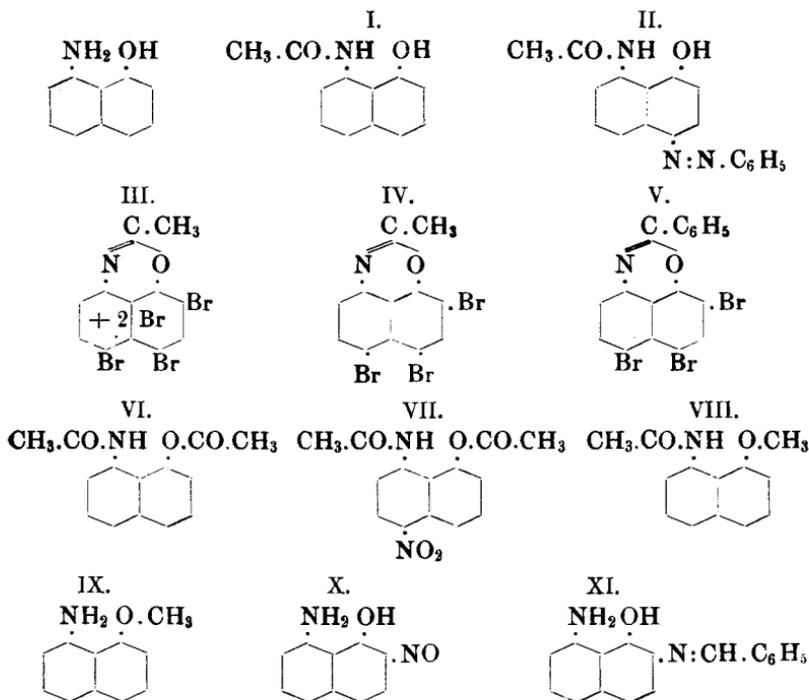


Zum Schluss seien die Constitutionsformeln der wichtigsten beschriebenen Verbindungen zusammengestellt.



Basel, September 1906. Universitätslaboratorium I.

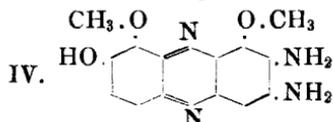
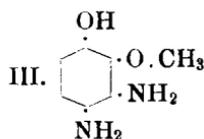
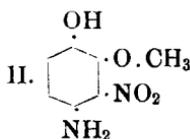
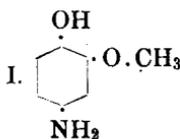
526. Fr. Fichter und Julius Schwab:
Notiz über 3.4-Diamino-gujajakol.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Im Verfolg anderer Ziele haben wir gelegentlich eine interessante Beobachtung über die Oxydation des 3.4-Diamino-gujajakols gemacht. Das von Rupe¹⁾ beschriebene 4-Aminogujajakol (I) liess sich acetyliren und nitriren, und das nach der Abspaltung der Acetylgruppen erhaltene 3-Nitro-4-amino-gujajakol (II) gab bei der Reduction ein *o*-Diamin, das 3.4-Diaminogujajakol (III), welches durch den Luftsauerstoff in ein Derivat des unsymmetrischen Diaminophenazins

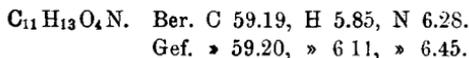
¹⁾ Diese Berichte 30, 2444 [1897].

übergeht, zu bezeichnen als 1.9-Dimethoxy-8-oxy-2.3-diaminophenazin IV:

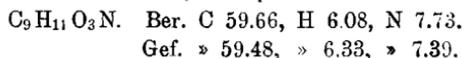


Kehrmann und Gauhe¹⁾ haben eine ähnlich glatte Oxydation beim 4-Oxy-1.2-phenylendiamin beobachtet.

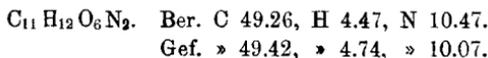
4-Acetamino-guajakol-acetat: silberglänzende Flitterchen aus Wasser, Schmp. 149^o.



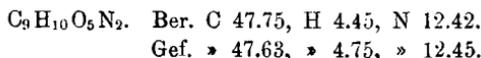
4-Acetamino-guajakol, aus dem vorigen durch Kochen mit Natriumcarbonat; krystallisirt aus Wasser, Schmp. 118^o.



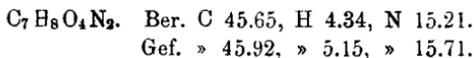
3-Nitro-4-acetamino-guajakol-acetat, aus dem 4-Acetaminogujakol-acetat durch Eintragen in eiskalte, concentrirte Salpetersäure; krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Form gelber, rhombischer Tafeln oder Nadeln vom Schmp. 158^o.



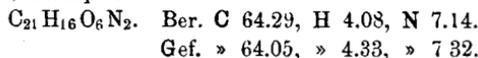
3-Nitro-4-acetamino-guajakol, orangerothe Säulen aus Alkohol, Schmp. 223^o.



3-Nitro-4-amino-guajakol, hellrothe Nadelchen aus Benzol oder aus Wasser, Schmp. 169—171^o.



3-Nitro-4-benzoylamino-guajakol-benzoat, gelbe, glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmp. 177^o.



Durch Reduction von 3-Nitro-4-acetaminogujakolacetat oder von 3-Nitro-4-aminogujakol mit Stannochlorid und Salzsäure entsteht das leicht oxydable Chlorhydrat des 3.4-Diaminogujakols, das in alkoholischer Lösung bei Gegen-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2404 [1898].

wart von Natriumacetat mit Benzil zum entsprechenden 2,3-Diphenyl-7-oxy-8-methoxy-chinoxalin zusammentritt; das Letztere bildet braunrothe, metallglänzende Nadelchen aus verdünntem Alkohol, vom Schmp. 235°.

$C_{21}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 76.78, H 4.91, N 8.56.

Gef. » 76.66, » 4.35, » 8.91.

Das 1,9-Dimethoxy-8-oxy-2,3-diamino-phenazin wird aus dem Chlorhydrat des *o*-Diamins erhalten, wenn man die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt und kurze Zeit Luft durchleitet. Es fallen sofort metallglänzende Flitterchen aus, die aus Wasser in fast schwarzen, glänzenden Nadelchen krystallisirt werden können.

$C_{14}H_{14}O_3N_4$. Ber. C 58.69, H 4.93, N 19.62.

Gef. » 58.91, » 5.11, » 19.54.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Kryställchen grün, beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Blau, Violett und Roth um. Wasser löst mit braunrother Farbe, Zusatz von Alkalien bewirkt Umschlag gegen Röthlichgelb. Die braunrothe, alkoholische Lösung fluorescirt grün. Pflanzliche und thierische Fasern werden im essigsäuren Bade in braunrothen Tönen angefarbt.

Basel, September 1906. Universitätslaboratorium I.

527. G. Schultz und W. Kohlhaus: Ueber die Constitution der Griess'schen Benzidin-disulfosäure.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Die Griess'sche Benzidindisulfosäure wurde zuerst von P. Griess¹⁾ durch kurzes Erhitzen des Benzidins mit rauchender Schwefelsäure erhalten und von ihm nebst ihren Salzen beschrieben. Später zeigten P. Griess und C. Duisberg²⁾, dass die Säure auch beim Backen des sauren Benzidinsulfats bei 210° gebildet wird. Beide Forscher sprachen schon die Vermuthung aus, dass sie eine 4,4'-Diamido-diphenyl-3,3'-disulfosäure ist. Sie stützte ihre Ansicht auf die Thatsache, dass Benzidinderivate, welche in Orthostellung zur Amidogruppe substituirt sind, gute substantive Baumwollfarbstoffe liefern, während die aus den isomeren metasubstituirten Producten hergestellten Farbstoffe wenig Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. Da die Benzidindisulfosäure nun gute Baumwollfarbstoffe giebt, so entschieden sie sich für die obige Constitution.

Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet ist es allerdings auch sehr wahrscheinlich, dass die Sulfogruppen in Orthostellung zu den Amidogruppen treten, da in Folge der Diphenylbindung die Parastellen nicht ersetzt werden können.

¹⁾ Diese Berichte 14, 300 [1881].

²⁾ Diese Berichte 22, 2459 [1889].