

0.2079 g Sbst.: 0.5619 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O. — 0.1776 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 768 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.93, H 5.52, N 9.59.

Gef. » 73.71, » 5.39, » 9.29.

1.4-Anthrachinon, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Die saure, wäßrige Lösung des salzsauren 1.4-Anthradiamins gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid einen aus feinen gelben Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich als identisch mit dem 1.4-Anthrachinon erwies, das zuerst Dienel<sup>1)</sup> durch Reduktion von 1.4-Nitroso- $\alpha$ -anthrol hergestellt hat.

Bezüglich des Schmelzpunktes stimmen die Angaben von Dienel<sup>2)</sup> (206°, 210°) und Haslinger<sup>3)</sup> (Schwärzung bei 190°) nicht ganz überein. Meine Substanz wurde gegen 210° dunkel und schmolz unter Zersetzung bei 218°.

0.1880 g Sbst.: 0.5558 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.74, H 3.87.

Gef. » 80.61, » 3.96.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 251. C. Liebermann: Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.

(Eingegangen am 25. April 1908.)

Im letzten Heft der »Berichte« befindet sich eine Abhandlung »zur Theorie der Beizenfarbstoffe« von A. Werner<sup>4)</sup>, welche, wie auch der Verfasser hervorhebt, mit einer kurz vorausgehenden Arbeit von L. Tschugaeff<sup>5)</sup> in naher Beziehung steht. Tschugaeff bespricht »ringförmige Komplexverbindungen«, welche dann zustande kommen, wenn in der Koordinationssphäre des zentralen Metallatoms — nach Werners bekannter Theorie — statt NH<sub>3</sub>- oder H<sub>2</sub>O-Molekülen sich solche Moleküle befinden, welche 2 aktive Gruppen im Molekül enthalten, z. B. die Diamine, welche für 2 Moleküle NH<sub>3</sub> stehen. Sie werden dann mit ihren je 2 Nebenvalenzen 2 Nebenvalenzen des zentralen Metallatoms befriedigen und so innerhalb der Komplexverbindung einen Atomring erzeugen, in welchem das zentrale Metall eines der Ringglieder bildet. Für den Endeffekt sei es gleichgültig, ob diese Ringbildung lediglich durch Nebenvalenzen oder zugleich zum Teil auch durch Hauptvalenzen erfolge, wie es z. B. der Fall

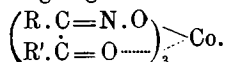
<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 926 [1906]. <sup>2)</sup> Inaug.-Dissert. Berlin 1906, S. 62.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3537 [1906].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 1062 [1908].

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F. [2] **75**, 153 [1907] und **76**, 88 [1907].

sei, wenn Amidosäuren oder Ketoxime an Stelle von  $\text{NH}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  ständen, wo sich dann z. B. für *o*-Ketoxime folgende Formel einer komplexen Kobaltverbindung ergeben würde:



Tschugaeff findet nun, daß in allen Fällen, wo solchergestalt 5- (vielleicht auch 6-)gliedrige Ringe entstehen, die Verbindungen sich durch einen unverhältnismäßig großen Beständigkeitsgrad, durch abnorme Farbe und durch Fehlen der Ionenreaktionen des Metalls auszeichnen. Von diesem Gesichtspunkt kommt er auch zu einer Erklärung der v. Kostaneckischen Beobachtung<sup>1)</sup>, daß von den Nitrosophenolen nur die Orthoverbindungen Metallbeizen anfärben, indem nur bei den Orthoverbindungen, im Gegensatz zu anderen Stellungen, ringförmige 5-gliedrige Komplexverbindungen — im Sinne Werners — mit dem Beizoxyd zustande kämen. Tschugaeff fügt hinzu, daß »ähnliche Ansichten bereits von C. Liebermann<sup>2)</sup> in Bezug auf die Lackbildung in der Alizarinreihe ausgesprochen worden sind«.

Die Auseinandersetzungen von Werner kommen zwar auf einen ganz ähnlichen Gedankengang hinaus, sind aber mit Bezug auf die Färberei weiter ausgeführt, und bringen auch ein beträchtliches experimentelles Material herbei. Werner kommt dabei zu dem Schluß, daß es nach seiner Arbeit nicht mehr zweifelhaft sei,

»daß die Eigenschaft chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, von der Eigenschaft derselben, innere Metallkomplexsalze zu bilden, abhängt. Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann. Da hierbei ein Ringschluß stattfindet, und zahlreiche Untersuchungen gezeigt haben, daß für den Ringschluß bei Koordinationsverbindungen dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten, wie für den Ringschluß bei reinen Valenzverbindungen, so werden sich hauptsächlich diejenigen Stoffe als beizenziehend erweisen, bei denen die Bildung innerer Komplexsalze zu 5- oder 6-gliedrigen Ringen führt. Als Beweis hierfür kann das gesamte Material über die Beizenfarbstoffe dienen.«

Auch Werner zitiert die Erklärungshypothese, welche ich<sup>3)</sup>, von der Liebermann-Kostaneckischen Färberegel<sup>4)</sup> über die Orthostellung der Hydroxyle in den Beizfarbstoffen und von einigen Versuchen v. Kostanecki's<sup>5)</sup> ausgehend, später (1893) gegeben habe, mit den Worten:

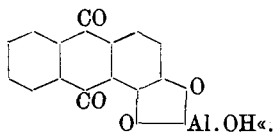
<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 3146 [1887]; **22**, 1347 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 1574 [1893].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **26**, 1574 [1893]. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **240**, 245 [1887].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **20**, 3146 [1887]; **22**, 1347 [1888].

»Eine theoretische Deutung dieser Regeln ist für den Fall der Dioxyanthrachinone von C. Liebermann versucht worden, der die Beständigkeit der Alizarinlacks auf eine ringförmige Konstitution derselben zurückzuführen suchte und deshalb dem Aluminiumsalz folgende Konstitutionsformel zuerteilte:



Werner fügt dann noch hinzu:

»Es ist aber zu bemerken, daß diese Vorstellung die seither erkannte Bedeutung der Nachbarstellung des einen Hydroxyls zur Carbonylgruppe unberücksichtigt läßt<sup>1)</sup>, und deshalb keinen vollkommen befriedigenden Ausdruck für die experimentellen Ergebnisse liefert.«

Was nun zunächst meine von Tschugaeff wie von Werner zitierte Arbeit anbetrifft, in der ich die Eigentümlichkeiten der Beizfärberei mit der Bildung 5- oder 6-gliedriger Atomringe erkläre, in der das Metallatom der Beize ein Ringglied bildet, so sind Tschugaeff wie Werner darin durchaus im Irrtum, daß meine Auseinandersetzungen lediglich der Alizarinreihe gegolten haben sollen. Ich kann mir ihren Irrtum nur durch die Annahme erklären, daß sie diese wie meine mehrfachen Folgearbeiten nur in mangelhaften Auszügen oder äußerst flüchtig gelesen haben. Es ist mir in keiner Weise eingefallen, die Betrachtung über die Ringbildung in der Beizfärberei auf die »Alizarinlacks« zu beschränken. Dies geht schon daraus hervor, daß meine zitierte Abhandlung vom Tetraoxydiphthalyl ausgeht, dessen Verhalten als Beizfarbstoff ich gerade damals aufgefunden hatte, wie auch aus fast jedem einzelnen Satze der Abhandlung. So habe ich zwar das neue, oben erwähnte Formelbild beispielsweise für Alizarinrot und -violett gegeben, aber mit folgender Einleitung (l. c. S. 1577):

»So würden seitens der Orthoverbindungen anders konstituierte, wenn auch empirisch gleich zusammengesetzte Salze zustande kommen, welche ich hier im Formelbild für ein spezielles Beispiel wiedergeben will, das dann ganz allgemein auf alle hydroxylierten Beizfarbstoffe und deren nicht färbende Isomere und auf alle oxydische Beizen übertragbar ist.«

In derselben Arbeit wird das Färben mit Cochenille, die Beständigkeit des Cochenillecarmins und des Gelbholtzzinnlacks auf dieselbe Ursache zurückgeführt; die damals schon technisch geübte Einführung des Salicylsäurerestes in Azofarbstoffe, um hierdurch ein Hydroxyl

<sup>1)</sup> Auf die von Werner angeführten, nicht einwandfreien Behauptungen von Möhlau und Steimmig komme ich demnächst zurück.

und ein Carboxyl in Orthostellung und damit Beizeigenschaften der Farbstoffe zu erzielen, angegeben und anderes mehr.

In mehrjährigen weiteren Arbeiten habe ich mich dann bemüht, in die wichtigeren Beizen nicht färbenden Farbstoffgruppen zwei orthoständige Hydroxyle einzuführen, um sie so in beizenfärbende zu verwandeln, und habe dies auch erreicht für die Fluoresceine <sup>1)</sup> und Eosine <sup>1)</sup>, die Bittermandelölgrüne <sup>2)</sup> und Rosamine <sup>2)</sup>, die Fluorone <sup>3)</sup>, Oxyaurine, das Eupitton <sup>4)</sup> u. a. <sup>5)</sup>, wobei überall äußerst kräftig auch die gewöhnlichen Beizen färbende Farbstoffe entstanden. Durch diese Untersuchungen sind also längst alle diese Farbstoffgattungen, als Folge der Orthostellung ihrer Hydroxyle, oder Hydroxyle und Carboxyle, oder Hydroxyl- und Oximgruppe (Kostanecki), als Beizfarbstoffe meiner metallocyclischen Theorie unterworfen worden.

Auf die Ringbildung, bei der das Metall der Beize ein Ringglied bildet, zumal auf 5- und 6-gliedrige Ringe, habe ich damals aus der vielfach auffallenden Beständigkeit der Beizfärbung und der betreffenden Farblacke, aus der häufigen Maskierung der Elemente in ihnen, geschlossen. Dies geht aufs deutlichste aus folgenden Sätzen meiner Abhandlung aus dem Jahre 1893 hervor:

»Danach würde sich nun diese Ansicht dahin resümieren, daß bei der in Rede stehenden Beizfärberei eigentümlich konstituierte Salze entstehen, welche besondere 5- und resp. 6-gliedrige Atomringssysteme enthielten, in denen das Metallatom die Rolle eines Gliedes des Ringes spielt.«

»Durch diese Annahme würden sich auch einige bisher rätselhafte Eigenschaften einiger Beizfärbungen und, zum Beweise der Unabhängigkeit dieser Eigenschaften von der Faser, analoge Eigenschaften gewisser Farblacke erklären; nämlich ihre oft große Beständigkeit, welche die anderer Verbindungen derselben Verbindungsgruppe oft weit übertrifft. Ferner die Eigenschaft, daß das Metall in ihnen oft vielen seiner sonstigen Reagenzien nicht mehr folgt und gegen dieselben maskiert erscheint. Dasselbe ist bei anderen Ringverbindungen lange bekannt und für dieselben oft geradezu charakteristisch.«

»Hier will ich diesbezüglich nur auf die Beständigkeit des Türkischrots (und selbst des gutgefärbten Alizarinrots) hinweisen, welches sich lange Zeit gegen selbst starke, kalte Salzsäure unzersetzt erhält. Ähnliche Beständigkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2299 [1901]; **35**, 1782 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2302 [1902]; **36**, 2914 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 1171 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **34**, 1026 u. 1031 [1901].

<sup>5)</sup> Auch die beizenfärbende Wirkung der Aurintricarbonsäure habe ich so erklärt.

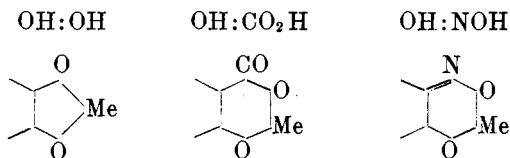
zeigen unter gewissen Verhältnissen auch die nicht auf dem Zeuge erzeugten Lacke, z. B. der Cochenillecarmin<sup>1)</sup>, der Krapplack, der Gelbholzinnlack u. a.«

»Was die Maskierung anbetrifft, so habe ich bereits früher beim Cochenillecarmin<sup>1)</sup> gezeigt, daß eine solche sowohl für Tonerde wie für Kalk vorhanden ist.«

»Wahrscheinlich ist es gerade die hier ihre Erklärung findende Beständigkeit der Salze der beizfärbenden Farbstoffe gegenüber der geringeren ihrer Isomeren, welche überhaupt die Färberei seitens der einen zu stande kommen läßt, und seitens der anderen verhindert. Denn unter den Bedingungen der Färberei, die meist in siedenden, äußerst verdünnten Farbstofflösungen erfolgt, wird die Dissociationsfähigkeit der weniger beständigen Salze die Bildung gefärbter Salze und damit die Färberei überhaupt nicht zulassen.«

Setzt man für Maskierung »mangelnde Ionenreaktionen«, für 5—6gliedriges metallhaltiges Atomringsystem »inneres Metallkomplexsalz«, so habe ich also schon damals, vor nunmehr 15 Jahren, einen dem Tschugaeffs und Werners doch recht ähnlichen Gedanken in aller Ausführlichkeit vertreten und bewiesen. Auf die damals den Chemikern wenig bekannten obigen Eigenschaften der Beizfärbungen und mancher Farblacke habe ich sogar zuerst eingehender hingewiesen. Mein Anteil an der Frage der metallocyclischen Verbindungen in der Beizfärberei ist demnach doch ein ganz anderer und viel weiter gehender als dies Tschugaeff und Werner angeben. Es handelt sich in meinen Auseinandersetzungen nicht allein um die Alizaringruppe, sondern um sehr zahlreiche, wichtigste Farbstoffgruppen. Hauptsächlich haben mich die hydroxylhaltigen Farbstoffe aus dem Grunde beschäftigt, weil unter diese sämtliche natürlichen, und damals auch die wichtigsten künstlichen Beizfarbstoffe fallen.

In einem Punkte unterscheidet sich allerdings meine ältere Auffassung von der neueren von Tschugaeff und Werner, nämlich darin, daß bei ihnen neben den Hauptvalenzen Nebervalenzen angenommen werden müssen, bei mir hingegen in allen Formeln:



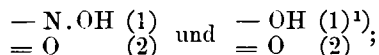
(Me = mehrwertiges Metallatom),

nur die gewöhnlichen Valenzen in Betracht kommen. Das Letztere halte ich aber für keinen Fehler meiner Theorie, sondern für einen besondern Vorzug derselben.

Von einer Anzahl noch als beizenziehend angegebener Atomkombinationen, die meiner Theorie noch Schwierigkeiten machten, habe

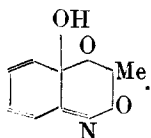
<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1974 [1885].

ich damals absehen zu sollen geglaubt, um zunächst einmal eine klare Grundlage zu schaffen. Der Mangel meiner Auseinandersetzungen kommt namentlich zur Geltung gegenüber einigen der von v. Kostanecki als »tinkogen« bezeichneten Gruppierungen, nämlich:



und Werner hat in dem oben zitierten Satze diesen Mangel bezüglich »der Nachbarstellung des einen Hydroxyls zur Carbonylgruppe« wohl bemerkt; ja die Ausfüllung dieser scheinbaren Lücke meiner Theorie gibt sogar der neuen Theorie Tschugaeffs und Werners ihre erste Berechtigung. Aber auch rein valenzchemisch läßt sich diese Lücke durch eine einfache Hypothese ausfüllen, wie ich jetzt etwas näher ausführen will.

In allen Fällen findet sich nämlich neben der hydroxylhaltigen Gruppe die Carbonylgruppe ( $=C=O$ ), welche der Salzbildung nicht fähig sein soll. Stellt man sich aber diese Gruppe in ihrer Hydratform  $=C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  vor, so ist jetzt das erforderliche Hydroxyl sofort vorhanden, und dies könnte, wo in solchen Fällen Beizfärberei überhaupt eintritt, wohl der tatsächliche Vorgang sein. Es würden dann Formeln entstehen, wie beispielsweise:



Die Beizfärbung (bezw. der Lack) würde dann ein Molekül Wasser mehr enthalten, das beim Freimachen des Farbstoffs sich wieder abspalten würde. Insofern ist diese Betrachtungsweise vielleicht sogar der experimentellen Beweisführung zugänglich, obwohl letztere nicht immer so einfach ist, als es auf den ersten Blick scheint<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Schwierigkeit der Gruppierung:  $\begin{array}{l} \text{= N.OH (1)} \\ \text{= N.OH (2)} \end{array}$ , welche zu einem siebengliedrigen Ring führen würde, scheidet aus, da in derartigen Verbindungen (z. B. Dinitrosoresorin) sich bisher immer Hydroxyle befinden, die, zu der Isonitrosogruppe in Orthostellung stehend, die normale Gruppierung  $\begin{array}{l} \text{N.OH (1)} \\ \text{OH (2)} \end{array}$  erzeugen.

<sup>2)</sup> Daß die Entscheidung nicht immer ganz leicht ist, ergibt sich aus Folgendem: Setzt man z. B. in der analytisch sehr sorgfältig durchgeführten Arbeit von Diltney (Ann. d. Chem. **344**, 300 [1905]), um Ähnliches zu erreichen, in alle Formeln 1 Mol. Wasser mehr ein, so ändert dies alle Analysenzahlen nur wenig und nicht weit über die üblichen Analysenfehler hinaus.

Die Unzutraglichkeit einer solchen Hydrathypothese ist nirgends erwiesen. Meine Ansicht habe ich deshalb bisher nicht besonders geäußert, weil ich der überall richtigen Deutung der von einigen Autoren behaupteten Tatsachen nicht ganz traue.

Bei den letztgenannten Farbstoffen handelt es sich nämlich meist um recht geringwertige Beizfärbungen, bei denen nur wenige Beizoxyden betreffenden Farbstoff anziehen, die Ausfärbungen nur wenig widerstandsfähig und die Metalle nur wenig maskiert, meist in dieser Richtung überhaupt nicht untersucht sind. Es ist mir daher zweifelhaft, ob man in solchen Fällen überhaupt ein komplexes Ringsalz anzunehmen braucht, oder nicht einfach mit dem gewöhnlichen farbigen Salz einer farbigen Säure auskommt<sup>1)</sup>.

Zu den nur sehr schwach färbenden Verbindungen scheinen mir auch die Wernerschen zu gehören. Ich schließe dies daraus, daß er sich der »konzentrierten« »Scheurerschen« (nicht der »gewöhnlichen«) Beizen bedient, und ein Anziehen oft nur seitens einzelner derselben erfolgt.

An wiederholten Stellen meiner Abhandlungen<sup>2)</sup> habe ich darauf hingewiesen, daß man ein schwaches Anfärben einiger der Scheurerschen Beizen nicht mit dem äußerst kräftigen Anfallen aller Beizen, wie es ein wahrer Beizenfarbstoff zeigt, verwechseln dürfe, und daß man hier kritisch zu verfahren habe und auch stets nähere Angaben machen sollte. Die Scheurerschen Beizen stellen nämlich, wie ich oft hervorgehoben habe, ein für die Farbstoffuntersuchung zwar sehr wertvolles, aber auch sehr verfeinertes und äußerst empfindliches Reagens dar, dessen unterschiedslose Anwendung gelegentlich auch sehr über das zu erreichende Ziel hinausführen kann. Wie wir aus guten Gründen in der Chemie eine Substanz als Flüssigkeit bezeichnen, auch wenn sie alle 3 Aggregatzustände besitzt, oder als farblos, auch wenn sie bei genauerer Untersuchung noch gewisse Lichtabsorptionen zeigt, so müßten sich die Chemiker auch gewöhnen, die Ausdrücke Farbstoff, Beizenfarbstoff, Färberei in gewissen hergebrachten oder näher festzustellenden Grenzen zu benutzen, wenn nicht eine heillose Verwirrung in das Gebiet der Farbstoffe und der Färberei kommen soll. Die fast momentan auf fast alle oxydischen, auf Baumwolle (Cellulose) abgelagerten Beizen kräftig anfallenden, mehr oder

---

<sup>1)</sup> In manchen Fällen kann auch eine dem Hydroxyl benachbarte Keto-(Chinon-)gruppe diesem eine soweit verstärkte Säurenatur verliehen haben, daß dadurch die Salze etwas beständiger werden, und demnach eine schwache Beizfärbung eintritt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 1563 [1901]; **35**, 1490 [1902]. V. Internat. Kongreß, Sekt. IV B, Bd. II, S. 881 [1903].

weniger echt färbenden Beizenfarbstoffe bilden offenbar eine besondere Farbstoffklasse für sich, die ich als Beizfarbstoffe ersten Grades<sup>1)</sup> bezeichnen will, gegenüber den schwach, langsam, nur auf einzelne Beizen anfärbenden, oft nur auf tierischer Faser (Proteinsubstanzen) ziehenden, bisweilen recht unechten Farbstoffen, welche Beizfarbstoffe zweiten Grades genannt werden mögen.

Ich möchte nach diesen Auseinandersetzungen, zu denen mich z. T. die unrichtigen Angaben von Tschugaeff und Werner über die Grenzen meiner Theorie und über meinen Anteil an der Erklärung der Beizfarbstoffe zwingen, nun aber keinen Zweifel darüber lassen, daß ich den von beiden Forschern ausgesprochenen Gedanken und namentlich das von Werner beigebrachte Material für sehr schätzenswert und für die theoretische Aufklärung der Beizfärberei gewiß förderlich halte. Es scheint mir keineswegs ausgeschlossen, daß eine schließliche Einigung einmal dahin zustande kommen könnte, daß die Beizfarbstoffe ersten Grades besser durch meine Ringtheorie, gewisse schwächere Beizfärbungen vielleicht besser durch die Modifikation der ringförmigen Komplexverbindungen im Sinne Werners erfaßt werden könnten.

Nicht daß Einiges des neuen Wernerschen Materials nicht auch durch meine Hypothese, namentlich unter Mitbenutzung der Hydrathilfshypothese, zur Not noch erklärbar wäre, z. B. gewisse schwach beizenziehende Eigenschaften bei  $\beta$ -Diketonen, Oxy- und Isonitrosocampher, Hydroxamsäuren u. a., so würden doch manche der von Werner angedeuteten Beispiele, wenn sie sich bei weiterer Untersuchung bewähren, meiner Theorie große Schwierigkeiten bereiten. Dies ist aber eher erfreulich als störend, denn meine Theorie faßt tatsächlich eine ganz andere Klasse von Erscheinungen zusammen als diejenige Werners.

Was Werners Material besonders wertvoll macht, ist, daß er darin über die aromatischen Substanzen weit hinausgeht, die verschiedensten aliphatischen Gruppierungen und auch solche Verbindungen in Betracht zieht, die farblos sind und nicht mehr als Farbstoffe angesprochen werden. Allerdings stehen sie dadurch der eigentlichen Beizfärberei ferner. Aber Beziehungen zu derselben lassen sich wohl zugeben; und da sie jetzt in das Gebiet der Metallkomplexsalze fallen,

---

<sup>1)</sup> Zu den Beizfarbstoffen ersten Grades gehören wohl fast sämtliche Farbstoffe mit 1.2-Phenolhydroxylen und 1.2-Phenolcarboxylen, während die durch die Hilfshypothese von den Ketohydraten faßbaren wohl im allgemeinen den Beizfarbstoffen zweiten Grades zuzuzählen sind.



auf welchem Werners Arbeiten so schöne Erfolge erzielt haben, so ist von ihrer näheren Erforschung auch für die Kenntnis der Beizfärberei lohnender Gewinn zu erhoffen.

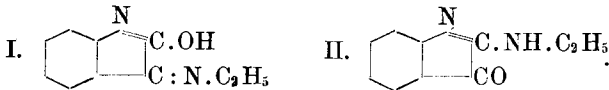
Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

## 252. C. Haslinger: Über die Einwirkung von Äthylamin auf Isatine.

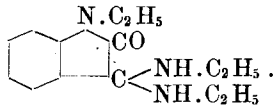
[Zweite Mitteilung.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

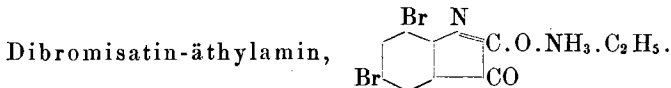
Bei der Einwirkung von Äthylamin auf Isatin und seine Substitutionsprodukte erhielt ich<sup>1)</sup> durch Abänderungen der Darstellungsweisen drei verschieden gefärbte Klassen von Verbindungen. Die eine ist gelb, besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}N_2O$  und wurde als  $\beta$ -Äthylimid (I), die dieser isomere Klasse ist grün-kantharidenglänzend und wurde als  $\alpha$ -Äthylamid (bezw. -imid) (II) der Isatine erkannt.



Endlich entsteht eine Klasse weißer Verbindungen  $C_{14}H_{21}N_3O$ , die als Di- $\beta$ -äthylamide der Äthylpseudoisatine aufgefaßt wurden.



Nur die gelben Isatin- $\beta$ -äthylamide zeichnen sich durch eine gewisse Reaktionsfähigkeit aus; von den weißen Verbindungen konnten Derivate überhaupt nicht, von der grünen nur wenige gewonnen werden.



Vom Dibromisatin gelang es mit Äthylamin in der Kälte außer obiger noch eine vierte, in Nadeln krystallisierende, violettbraune Verbindung zu erhalten, welche die Formel  $C_8H_3Br_2NO_2$ ,  $C_2H_5.NH_2$  besitzt und als ein Salz des Dibromisatins aufzufassen ist. Sie entsteht bei der Darstellung des gelben Dibromisatin- $\beta$ -äthylimids als Zwischen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3598 [1907].