter Benzolderivate bei Gegenwart alkoholischer oder auch wässriger Alkalilauge intensive Färbungen zeigen, wenn man sie mit gewissen Aldehyden oder Ketonen versetzt, doch ist die Ursache des Auftretens dieser Farbenseheinungen bisher unerforscht geblieben:

Versuche, welche ich behufs Aufklärung dieser Reactionen unternommen habe, führten mich zu folgenden Ergebnissen.

Zunächst hat sich gezeigt, dass die Farbenseheinungen nicht als Gruppenreaction von Aldehyden bezw. Ketonen aufzufassen sind,

¹⁾ Janovsky, diese Berichte 24, 971 [1891]; Willgerodt, diese Berichte 25, 603 [1892]. — Béla von Bittó, Ann. d. Chem. 269, 377.