10 Tropfen Dimethylanilin in absol. Aether wurden, wie oben, mit Chlorwasserstoff behandelt. Die erstarrte Krystallmasse wurde im Wägegläschen in einen Vacuum Exsiccator mit vorgelegtem Phosphorpentoxydrohr über Schwefelsäure und Aetzkali gebracht. Die Krystalle zerfliessen bald, indem unter Aufblähen der Masse Chlorwasserstoff entweicht. Nach etwa 2 Stunden tritt von Neuem Krystallisation ein, bedingt durch die Bildung des einsäurigen Salzes. Gewichtsconstanz ist aber erst nach etwa achttägigem Stehen im Vacuum zu erreichen, da die letzten Mengen Chlorwasserstoff in der Krystallmasse hartnäckig zurückgehalten werden. Der Chlorgehalt des so erhaltenen Salzes entsprach der Formel $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$:

$C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. Ber. Cl 22.5. Gef. Cl 23.2.

Dieses einsäurige Salz ist sehr hygroskopisch und zerfliesst nach wenigen Minuten an der Luft. Es ist unlöslich in absol. Aether, schwer löslich in reinem, leichter in chlorwasserstoffhaltigem Benzol, desgl. in chlorwasserstoffhaltigem Aether, leicht löslich in Chloroform.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

552. C. Liebermann: Ueber eine Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden.

(Vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Vor Jahresfrist habe ich¹⁾, gemeinsam mit Flatau, eine Klasse prächtiger blauer Farbstoffe beschrieben, welche aus Cörlignon mittelst aromatischer Aminbasen entstehen. Leider sind die Schwierigkeiten, welche, wie schon in der erwähnten Mittheilung angedeutet, diese schönen Farbstoffe durch ihre geringe Affinität zur Faser und ihre Veränderlichkeit durch Säuren und Reductionsmittel für die Färberei darbieten, nicht zu überwinden gewesen, sodass sie eine technische Rolle zu spielen nicht berufen scheinen. Es ist mir aber gelungen, die Ursachen dieses Verhaltens, welche in ihrem Chinoncharakter liegen, an den Farbstoffen selbst näher festzustellen, worüber ich demnächst zu berichten gedenke.

Zur besseren Erkenntniss ihres speciellen Baues schien es mir erwünscht, analoge blaue Reactionen wie beim Cörlignon an anderen Chinonen oder Ketonen aufzufinden, doch wollte mir dies längere Zeit nicht gelingen. Zuletzt leitete mich eine gewisse entfernte Formelähnlichkeit, die man zwischen dem Cörlignon und einer von W. Wislicenus und Kötze²⁾ aus Diketohydrinden erhaltenen und lediglich

¹⁾ Diese Berichte 30, 234.

²⁾ Diese Berichte 20, 598. Ann. d. Chem. 252, 76.

als »Condensationsproduct« bezeichneten Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$ construiren kann, diese Substanz auf ihr Verhalten gegen aromatische Aminbasen zu untersuchen.

Dem »Condensationsproduct« haben Wislicenus und Kötze, weil es sich aus zwei Molekülen Diketohydrinden durch Austritt von einem Molekül Wasser ableitet, als wahrscheinlich die Constitutionsformel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C = C \begin{smallmatrix} \diagdown C_6H_4 \\ \diagup CH_2 \end{smallmatrix} CO$ (I) zuertheilt. v. Kostanecki hat es als Anhydrobisdiketohydrinden bezeichnet.

Vergleicht man diese oder die ihr tautomere (II) Formel mit einer der noch möglichen Formeln des Cörlignons (III),

so ergibt sich diese Aehnlichkeit¹⁾. An Stelle der Benzolkerne des Cörlignons ständen dann ähnlich wirkende, 5-gliedrige Ringe, an Stelle des Methoxyls Hydroxyl in einer Art *p*-Stellung, die Kerne wären in beiden Fällen durch Doppelbindung verbunden, Carbonyle beeinflussten das Hydroxyl bezw. Methoxyl. Trotzdem bleibt die Analogie noch recht unvollkommen, wie dies auch schon der äussere Habitus beider Verbindungen zeigt, da das Cörlignon tief violette, das Anhydrobisdiketohydrinden gelbe Nadeln bildet.

Ich war daher selbst einigermaassen überrascht, die kaum erhofften Wirkungen hier mit einer Aehnlichkeit eintreten zu sehen, wie sie grösser kaum gedacht werden kann.

Setzt man zu einer kochenden Lösung von Anhydrobisdiketohydrinden eine heisse Lösung von Anilin oder einer aromatischen primären Base, so tritt alsbald eine prachtvolle Blaufärbung ein, die sich durch bisweiliges gelindes Anwärmen im Laufe einer Viertelstunde immer mehr vertieft. Bei geeigneter Menge des Lösungsmittels er-

¹⁾ Die speciellen Constitutionsformeln beider Verbindungen sollen durch die obigen Schemata noch keineswegs definitiv festgelegt sein. Bezüglich des Anhydrobisdiketohydrindens z. B. liesse sich a priori auch an ein eigenthümliches Oxychrysochinon denken, zu welchem sich die beiden Diketohydrindenmoleküle in ähnlicher Weise zusammenlagern könnten wie Inden zu Chrysen. Hierüber in Zukunft Näheres.

starzt beim Erkalten die ganze Masse zu einem Brei dunkelmetallglänzender Nadeln. Die Ausbeute ist stets sehr reichlich, meist ca. 80–90 pCt. der theoretischen.

Auch die spezifischen Lösungsmittel sind in dieser Gruppe ganz dieselben wie in der der Cörulignonfarbstoffe. In Wasser, sofern nicht in der zugefügten Aminbase ein Grund zur Löslichkeit gegeben ist, sind die Verbindungen unlöslich. Aus siedendem Eisessig und aus siedendem Alkohol lassen sie sich umkrystallisiren, sind aber in der Kälte darin schwer löslich. Dagegen lösen sie sich meist in kaltem Chloroform reichlich, etwas weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr stark aber namentlich in kaltem Aceton. Letzteres bildet ein willkommenes Mittel, die entstandenen Farbstoffe von einer kleinen Menge bei der Reaction nicht angegriffenen Anhydrobisdiketohydrindens zu trennen, welches in kaltem Aceton ganz unlöslich ist. Die sämtlichen analysirten Verbindungen wurden auf diese Weise gereinigt.

Die Analysen zeigten, dass auch bei sehr grossem Ueberschuss an Base die gebildeten Verbindungen immer aus gleichen Molekülen Keton und der betreffenden Base nach folgender Gleichung entstehen:

Hierin unterscheidet sich diese Farbstoffgruppe von der der Cörulignonfarbstoffe, bei welcher 2 Moleküle Base unter Abspaltung zweier Moleküle Methylalkohol eintreten. Offenbar befindet sich im Anhydrobisdiketohydrinden nur 1 Hydroxyl in der Lage, in der sich zwei Methoxylgruppen des Cörulignons befinden.

Daher haben auch die Verbindungen noch weniger basischen Charakter, als die Cörulignonfarbstoffe. Sie lösen sich daher nicht, wie diese, in kalter alkoholischer Salzsäure.

Sie besitzen sogar einen, allerdings recht schwachen, Säurecharakter. So lösen sich z. B. diejenigen unter ihnen, in deren Aminrest ein besonderer Grund für Alkalilöslichkeit nicht gegeben ist, z. B. der *p*-Toluidinfarbstoff, zwar nicht in kaltem wässrigem Kali; beim Kochen gehen sie aber allmählich mit rothgelber Farbe in Lösung. In alkoholischem Kali lösen sie sich auch in der Kälte spielend mit derselben Farbe auf; durch Ansäuern fallen sie aus letzterer Lösung wieder mit der ursprünglichen blauen Farbe aus. Diese Löslichkeit lässt sich auch zum Färben benutzen, indem man in der schwach alkalischen, warmen Flotte Wolle färbt und diese dann durch ein schwaches Säurebad zieht. In der Färberei verhalten sich diese Farbstoffe sonst den Cörulignonfarbstoffen ganz ähnlich. Worauf hier die Alkalilöslichkeit zurückzuführen ist, bedarf noch näherer Feststellung.

Durch Zusatz von Salzsäure zur kochenden alkoholischen Lösung dieser Farbstoffe werden sie in wenigen Augenblicken bis auf

einen hellbräunlichen Ton entfärbt. Dabei findet eine Rückspaltung des Farbstoffes in seine beiden Componenten statt; das schwerlösliche Anhydrobisdiketohydrinden fällt dabei nach Wasserzusatz aus, während die angewandte Base in der salzsauren Lösung bleibt. Beim *ψ*-Cumidin-Farbstoff wurden die isolirten Bestandtheile nicht nur qualitativ identificirt, sondern auch ihrer Menge nach bestimmt, welche der aus der Umkehrung der Bildungsgleichung zu folgernden sehr nahe kam, sodass der Process der Spaltung quantitativ verläuft. Das abgespaltene Anhydrobisdiketohydrinden wurde auch noch durch die Analyse identificirt.

$C_{18}H_{10}O_3$. Ber. C 78.80, H 3.65 pCt.

Gef. » 77.96, » 3.66 »

Farbstoffe wurden aus Anhydrobisdiketohydrinden dargestellt mit: Anilin, Toluidin, *ψ*-Cumidin, *p*-Chlor- und *p*-Brom-Anilin, *m*-Amidobenzoësäure, α - und β -Naphtylamin, *m*-Amidophenol, Amidothymol, *p*-Anisidin, sulfanilsaurem Natrium, *o*-Toluylendiamin, *p*-Phenylendiamin, *p*-Diamidodiphenylmethan u. A. Die äussere Erscheinung war genau wie bei den entsprechenden Cörulignonfarbstoffen, meist bis in kleine Details hinein. So ist auch hier der *ψ*-Cumidin-Farbstoff in Eisessig beträchtlich löslicher, als der Toluidinfarbstoff. Zur Bereitung des Sulfanilsäurefarbstoffes muss man auch hier eine heisse, concentrirte, wässrige Lösung von sulfanilsaurem Natrium zur heissen Eisessiglösung der Ketosubstanz zugeben. Der Sulfanilsäurefarbstoff wird schon beim Kochen mit ganz verdünnter Säure zerstört.

Secundäre Basen, wie Diphenylamin, und tertiäre, z. B. absolut anilinfreies Chinaldin, geben mit Anhydrobisdiketohydrinden die blaue Reaction nicht, welche daher eine freie Amidgruppe verlangt.

Hiernach möchte man geneigt sein, auf Ersatz eines der Ketosauerstoffe durch den Rest NX zu schliessen und die obige Formel I für das Anhydrobisdiketohydrinden zu bevorzugen. Formel II empfiehlt sich aber vorläufig mehr, weil dann, entsprechend dem analogen Ersatz von Methoxylgruppen bei der Bildung der Lignonfarbstoffe, hier der Ersatz eines Hydroxyls angenommen werden könnte¹⁾. Allerdings bleibt der Ersatz von OH durch NX" ungewöhnlich; er liesse sich hier aber so erklären, dass der Eintritt durch Addition und darauf folgende Wasserabspaltung stattfände nach dem Schema:

¹⁾ Vergl. auch Naphtochinonanilid aus Oxynaphtochinon: Liebermann und Jacobson (Ann. d. Chem. 211, 82).

Hierüber, wie über die speciellere Constitution des Anhydrodiketohydrindens, können erst weitere Arbeiten entscheiden.

Auch Diketohydrinden, $C_9H_6O_2$, giebt bei der analogen Behandlung mit aromatischen Aminbasen dieselben Farbstoffe. Aber meist tritt die Reaction hier wesentlich langsamer und unreiner ein. Offenbar wandelt sich das sehr labile, leicht in die Anhydroverbindung übergehende Diketohydrinden zuerst in jene um, und erzeugt daher dieselben Farbstoffe wie sie. Die Ausbeute aus Diketohydrinden ist demgemäss viel schlechter. Ein Unterschied in den Eigenschaften der entstehenden Farbstoffe beiderlei Herkunft wurde nicht beobachtet. Speciell lieferte die Spaltung des aus Diketohydrinden dargestellten *p*-Toluidinfarbstoffs mit alkoholischer Salzsäure glatt Anhydrobisdiketohydrinden als Spaltungsproduct. Ganz beweisend für die Abstammung ist allerdings das Auftreten des Anhydroproducts bei der Spaltung nicht, da letzteres auch durch das Kochen mit Salzsäure aus Diketohydrinden entstanden sein könnte. Sicherem Aufschluss musste aber hier die Elementaranalyse des Farbstoffs geben. Und hier wurde dann auch dieselbe Zusammensetzung für die Toluidide beiderlei Provenienz erhalten. (Analyse siehe unten.)

Um ein für die Lösungsfrage brauchbares, dem Anhydrobisdiketohydrinden nahestehendes, weiteres Ausgangsmaterial für ähnliche blaue Farbstoffe aufzufinden, wurde fast die ganze Diketohydrindengruppe in ihren wichtigsten Gliedern durchgearbeitet. Die Bemühungen zur Auffindung solcher Farbstoffe blieben aber durchaus negativ. Dies ist um so bemerkenswerther, als schon v. Kostanecki¹⁾ einigen Gliedern der Gruppe trotz ihrer gelben Farbe und des mangelnden Stickstoffs an Indigo anklingende Namen wegen ihrer vermeintlichen Constitutionsanalogie mit Letzterem gegeben hat.

Kaufmann²⁾ ist sogar noch weiter gegangen und hat einen dieser Körper, von rother Farbe, als »Indenigo« bezeichnet. Dass eine Beziehung zum Indigo vielleicht auch in meinen blauen Verbindungen vorliegt, scheint mir gar nicht unwahrscheinlich, aber an welcher Stelle des Moleküls eine solche Analogiegruppierung anzunehmen ist, bedarf noch sehr des Nachweises.

Hier möge noch kurz der mit negativem Erfolg untersuchten Verbindungen der Diketohydrindengruppe Erwähnung geschehen.

Phenyldiketohydrinden, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot C_6H_5$ ³⁾, giebt, mit Eisessig und *p*-Toluidin gekocht, schöne orangerothe Blättchen,

¹⁾ Diese Berichte 30, 1184 und 2138.

²⁾ Diese Berichte 30, 384.

³⁾ Diese Berichte 26, 2577.

die sich aus Eisessig oder Alkohol leicht umkrystallisiren lassen. Schmp. 244°. Der Analyse zufolge liegt das Monotoluidid,

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. C 84.89, H 5.47, N 4.50.

Gef. » 84.53, » 5.71, » 4.45.

Phenyldiketochlorhydrinden¹⁾, Monobrom- und Dibrom-Anhydrobisdiketohydrinden²⁾ geben mit Eisessig und *p*-Toluidin ebensowenig Blau als Nathanson's Bisdiketohydrinden³⁾,

und Kaufmann's⁴⁾ Diphtalyläthen, sein Indenigo,

welcher letztere höchst wahrscheinlich mit dem von Nathanson beschriebenen rothen Nebenproduct der Bisdiketohydrindendarstellung identisch ist. Auch Kaufmann's Diphtalyläthan⁵⁾, welches mit Gabriel und Michael's⁶⁾ Aethindiphtalyl identisch zu sein scheint, zeigt von der blauen Reaction nichts.

Dasselbe gilt auch von v. Kostanecki's Oxybenzalindandionen, von denen der aus Diketohydrinden und Vanillin durch Wasseraustritt entstehende 3, 4-Dioxybenzalindandionmonomethyläther⁷⁾,

dargestellt und geprüft wurde.

Ebensowenig geben die Chinongruppirungen des Anthracens — der grösste Theil der Anthrachinonfarbstoffe wurde durchgeprüft —, α - und β -Naphtochinon, Phenanthrenchinon, Chryso- und Picen-Chinon, Euxanthon, die Oxyketone der aromatischen Reihe, wie Gallacetophenon und Tetraoxyphenylnaphtylketon, und zahlreiche natürliche Farbstoffe zu analogen Blaufärbungen Anlass. Ob die blauen Farbstoffe, welche sich gemäss einem neueren Zusatzpatent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu D. R.-P. 93223 bei der Oxydation von Leukooxyanthrachinonaniliden bilden, mit der vorstehenden Farbstoffgruppe in Beziehung stehen, lässt sich aus der Patentschrift nicht entscheiden.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2577.

²⁾ Liebig's Annalen 252, 78.

³⁾ Diese Berichte 26, 2582.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 386.

⁵⁾ Diese Berichte 30, 384.

⁶⁾ Diese Berichte 10, 1560.

⁷⁾ Diese Berichte 30, 1184 und 2138.

Experimenteller Theil.

Anhydrobisdiketohydrinden-*p*-toluid, $C_{18}H_{10}O_2 \cdot NC_6H_4 \cdot CH_3$. 1 Mol. Anhydrobisdiketohydrinden wird in etwa seinem 25-fachen Gewicht Eisessig siedend gelöst, und die heisse Lösung von $1\frac{1}{4}$ Mol. *p*-Toluidin in ihrem ca. 5-fachen Gewicht heissen Eisessigs gelöst hinzugegeben. Nach wenigen Augenblicken tritt die Blaufärbung ein; man entfernt nun vom Sandbad oder Drahtnetz, um die Temperatur etwas sinken zu lassen, und erhöht sie in Intervallen von einigen Minuten immer wieder bis in die Nähe des Siedepunktes, um dann immer gleich wieder von der Wärmequelle zu entfernen. Nach 10 — 15 Minuten ist die Operation zu Ende. Beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem dunklen Krystallbrei, event. fällt man durch Zusatz geringer Mengen Wasser. Die mit Essig-säure und Wasser gut ausgewaschene Substanz löst man, nach dem Absaugen auf Thon, noch feucht in kaltem Aceton und filtrirt, wobei etwas unangegriffenes Anhydroketon zurückbleibt. Aus der Lösung kann man das Aceton theilweise oder ganz wegkochen, im letzteren Falle bleibt eine prächtig kupferglänzende Masse zurück. Besser fällt man die Acetonlösung durch geringe Mengen Wasser; sind die Mengen richtig gewählt, so erhält man sofort schöne dunkelmetallglänzende Nadeln. Diese Art der Reindarstellung gilt im Allgemeinen für diese ganze Farbstoffserie, wenn nicht der angefügte Rest eine Variante in der Art der Reinigung anzeigt (vergl. die Lignonfarbstoffe). Bei 105° trocknen die Substanzen leicht und sicher, dagegen sind sie ihrer Schwerverbrennlichkeit wegen mit Bleichromat zu verbrennen.

$C_{25}H_{17}NO_2$. Ber. C 82.64, H 4.68, N 3.85.
Gef. » 82.14, 82.34¹⁾, » 5.02, 4.99¹⁾, » 3.57.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothoranger Farbe, Wasser fällt ihn unverändert wieder aus. Mit Schwefelsäure von 50 — 60 pCt. Anhydridgehalt unter Eiskühlung vermischt, bildet er eine blaue Sulfosäure.

Anhydrobisdiketohydrinden- ψ -cumidid,

Bei der Darstellung ist, wegen der grösseren Löslichkeit des Farbstoffs, $\frac{1}{3}$ Eisessig weniger, als im vorstehenden Fall anzuwenden. Krystallisirt leicht in hübschen dunkelmetallischen Nadeln aus Alkohol, wässrigem Aceton etc.

$C_{27}H_{21}NO_2$. Ber. C 82.86, H 5.37.
Gef. » 83.08, » 5.65.

¹⁾ Aus Diketohydrindon (s. o.) dargestellter Farbstoff.

Anhydrobisdiketohydrinden- β -naphtalid,
 $C_{18}H_{10}O_2$ (N. $C_{10}H_7$) (β).

Viel schwerer löslich, als die vorige Verbindung, sonst sehr ähnlich.

$C_{28}H_{17}NO_2$. Ber. C 84.21, H 4.28, N 3.51.
 Gef. » 84.47, » 4.65, » 3.54.

Anhydrobisdiketohydrinden-*m*-amidobenzoësäure,
 $C_{18}H_{10}O_2$ (N. $C_6H_4 \cdot CO_2H$) (*m*).

In kaltem wässrigem Alkali spielend mit rother Farbe löslich. durch Säure wieder gefällt.

$C_{25}H_{15}NO_4$. Ber. C 76.34, H 3.82, N 3.56.
 Gef. » 74.88¹⁾, » 4.21, » 3.54.

Anhydrodiketohydrinden-*p*-chloranilin,
 $C_{18}H_{10}O_2$ (N. C_6H_4Cl) (*p*).

Verhalten wie die früheren, relativ schwer löslich.

$C_{24}H_{14}NO_2Cl$. Ber. C 75.10, H 3.65, Cl 9.25, N 3.68.
 Gef. » 74.95, » 3.94, » 9.18, » 3.61.

Meinen Assistenten, HHrn. Dr. G. Cybulski und F. Wiedermann sage ich für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

553. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ammoniumhyperoxyd.

(Eingegangen am 28. December.)

Unsere Versuche mit der Ueberuransäure haben uns zu der Ansicht geführt, dass die Salze der Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen von Metallhyperoxyden mit der Ueberuransäure bilden. Demnach muss ihr saures Ammoniumsalz als eine Verbindung von Ammoniumhyperoxyd mit der Ueberuransäure betrachtet werden. Aber da das Ammoniumhyperoxyd nicht bekannt ist, weshalb auch das Vorhandensein solch' eines Salzes problematisch erscheint, so haben wir eine Untersuchung über die Bildung des Ammoniumhyperoxydes unternommen, deren Ergebnisse wir jetzt vorläufig mittheilen.

Bei der Einwirkung einer ätherischen concentrirten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche auf -20° abgekühlt war, auf eine ätherische Lösung von Ammoniak, welche bis zur gleichen Tempe-

¹⁾ Der Verlust im Kohlenstoff rührt daher, dass die Substanz bei 105° ihr Wasser sehr langsam verliert und in Folge dessen nicht ganz trocken-constant zur Analyse gebracht worden war.