

zeugen Bleiacetat und Chlorbaryum schwer lösliche, orangegelbe Niederschläge, während Kupfersulfat ohne Wirkung bleibt. Das Anilinsalz und das *p*-Nitrilanilinsalz konnten leicht krystallisiert erhalten werden durch einfaches Zusammenbringen der Lösung der freien Sulfosäure mit Anilin resp. *p*-Nitrilanilin. Ersteres bildet grosse, derbe Krystalle, Letzteres eine im trocknen Zustande fettartig ausschende Krystallmasse.

537. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Ueber das symmetrische Trinitro-xylol.

(Eingegangen am 15. August 1904.)

Wenn man von der Naphtopikrinsäure absieht, so ist zur Zeit nur ein einziges Homologes der Pikrinsäure bekannt, nämlich das symmetrische Trinitrokresol, welches von Nölting und v. Salis¹⁾ aus *m*-Kresol erhalten wurde. Da wir ein höheres Glied der Reihe zum quantitativen Studium des Färbvorganges benöthigten, haben wir das nächste Homologe, das symmetrische Trinitroxylol (Xylo-pikrinsäure), dargestellt, und es mögen hier Darstellungsweise und Eigenschaften des Körpers kurz angegeben sein.

Als Ausgangsmaterial diente uns synthetisches symmetrisches Xylol, das wir nach Knoevenagel aus Dimethylhexanon darstellten und zur Reinigung aus Petroläther umkrystallisirten. 5 g des Xylenols wurden in 50 ccm einer Mischung gleicher Theile gewöhnlicher und 20-procentiger rauchender Schwefelsäure aufgelöst und 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde darauf abgekühlt und langsam und unter Abkühlen mit 11.6 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.415 versetzt. Nach einigem Stehen wurde diese Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wieder abgekühlt und dann in 300 ccm kaltes Wasser eingetragen. Der sich dabei abscheidende Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und mit viel Wasser ausgekocht, wobei bis auf einen kleinen Rest (vielleicht ein Dinitroxylol) alles in Lösung ging. Zur Isolirung des Trinitrokörpers bedienten wir uns der Schwerlöslichkeit seines Kaliumsalzes in Chlorkaliumlösung. Dieses scheidet sich auf Zusatz von Chlorkalium zur heissen, wässrigen Lösung des Trinitroxylenols beim Abkühlen in langen, bräunlichgelben Krystallen fast quantitativ aus. Das Kaliumsalz wurde mittels kochender, verdünnter Salzsäure zer-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1861 [1882].

setzt und die entstandene Lösung abkühlen gelassen. Die sich dabei abscheidenden Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

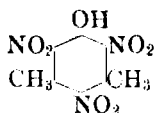
Die neue Verbindung bildet strohgelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 108°, die sich in Wasser mit reingelber Farbe lösen, doch ist die Löslichkeit geringer als diejenige der Pikrinsäure. Im schwefelsauren Bade färbt die Verbindung Wolle etwas rothstichiger als Pikrinsäure, während das entsprechende Trinitrokresol sich in dieser Beziehung von diesen beiden Homologen durch ein auffallend reines, grünstichiges Gelb unterscheidet. Gegen Schwefelammonium verhält sich das Trinitroxylol wie Pikrinsäure, dagegen zeigen die drei Homologen mit Cyankalium charakteristische Unterschiede im Verhalten. Während nämlich Pikrinsäure die bekannte intensive Isopurpursäure-reaction zeigt, giebt das symmetrische Trinitrokresol nur eine orange-rothe Färbung, während das Trinitroxylol bei der gleichen Behandlung unverändert bleibt. Dieses Verhalten ist übrigens mit der von Nietzki¹⁾ ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Isopurpursäure im Einklang.

0.1580 g Sbst.: 0.2170 g CO₂. 0.0420 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 21.0 ccm N (18.5°, 759.2 mm).

C₈H₇N₃O₇. Ber. C 37.35, H 2.72, N 16.34.

Gef. » 37.45, » 2.95, » 16.39.

Die Constitution des Körpers ergibt sich ohne weiteres aus der Bildungsweise, indem alle drei in dem symmetrischen Xylol im Kern ersetzbaren Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzt werden. Folglich kommt dem Körper die folgende Constitution zu:



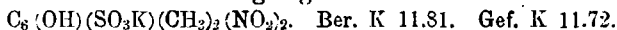
Kaliumsalz. Wie schon erwähnt, scheidet sich auf Zusatz von Chlorkalium zu der wässrigen Lösung des Trinitroxylols das schwerlösliche Kaliumsalz fast quantitativ aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in langen, wohlausgebildeten, bräunlichgelben Nadeln, welche beim Erhitzen heftig explodiren. Die Kaliumbestimmung ergab:

C₈H₇N₃O₇. Ber. K 13.22. Gef. K 12.80.

Dinitro-xylol-sulfosäure. Das Filtrat des nach der Nitri-rung durch Eingiessen des Säuregemisches in Wasser sich abscheidenden rohen Trinitroxylols giebt auf Zusatz von überschüssigem Chlorkalium einen weisslichgelben Niederschlag, der mit Chlorkaliumlösung

¹⁾ Nietzki und Petri, diese Berichte 33, 1783 [1900].

gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurde. Der Körper bildet intensiv buttergelbe, wohlausgebildete Krystallnadeln und besteht aus dem Monokaliumsalz einer Dinitroxylensulfosäure. Die Kaliumbestimmung ergab:



538. Edmund Knecht: Ueber das Verhalten der Wollfaser gegen einige saure Farbstoffe.

Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.

(Eingegangen am 15. August 1904.)

In früheren Mittheilungen in diesen Berichten¹⁾ beschrieb ich eine Reihe von Versuchen, die ich theilweise unter Mitwirkung des Hrn. J. R. Appleyard ausführte, und aus denen wir zu dem Schlusse gelangten, dass das Färben der Wolle auf der Bildung von unlöslichen Farblacken in der Faser beruht. Die quantitative Bestimmung der Farbstoffmengen, welche beim Färben der Wolle mit starken Ueberschüssen von Pikrinsäure und von Naphtolgelb S aufgenommen werden, ergab überdies die für die chemische Theorie des Färbens überaus wichtige Thatsache, dass diese Farbstoffe unter gleichen Bedingungen ungefähr im Verhältniss ihrer Molekulargewichte aufgenommen werden. Eine weitere Ausarbeitung dieser quantitativen Bestimmungen war zur Zeit deshalb nicht möglich, weil es damals (ausser der nicht genügend exacten colorimetrischen Methode) keine Verfahren gab, nach denen man die von der Faser absorbirten Farbstoffmengen hätte bestimmen können. Nachdem es mir aber nun gelungen ist, eine absolute Bestimmungsmethode auszuarbeiten²⁾, nach welcher die Azofarbstoffe sowie einige Nitrofarbstoffe mit grosser Genauigkeit bestimmt werden können, war mir die Möglichkeit geboten, die Frage gründlicher prüfen zu können. Es hat sich dabei ergeben, dass (wenigstens in den bisher untersuchten Fällen) die sogenannten sauren Farbstoffe beim Färben der Wolle im Verhältniss ihrer Molekulargewichte aufziehen.

Zu den diesbezüglichen Versuchen wurden nur Farbstoffe homologer resp. analoger Reihen verwendet. Diese wurden erst im chemisch reinen Zustande dargestellt und ergaben alle nach dem Trocknen bei 140—150° (ausser Kreso- und Xylo-Pikrinsäuren, welche mittels Nachtblau bestimmt werden mussten) bei der Bestimmung

¹⁾ Diese Berichte 21, 2804 [1888]; 22, 1120 [1889].

²⁾ Diese Berichte 36, 1549 [1903].