

89 E. Noeltig und W. Wortmann: Ueber die Diamino-anthrachinone.

(Eingegangen am 27. Januar 1906.)

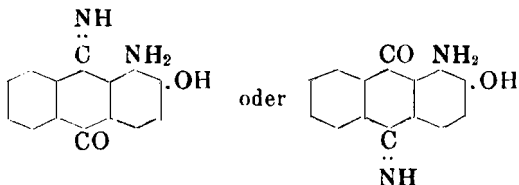
In Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 3. Auflage, Band III, S. 413—414 und 3. Supplementband S. 297 sind folgende Diaminoanthrachinone erwähnt:

a) α -Diaminoanthrachinon, sogenanntes Anthracenorange, Schmp. 236°; aus dem Dinitroanthrachinon von Böttger und Petersen erhalten.

b) β -Diaminoanthrachinon. Schmilzt noch nicht bei 300°; aus dem Dinitroanthrachinon von Fritzsche.

c) 1.2-Diaminoanthrachinon aus Alizarin und Ammoniak.

Diese Verbindung ist, wie man jetzt weiss, gar kein Diaminoanthrachinon, sondern eine imidartige Verbindung:



Das wirkliche 1.2-Derivat ist von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. durch Nitrierung des 1-Aminoanthrachinoncarbaminsäureesters, Hydrolyse und Reduction erhalten worden, aber noch nicht näher beschrieben. D. P. A. F. 18881 IV/12,0.

d) 1.5-Diaminoanthrachinon von Römer; Schmp. oberhalb 300°.

e) 1.4-Diaminoanthrachinon; Schmp. nicht angegeben.

Weiter findet sich noch in D. R.-P. 135634 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. ein 2.6-Diaminoderivat beschrieben, welches aus der entsprechenden Disulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten wird. Schmp. 310—320° (Friedländer, VI, 309).

Wir haben einige dieser Verbindungen einer näheren Untersuchung unterzogen.

Diamino-anthrachinon von Römer.

Das nach Römer¹⁾ gewonnene Dinitroanthrachinon enthält nach dem D. R.-P. 72685 der »Badischen Anilin- und Soda-Fabrik« ausser dem schon von obigem Autor studirten 1.5-Derivat noch das α -Derivat von Böttger und Petersen und ein δ -Derivat, deren Trennung angegeben wird. Statt die Nitroderivate nach diesem Verfahren auf-

¹⁾ Diese Berichte 16, 363 [1883].

zuarbeiten, haben wir es vorgezogen, das gesammte Nitrirungsproduct der Reduction zu unterwerfen und die Diamine zu trennen. Wir verfahren hierbei folgendermaassen:

250 g eines nach Römer dargestellten Dinitroanthrachinons wurden in eine Lösung von 1500 g Schwefelnatrium in Wasser eingetragen und während einer Stunde in gelindem Sieden erhalten. Es tritt dabei zuerst Lösung des gelben Körpers ein, wobei die Farbe der Flüssigkeit nach Grün umschlägt, und dann Abscheidung des rothen Reductionsproductes. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Trennung der Diamine wurde das Gemisch, ca. 200 g, mit 400 ccm Wasser zu einem Brei angerührt und 800 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. zugesetzt, wobei alles durch Umrühren in Lösung ging. Dann setzt man noch 400 ccm Wasser zu, kocht auf und filtrirt nöthigenfalls durch Glaswolle. Nach wenigstens 24-stündigem Stehen filtrirt man über Asbest ab. Auf dem Filter bleibt ein Diaminoanthrachinon als Sulfat zurück, das durch Eintragen in Wasser zersetzt wird. Ausbeute 78 g Rohproduct. Durch Umkrystallisiren aus gleichen Volumtheilen 66-grädiger Schwefelsäure und Wasser und Zersetzen des abgeschiedenen Sulfates erhält man es in reinem, krystallisirten Zustande vom Schmp. 319°. Weiteres Umkrystallisiren erhöht den Schmelzpunkt nicht mehr. Die Verbindung ist die Römer'sche, denn sie lässt sich durch Diazotiren und Verkothen in Anthrarufin verwandeln. Zu den Römer'schen Angaben ist noch beizufügen, dass das Amin in oxalsäurehaltigem Wasser in der Hitze löslich ist und beim Erkalten der Flüssigkeit unverändert abgeschieden wird.

Erhitzt man 0.5 g des Diamins mit 2 g Benzoylchlorid und 5 g Dimethylanilin 1 Stunde zum Sieden, so wird die Dibenzoylverbindung abgeschieden. Man giesst auf Thon, kocht die zurückgebliebenen gelben Krystalle zuerst mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser aus und krystallisirt aus Nitrobenzol um. Schmp. oberhalb 350°. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leichter in Benzol.

0.113 g Sbst.: 6.4 ccm N (22.5°, 750 mm).

$C_{14}H_6O_2(NH.COC_6H_5)_2$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.34.

Der Schmelzpunkt der bereits von Römer dargestellten Diacetylverbindung liegt bei 317°.

Das schwefelsaure Filtrat des Gemisches wird dann in mehrere Liter kaltes Wasser gegossen; die Basen werden hierdurch vollständig gefällt. Dann wird abgesaugt, noch feucht vom Filter gespült, ca. 1/2 Stde. gekocht, abermals filtrirt und schliesslich getrocknet. Gewicht 120 g. Das Product wird darauf mit der 2 1/2-fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid und ebenso viel Eisessig 1 Stde. am Rückflusskühler gekocht. Man lässt 24 Stdn. stehen, saugt ab, fügt zum Filtrat 5 ccm Wasser und

lässt abermals 24 Stunden stehen, wobei noch einige Gramm der Diacetylverbindung abgeschieden werden. Im Filtrat bleiben Isomere gelöst, deren Untersuchung später mitgeteilt werden soll. Die Diacetylverbindung wird nach dem Trocknen mit der 10-fachen Gewichtsmenge 66-grädiger Schwefelsäure vorsichtig über der Flamme gelöst und ca. $\frac{1}{2}$ Stunde bei 80° gehalten. Durch Eingiessen in Wasser und Behandeln des Niederschlages mit Ammoniak erhält man die freie Base, die man aus Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol oder verdünntem Pyridin krystallisirt. Der Schmelzpunkt des reinen Diamins liegt bei 262° und wird durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert. Krystallisirt man die zuerst erhaltene Diacetylverbindung aus Nitrobenzol und verseift erst dann, so erhält man sofort Diamin vom richtigen Schmelzpunkt. An rohem, aber schon ziemlich reinem Product wurden 70 g erhalten. Die Analyse ergab für Diaminoanthrachinon stimmende Resultate.

0.158 g Sbst.: 0.408 g CO_2 , 0.063 g H_2O . — 0.197 g Sbst.: 20.9 ccm N (22° , 743 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$. Ber. C 70.59, H 4.20, N 11.76.

Gef. » 70.43, » 4.42, » 11.47.

Dieses bei 262° schmelzende Präparat ist reines 1.8-Diaminoanthrachinon; es stimmt mit einem uns von den Höchster Farwerken freundlichst zur Verfügung gestellten Product überein, welches aus reiner 1.8-Anthrachinonsulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten war. Es ist eine schwache Base, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin. Die Löslichkeit ist bedeutend grösser als die des 1.5-Derivates. Schwefelsäure und Salzsäure geben die entsprechenden Salze. In oxalsäurehaltigem Wasser löst es sich in der Hitze auf und wird beim Erkalten als freie Base wieder abgeschieden.

Dibenzoylverbindung.

Durch Kochen von 0,5 g Diamin mit 2 g Benzoylchlorid und 5 g Dimethylanilin während einer Stunde, erhält man die Dibenzoylverbindung in glitzernden, gelben Nadeln. Am besten giesst man die Flüssigkeit auf Thon, kocht die zurückgebliebenen Krystalle zur Entfernung von etwa noch anhaftender Base zuerst mit salzsäurehaltigem und dann mit gewöhnlichem Wasser aus, filtrirt und trocknet. Die Verbindung lässt sich aus Nitrobenzol umkrystallisiren; im übrigen ist sie unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leichter in Benzol. Schmp. 324° .

0.091 g Sbst.: 5.3 ccm N (23° , 748 mm).

$(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{NH}.\text{COC}_6\text{H}_5)_2$. Ber. N 6.28 Gef. N 6.46.

Diacetylverbindung.

Durch Kochen des Diamins während 1 Stunde mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid und ebenso viel Eisessig, erhält man die Diacetyl-

verbindung in braungelben Nadeln, die man aus Nitrobenzol umkrystallisiren kann. Schmp. 284°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie fast unlöslich.

0.16 g Sbst.: 13 ccm N (25.5°, 740 mm).

$C_{14}H_6O_2(NH.C_2H_3O)_2$. Ber. N 8.70. Gef. N 8.80.

Sulfat.

Löst man 2 g Diamin in einer Mischung von 20 g Schwefelsäure von 66° Bé. und 24 ccm Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das Sulfat in schwarzglänzenden Nadeln aus.

0.162 g Sbst.: 0.123 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_6O_2(NH_2)_2.H_2SO_4$. Ber. S 9.53. Gef. S 9.81.

Chlorhydrat.

Löst man das Diamin in reiner Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so erhält man die salzsaure Verbindung als rothbraune, amorphe Masse. Nach der Analyse bindet 1 Molekül Diamin nur 1 Molekül Salzsäure.

0.164 g Sbst.: 0.085 g $AgCl$.

$C_{14}H_6O_2(NH_2)_2.HCl$. Ber. Cl 12.92. Gef. Cl 12.81.

Diamino-anthrachinon von Böttger und Petersen.

Die nach den Angaben obiger Autoren dargestellte Verbindung schmilzt in der That bei etwa 236°, aber sie ist nicht einheitlich. Behandelt man sie nämlich genau wie oben für die Römer'sche angegeben, so findet man 1.5- und 1.8-Derivat, nebst Isomeren, deren Acetderivate leichter löslich sind und in den Mutterlaugen verbleiben. Das α -Diaminoanthrachinon von Böttger und Petersen ist also als einheitliche Verbindung aus der Literatur zu streichen, und ebenso wird man wohl gut daran thun, den nichtssagenden Namen Anthracenorange fallen zu lassen.

Diamino-anthrachinon von Fritzsche.

Das rohe, nach der Vorschrift des Entdeckers durch Kochen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure dargestellte Dinitroanthrachinon¹⁾, welches erhebliche Mengen von nichtnitrirem Anthrachinon enthält, wurde direct der Reduction mit Schwefelnatrium unterworfen. Das Reductionsproduct wurde mit Schwefelsäure (1:1) behandelt, wobei das Anthrachinon zurückbleibt, und die Base aus der sauren Lösung mit Alkali gefällt. Mit Zinnoxidul und Alkali war sie

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1869, 114 (15 g Anthracen, 500 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und 2500 ccm Wasser); im Beilstein steht irrthümlicher Weise 250 ccm).

auch schon von E. Schmidt¹⁾ dargestellt worden, der sie durch Sublimation in dunkelrothen, bei 300° noch nicht schmelzenden Nadeln erhielt. Wir konnten die Base auch durch Krystallisation aus Nitrobenzol oder mit Alkohol in orange gelben Nadeln erhalten, die oberhalb 330° schmolzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln.

0.289 g Sbst.: 0.748 g CO₂, 0.117 g H₂O. — 0.216 g Sbst.: 22.5 ccm N (16°, 740 mm).

C₁₄H₆O₂(NH₂)₂. Ber. C 70.59, H 4.20, N 11.77.

Gef. » 70.59, » 4.50, » 11.82.

Der Körper löst sich in Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe; durch Zusatz des gleichen Volumtheils Wasser werden beim Erkalten farblose Nadeln abgeschieden, die sich jedoch an der Luft rasch röthlich färben. Der Körper stellt das Sulfat vor. Durch viel Wasser wird er wieder zersetzt.

0.313 g Sbst.: 0.223 g BaSO₄.

C₁₄H₆O₂(NH₂)₂.H₂SO₄. Ber. S 9.53. Gef. S 9.65.

Löst man das Diamin in mässig concentrirter Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so erhält man das Chlorhydrat, das durch viel Wasser wieder zersetzt wird.

0.270 g Sbst.: 0.135 g AgCl.

C₁₄H₆O₂(NH₂)₂.HCl. Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 12.60.

Erhitzt man den Körper mit Acetanhydrid während 2 Stunden zum Sieden, so erhält man die Diacetverbindung, die man aus viel Nitrobenzol umkrystallisiren kann. Sie schmilzt oberhalb 350°.

0.037 g Sbst.: 7.2 ccm N (24°, 735 mm).

C₁₄H₆O₂(NH.COCH₃)₂. Ber. N 8.70. Gef. N 8.97.

Diazotirt man die salzsaure Lösung des Diamins mit wässrigem Natriumnitrit und giesst in eine sodaalkalische Lösung von α -Naphtholsulfosäure, so erhält man einen rothen Farbstoff, der Baumwolle direct anfärbt, wenn auch nicht sehr intensiv.

Löst man eine abgewogene Menge des Diamins in 66-grädiger Schwefelsäure und fügt die berechnete Menge Nitrosylsulfat bei Zimmertemperatur zu, so werden die beiden Amidgruppen fast momentan diazotirt. Giesst man dann in Wasser und kocht, so erhält man eine Abscheidung gelber Flocken, die in Alkali löslich sind und durch Ansäuern wieder ausgefällt werden. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in goldglänzenden Prismen. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 335°. In Schwefelsäure von 66° Bc. löst sie sich blauschichtig roth; ausserdem ist sie löslich in kaltem Barytwasser. Auf Grund dieser Eigenschaften dürfte der Körper als Isoanthraflavinsäure zu betrachten sein. Löst man ihn in Acetanhydrid, fügt einige

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F. 9, 266

Tropfen Schwefelsäure zu und erwärmt zum Sieden, so erhält man nach dem Eintragen in Wasser einen gelben Körper, der aus Alkohol in fast farblosen Blättchen krystallisirt und bei 191° schmilzt. Da Diacetylisoanthraflavinsäure in der Literatur bereits als bei 195° schmelzend angegeben ist, haben wir unser Product sicherheitshalber analysirt.

0.109 g Sbst.: 0.266 g CO_2 , 0.040 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{O}.\text{COCH}_3)_2$. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. • 66.61, » 4.03.

Löst man die Isoanthraflavinsäure in Kalilauge und setzt so lange unter Umschütteln und event. Erwärmen Dimethylsulfat zu, bis die Lösung farblos erscheint und eine Abscheidung von gelben Flocken enthält, so erhält man den Dimethyläther, der, aus Eisessig krystallisirt, bei 214° schmilzt. Erhitzt man die Säure ferner mit ganz concentrirter Kalilauge im Reagensglase, so erhält man Anthrapurpurin, wie uns ein Färbeversuch auf gebeizter Baumwolle zeigte. Einen weiteren Beweis dafür, dass wir es hier mit 2.7-Dioxyanthrachinon zu thun haben, erhielten wir noch durch den Vergleich mit zwei uns von den »Höchster Farbwerken« gütigst zur Verfügung gestellten Producten, nämlich reiner Isoanthraflavinsäure und deren Dimethyläther. Beide Producte, sowie das aus der Dioxyverbindung hergestellte Diacetderivat stimmten mit den unsrigen überein, wie aus dem Schmelzpunkt des Körpers an und für sich, sowie auch der Mischungen mit den unsrigen hervorgeht.

Das aus Fritzsche's Reactiv dargestellte Diamin ist also 2.7-Diamidoanthrachinon, das Reactiv selbst das entsprechende Dinitroderivat. Da wir durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Diamins den Schmelzpunkt nicht erhöhen konnten und auch in den Mutterlaugen kein anderes Product fanden, dürfte die Nitrirung wohl ein einheitliches Product liefern.

1.4-Diamino-anthrachinon.

Nach den D. R.-P. 125391 und 135561 (Friedländer, VI, 297), wird diese Verbindung aus α -Aminoanthrachinon durch Acetyliren, Nitriren, Verseifen und Reduciren des so erhaltenen Nitroaminoanthrachinons dargestellt. Wir erhielten es auf diese Weise, wie auch aus der Oxaminsäure durch Nitrirung in schwefelsaurer Lösung. Durch Erhitzen von α -Amino-anthrachinon mit der fünffachen Menge krystallisirter Oxalsäure während 2 Tagen auf $150-160^{\circ}$ erhält man die Oxaminsäure. Man kocht mit Wasser aus, filtrirt ab, wäscht mit Alkohol und Aether und trocknet eine halbe Stunde bei 120° . Schmp. 226° .

0.183 g Sbst.: 7.8 ccm N (24° , 738 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 4.74. Gef. N 4.63.

Man suspendirt 5 g der Oxaminsäure in 50 ccm Schwefelsäure von 66° Be. und versetzt bei 5° langsam mit 4.6 g 25-proc. Nitrirsäure (250 g reiner Salpetersäure i. L.).

Nach Verlauf von wenigen Stunden filtrirt man den gelben Niederschlag über Asbest. Durch Zusatz von Wasser zum Filtrat kann man noch eine weitere Menge etwas weniger reiner Substanz gewinnen. Durch Verseifen mit Soda erhält man einen rothen Körper, der, aus Nitrobenzol krystallisirt, bei 296° schmilzt (die Farbenfabriken in Elberfeld geben an 290—295°): 1-Amido-4-nitro-anthrachinon.

0.132 g Sbst.: 12.1 ccm N (12°, 733 mm).

$C_{14}H_6O_2(NH_2)(NO_2)$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.49.

Durch Reduction mit Schwefelnatrium in alkalischer Lösung nach dem D. R.-P. 125391 der Farbenfabriken erhält man das 1.4-Diamino-anthrachinon. Es ist schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Alkohol, sehr leicht in Benzol und Nitrobenzol. In Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich unter Bildung der entsprechenden Salze mit rothgelber Farbe. Zur Krystallisation eignet sich am besten Alkohol. Schmp. 268°.

0.112 g Sbst.: 0.290 g CO_2 , 0.045 g H_2O . — 0.202 g Sbst.: 20.9 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$. Ber. C 70.60, H 4.20, N 11.76.
Gef. » 70.74, » 4.47, » 11.81.

Die Diacetylverbindung wird wie die vorhergehenden dargestellt. Sie bildet rothgelbe Nadeln und schmilzt bei 271°.

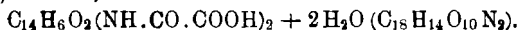
0.179 g Sbst.: 13.7 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{14}H_6O_2(NH.CO.CH_3)_2$. Ber. N 8.70. Gef. N 8.73.

Tetraamino-anthrachinon.

Das Tetraaminoanthrachinon wurde aus dem Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon dargestellt, welches von den Farbenfabriken Elberfeld, D. R.-P. 127780 (Friedländer, VI, 299) und 143804 (Frdl., VII, 199), aus der Diacetylverbindung, von den Höchster Farbwerken aus der Dioxaminsäure des Diamins erhalten wird (D. R.-P. 158076, Frdl., VII, 776). Wir haben zur Darstellung die letztere Methode angewandt. 1.5-Diamino-anthrachinon wurde mit der 5 fachen Menge krystallisirter Oxalsäure während 16 Stunden auf 150—160° erhitzt, das erhaltene Product mit Wasser ausgekocht, heiss abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und dann $\frac{1}{2}$ Stunde bei 120° getrocknet. Der so erhaltene Körper stellt ein gelbes Pulver dar, das sich bei 250° zu röthen und bei ca. 300° zu zersetzen beginnt. Die Analysen ergaben:

0.234 g Sbst.: 0.440 g CO₂, 0.07 g H₂O. — 0.145 g Sbst.: 9.3 ccm N (27°, 749 mm).



Ber. C 51.67, H 3.35, N 6.7.

Gef. » 51.31, » 3.0, » 6.99.

Diese Werthe entsprechen nicht der reinen Dioxaminsäure, sondern einer Verbindung mit 2 Molekülen Wasser. Durch einstündiges Erhitzen auf 140° und zweistündiges auf 150° verloren 0.939 g an Gewicht 0.089 g, während 0.081 g 2 Molekülen Wasser entsprechen würden. Die Verbrennung ergab alsdann:

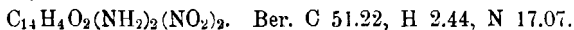
0.209 g Sbst.: 0.433 g CO₂, 0.053 g H₂O. — 0.125 g Sbst.: 8 ccm N (15°, 748 mm).



Gef. » 56.46, » 2.87, » 7.36.

Die Dioxaminsäure wurde der Nitrirung unterzogen, indem je 10 g derselben in 200 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. suspendirt, auf 5° abgekühlt und dann mit 14.4 g Nitrirsäure von 25 pCt. langsam versetzt wurden, wobei man die Temperatur allmählich auf 15° steigen liess. Nach dem Zusatz der Nitrirsäure hatte sich der Körper völlig gelöst. Man liess dann bis zum nächsten Morgen stehen, filtrirte den Niederschlag über Asbest ab und wusch mit Schwefelsäure nach, bis derselbe eine rein gelbe Farbe angenommen hatte. Der Schmelzpunkt lag über 330°. Da wir ein geeignetes Krystallisationsmittel nicht fanden, haben wir aus der Verbindung direct, durch Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Soda, die in wenig Wasser gelöst war, die Oxalsäure abgespalten. Der auf diese Weise erhaltene rothe Körper lässt sich sehr schön aus Nitrobenzol krystallisiren. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 330°. Durch die Analyse wird er als Dinitrodiamidoanthrachinon charakterisirt.

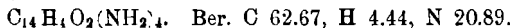
0.112 g Sbst.: 0.212 g CO₂, 0.024 g H₂O. — 0.082 g Sbst.: 12.1 ccm N (10°, 740 mm).



Gef. » 51.62, » 2.41, » 17.19.

5 g des Rohproductes wurden mit 30 g Schwefelnatrium, das in wenig Wasser gelöst war, ca. 5 Minuten zum Sieden erhitzt, dann noch eine Stunde im Dampfbade erwärmt, der erhaltene blaue Körper abgesaugt und auf Thon getrocknet. Beim Auskochen mit viel Alkohol geht fast alles in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich schöne, rothbraune, bei 332° schmelzende Nadeln aus, die reines Tetraaminoanthrachinon sind.

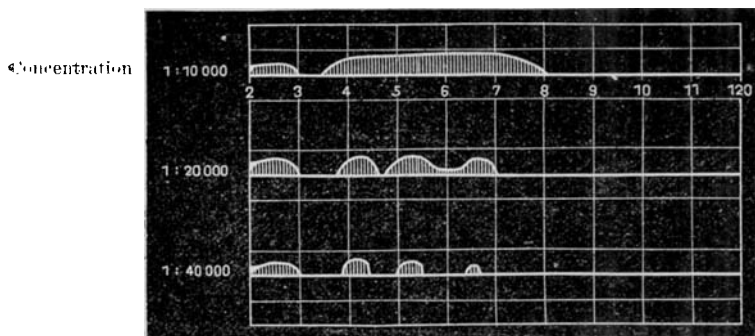
0.053 g Sbst.: 0.121 g CO₂, 0.022 g H₂O. — 0.06 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 749 mm).



Gef. » 62.28, » 4.62, » 21.09.

Spectrum.

0.01 g werden in einer Mischung von 4 ccm Wasser und 96 ccm Eisessig gelöst. Die Natriumlinie wird auf 50 eingestellt.



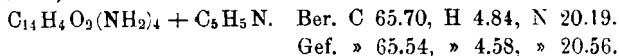
Tetraaminoanthrachinon, in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, färbt tannirte Baumwolle violettstichig blau. Auf Seide zieht es schlecht.

Erhitzt man dagegen 0.5 g in Eisessig mit 2 g Dimethylsulfat unter Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat 4–5 Stunden, verdunstet die Flüssigkeit und nimmt die rückständige Masse mit heissem Wasser auf, so erhält man unter denselben Färbebedingungen auf tannirter Baumwolle ein reines, intensives Blau und auch auf Seide eine ganz bedeutende Färbung. Durch Methylierung wird also hier, wie sonst oft, die Basicität und die Affinität zur Gespinnstfaser erhöht.

Pyridin-Doppelverbindung.

Löst man das Tetraamin in heissem Pyridin und giebt zur Lösung das doppelte Volumen heissen Wassers, kocht noch einige Minuten, filtrirt und lässt erkalten, so erhält man die Pyridindoppelverbindung in rothbraunen Nadeln.

0.097 g Sbst.: 0.233 g CO_2 , 0.04 g H_2O . — 0.15 g Sbst.: 26.3 ccm N (12° , 752 mm).



Sulfat.

Löst man ca. 15 g Tetraamin beim Kochen in 50 ccm Wasser und 13 ccm Schwefelsäure und filtrirt, so scheidet sich sofort das Sulfat in Nadeln aus. Die Schwefelbestimmung zeigt, dass 1 Molekül Tetraamin 2 Moleküle Schwefelsäure bindet.

0.189 g Sbst.: 0.195 g BaSO_4 .



Das Sulfat ist unlöslich in Wasser und geht erst durch Zusatz von freier Mineralsäure mit rother Farbe in Lösung.

Tetraacetylverbindung.

Erhitzt man reines Tetraamin mit der dreifachen Gewichtsmenge Acetanhydrid und ebensoviel Eisessig zum Sieden, so scheidet sich während dem Kochen das Tetracetylderivat in Form von orangerothen Nadeln ab. Führt man die Acetylierung in grösserer Concentration aus, so erhält man das Product in dicken, grün schimmernden Krystallen. Schmp. oberhalb 330°.

0.115 g Sbst.: 12.9 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{14}H_4O_2(NH.COCH_3)_4$. Ber. N 12.85. Gef. N 12.97.

Einwirkung von Dinitro-chlorbenzol auf das Tetraamin.

Man löst durch Kochen am Rückflusskühler ca. 2 g Tetraamin in 100 ccm Alkohol, fügt die auf 4 Moleküle berechnete Menge Dinitrochlorbenzol und entsprechend wasserfreies Natriumacetat, in 50 ccm Alkohol gelöst, hinzu und kocht 4 Stunden, wobei die blaue Farbe der Lösung nach grün umschlägt. Der abfiltrirte, rothbraune Niederschlag wird mit heissem Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht und abfiltrirt. Das Product erwies sich als unlöslich in allen angewandten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Nitrobenzol, in welchem es sich in der Hitze leicht löst und beim Erkalten in Form von grün schimmernden, bei 340° noch nicht schmelzenden Nadeln abgeschieden wird. In Eisessig ist es mit grüner Farbe in Spuren löslich, wird jedoch durch die geringste Menge Wasser wieder ausgefällt.

0.107 g Sbst.: 0.218 g CO_2 , 0.035 g H_2O . — 0.099 g Sbst.: 16.6 ccm N (13°, 744 mm).

Gef. C 55.39, H 3.44, N 19.29.

Die Resultate zeigen, dass hier nur ein Dinitrobenzolkern eingetreten ist, denn 55.3 pCt. C, 3.22 pCt. H und 19.34 pCt. N entsprechen der Formel $C_{14}H_4O_2(NH_2)_3.NH.C_6H_3(NO_2)_2$, während die Formel $C_{14}H_4O_2[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_4$ 48.87 pCt. C, 2.14 pCt. H und 18 pCt. N verlangen würde.

Versuche zur Darstellung von Triaminoanthrachinon aus dem Diamin durch Nitriren mit nur einem Mol.-Gew. Salpetersäure führten bis jetzt nicht zu dem gewünschten Resultate, denn neben unverändertem Diamin wurde nur Dinitrodiaminoverbindung erhalten.

Mülhausen i/E. Chemieschule.