

so ist ihre Natur nach dem oben Gesagten verständlich. Dieselbe ist offenbar ein Gemisch verschiedener Carbinolanhydride mit oder ohne Fuchsonimino-Gruppe, eine Vermuthung, die auch schon von Jennings ausgesprochen ist, wenn er sagt, es könne die Substanz eine den Chinhydronen analoge Verbindung der Imidbase mit der Carbinolbase sein. Andererseits bedarf aber die geschichtliche Bemerkung, welche Jennings seinen Beobachtungen hinzufügt, der Correctur. Jennings sagt: »die chinoide Formel, welche E. Fischer und Jennings für das Fuchsin und Parafuchsin im Jahre 1893 aufgestellt haben«. Hr. Jennings hat wohl kein Recht, einen Theil der Urheberschaft dieses Gedankens für sich zu beanspruchen, denn die chinoide Formel war von Emil und Otto Fischer sowie von Graebe und Caro schon 16 Jahre vorher aufgestellt worden.

Bei dem Erhitzen des Diaminotriphenylcarbinols erhielten wir eine Masse, welche der aus Pararosanilin ähnlich ist, diese dürfte daher auch ein derartiges Gemenge von Carbinolanhydriden sein.

Endlich bemerken wir zu diesem Kapitel, dass nach der Isolirung beständiger Chinonimine die Polymerisations- und Condensations-Producte der unbeständigen nur ein untergeordnetes Interesse für die Theorie der Anilinfarbstoffe besitzen. Es war dies nur solange der Fall, als die Chinonimine nicht bekannt waren, und man daher kein anderes Mittel als die Darstellung von chinhydronähnlichen Substanzen kannte, um die Existenz der hypothetischen Chinonimine wahrscheinlich zu machen.

Zum Schlusse sagen wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sowie den Farbwerken von Höchst unseren Dank für die Ueberlassung von besonders reinen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe.

432. Gustav Koller: Wechselwirkung zwischen Phtalsäureanhydrid und aromatischen Diaminen. I.

(Eingegangen am 13. Juli 1904.)

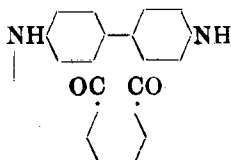
[Aus dem Labor. f. chem. Techn. org. Stoffe an der techn. Hochschule zu Wien.]

In letzterer Zeit wurde bei verschiedenen Arbeiten beobachtet, dass bei der Condensation von aromatischen Aminen mit Säureanhydriden in Gegenwart von Wasser zum Theil gleiche, zum Theil auch gänzlich verschiedene Endproducte von jenen entstehen, welche beim Zusammenschmelzen der genannten Substanzen erhalten werden.

So zeigten z. B. Michael und Palmer (American Chemical Journal, Bd. 9, 1887, 202) in ihrer Arbeit über Phtalimide, dass

Phtalsäureanhydrid und Anilin, in wässriger Lösung gekocht, Phenylphtalimid ergab. Aehnliche Resultate wurden durch die jüngst erschienene Arbeit (diese Berichte 37, 1598 [1904]) bekannt. Man bekam bei Gegenwart von Wasser die gleichen Succinimide, wie sie durch Zusammenschmelzen von primären, aromatischen Aminen mit Bernsteinsäureanhydrit erhalten worden sind.

Während nun S. Gabriel (diese Berichte 11, 2262 [1878]) durch Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen Benzidin und Phtalsäureanhydrid das von Bandrowski (diese Berichte 17, 1181 [1884]) charakterisirte Diphtalylimidobiphenyl-4.4' erhielt, bekam man beim Kochen von Benzidin und Phtalsäureanhydrid in wässriger Suspension ein von Diphtalylimidobiphenyl gänzlich verschiedenes Product. Während das Diphtalylimidobiphenyl zwei Phtalsäurereste auf einen Benzidinkern enthält, enthält das in wässriger Suspension entstandene nur einen Phtalsäurerest auf eine Benzidingruppe, der mit je einem Carboxylrest in je eine Amidogruppe des Benzidins eingreift, also ein Biphenylendiamid der Phtalsäure von der Formel:



vorstellt.

Es scheint also, dass bei aromatischen Diaminen die Gegenwart von Wasser unter Umständen ein anderes Substitutionsproduct bedingt.

Zur Charakterisirung des obigen Productes wurde ein Mononitroderivat desselben dargestellt, welches in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung ganz den von ihm zu erwartenden Bedingungen entspricht. Ausserdem wurde bei der Nitrirung ein in Alkohol unlöslicher Begleitkörper gefunden, dessen Constitution und Eigenschaften erst festgestellt werden müssen. Aeusserst interessant erscheint ersterer Körper durch sein Verhalten verseifenden Agentien gegenüber.

Kocht man ihn kurze Zeit in verdünnter Sodalösung, so erhält man ein vollständig lösliches Product, in welchem sich mittelst der Diazoreaction leicht eine freie Amidogruppe nachweisen lässt, also aller Wahrscheinlichkeit nach ein nur in einer Amidogruppe substituirtes Phtalylderivat des Nitrobenzidins ist.

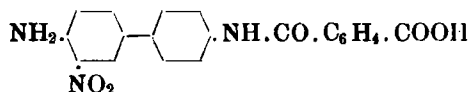
Durch längeres Stehen oder kürzeres Erhitzen mit concentrirter Ammoniaklösung wurde ein Körper erhalten, welcher in Alkalien vollständig unlöslich, dagegen in Säuren löslich ist. Dieses Product

ist mit dem im französischen Patente 203468 beschriebenen Mono-
orthonitrobenzidin identisch.

Bülow und Mann (diese Berichte 30, 977 [1897]) haben nach-
gewiesen, dass beim Nitrodiacetparaphenylendiamin die in *o*-Stellung
zur Nitrogruppe befindliche Acetamidgruppe ihren Acetylrest sehr
leicht abspaltet und ein Nitroparaamidoacetanilid der Constitution:

$$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$$
 liefert. Nimmt man nun für den vorliegenden

Fall, wenn er auch nicht ganz analog ist, ein gleiches Verhalten an,
so muss beim Mononitrobiphenylenderivat des Phtalsäurediamids sich
jener Carboxylrest der Phtalsäure verseifen, der in *o*-Stellung zur
Nitrogruppe im Benzidinkern sich befindet, und die entstandene Nitro-
amidobiphenyl Phtalaminsäure die Constitution:



haben.

1. Biphenylen-Phtalsäurediamid-4.4'.

18.4 g Benzidin wurden mit 20 g Phtalsäureanhydrid und 400 ccm
Wasser 8 Stunden am Rückflusskühler unter Rühren gekocht. Der
abgeschiedene Körper wird abfiltrirt und aus siedendem Nitrobenzol
einige Male umgelöst. Er fällt in kleinen, gelbgrünen Körnern aus,
die in Alkalien und Säuren unlöslich sind und deren Schmelzpunkt
über 300° liegt.

0.1950 g Sbst.: 0.0178 g N.

Ber. N 8.9. Gef. N 9.12.

2. *o*-Mononitrobiphenylen-Phtalsäurediamid.

16 g Biphenylen-Phtalsäurediamid wurden in 160 ccm concentrirter
Schwefelsäure bei ca. 10° gelöst. In diese Lösung wird bei —5° bis
—10° unter Rühren eine Lösung von 5 g Kalisalpeter in concentrirter
Schwefelsäure zutropfen gelassen. Das nach dem Einfließen der
Salpeterlösung noch längere Zeit unter Rühren stehen gelassene Ge-
misch wird auf Eis gegossen und abgesaugt. Die aus Alkohol umge-
löste Substanz krystallisirt in gelben Nadeln und hat den Schmp.
225°. Sie ist in Alkalien und Säuren unlöslich und zeigt nicht die
geringste Diazoreaction.

0.3041 g Sbst.: 0.0349 g N.

C₂₀H₁₃O₄N₃. Ber. N 11.66. Gef. N 11.48.

Durch Verseifung mit verdünnter Sodalösung entsteht die

3. 4-Amido-3-nitrobiphenyl-4'-Phtalaminsäure.

10 g *o*-Mononitrobiphenylen-Phtalsäurediamid wurden unter Rückflusskühlung mit verdünnter Sodalösung so lange gekocht, bis die ganze Substanz in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten fällt man sie mit verdünnter Essigsäure. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in orangegelben Nadeln, die bei 140° schmelzen und sehr leicht in kaltem Soda löslich sind.

0.1420 g Sbst.: 0.3335 g CO₂, 0.0523 g H₂O.

C₂₀H₁₅O₅N₃. Ber. C 63.7, H 4.0.

Gef. » 64.01, » 4.08.

4. Ortho-Nitrobenzidin.

10 g *o*-Mononitrobiphenylen-Phtalsäurediamid wurden einige Tage mit überschüssigem Ammoniak im verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur stehen gelassen; das gelbe Mononitrobiphenylen Phtalsäurediamid verwandelt sich allmählich in einen rothen Körper, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne rothe Nadeln vom Schmp. 190° giebt. Dasselbe kann auch aus *o*-Nitrobiphenylen-Phtalsäurediamid durch Kochen mit Ammoniak in kürzerer Zeit erhalten werden.

0.0973 g Sbst.: 0.0180 g N.

Ber. N 18.3. Gef. N 18.50.

Wien, am 8. Juli 1904.

433. A. C. Christomanos: Darstellung von Phosphortribromid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Juli 1904.)

Durch Einwirkung von reinem Brom auf gewöhnlichen gelben Phosphor unter einer Benzolschicht erhielt ich sehr reines Phosphortribromid in einer Ausbeute von 88 pCt. Ich möchte mir die Ausführung dieser Methode und die Angabe der Eigenschaften dieses Körpers vorbehalten.

Universitätslaborium Athen.