

0.1002 g Sbst.: 12.9 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{22}H_{30}N_4O_2$ . Ber. N 14.66. Gef. N 14.79.

Wir hoffen, daß es uns daraus durch ähnliche Umwandlungen, wie sie vom Acetyltoluylendiamin zum  $\gamma$ -Orcin,  $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH_3$ , führen<sup>1)</sup>, gelingen wird, zum Bis-Orcin,  $(OH)_2C_6H_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_3(OH)_2$ , zu gelangen. Mit salpetriger Säure direkt ist aus dem Tetramin bei der *meta*-Stellung der Aminogruppen zu einander das Ziel natürlich nicht zu erreichen (vergl. die folgende Abhandlung).

In ganz entsprechender Weise wie das Tetramino-diphenyl-hexan kann auch 2.7-Tetramino-diphenyl-octan,  $(NH_2)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ , gewonnen werden. Es läßt sich gut aus heißem Wasser umkrystallisieren und stellt farblose Blättchen vom Schmp. 131° dar.

0.0948 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{20}H_{30}N_2$ . Ber. N 17.18. Gef. N 17.25.

Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 277°.

## 185. J. v. Braun und O. Koscielski. Synthesen in der fett-aromatischen Reihe. XI: Doppelfarbstoffe aus Diarylparaffinen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. April 1913.)

Für die Beantwortung der Frage, ob und in welcher Weise die bloße Wiederholung eines und desselben farberzeugenden Komplexes in einem organischen Molekül auf den Farbenton und die Farbintensität wirkt, liegt, soweit wir übersehen können, einwandfreies Material bloß in der Gruppe der Azofarbstoffe vor, und zwar zeigt sich, wenn man die Azoderivate aus *p*-Toluidin,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , und Diamino-dibenzyl,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , mit einander vergleicht, daß merklliche Unterschiede nicht auftreten, wenn außer der Wiederholung des Chromophors sich nicht noch neue Momente hinzugesellen. Solche können einerseits in einer sehr großen Nachbarschaft der Chromophore beruhen, die ihre gegenseitige Beeinflussung zur Folge haben muß, oder andererseits durch strukturelle Eigenarten der Unterlage bedingt sein, auf der die Chromophore fixiert werden. Zwei Beispiele hierfür findet man in der Triphenylmethan-Reihe, wo einerseits das von Claussner aus Terephthalaldehyd dargestellte Bis-Malachitgrün

<sup>1)</sup> Wallach, B. 15, 2831 [1882].

tiefer wie das Malachitgrün selber gefärbt ist<sup>1)</sup>, und wo andererseits die von Reitzenstein und seinen Schülern<sup>2)</sup> durch Verknüpfung zweier Triphenylmethan-Komplexe mit Hilfe der ungesättigten Brücken:  $> \text{CH}.\text{CH}:\text{CH} -$  und  $> \text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH} -$  hergestellten Farbstoffe sich von den einfachen Triphenylmethan-komplexen deutlich unterscheiden.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial, um die eingangs aufgeworfene Frage unter Wegfall solch störender Momente in größerem Umfang zu prüfen, bilden die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen basischen Derivate der Diaryl-paraffine. Denn man kann in ihnen, wie vorauszusehen war, beide weit von einander entfernten Enden des Moleküls mit farberzeugenden Komplexen beladen und so zu einer Reihe von hochmolekularen Doppelfarbstoffen gelangen, in denen die bloße zweimalige Gegenwart eines Chromophors auf ihren Effekt untersucht werden kann. Wir haben so Doppelfarbstoffe in der Azo-, Triphenylmethan-, Indamin- und Azin-Reihe dargestellt und konnten feststellen, daß eine merkliche Differenz gegenüber den entsprechenden Monofarbstoffen nicht auftritt. Wie weit nun in jeder einzelnen Farbstoffklasse das Molekül verringert werden muß, damit sich eine Anhäufung der chromophoren Komplexe durch Änderung der Farbeigenschaften bemerkbar macht, das dürfte genau festzustellen sein und wird unser nächstes Ziel bilden.

### 1. Doppel-Azofarbstoffe.

Als Ausgangspunkt diene uns das auf S. 1525 beschriebene Tetramino-diphenyl-hexan,  $(\text{NH}_2)_2.\text{C}_6\text{H}_3.(\text{CH}_2)_6.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$  und das 2.7-Tetramino-diphenyl-octan,  $(\text{NH}_2)_2.\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}(\text{CH}_3).(\text{CH}_2)_4.\text{CH}(\text{CH}_3)_2.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$  von S. 1526. In verdünnter saurer Lösung färben sich beide auf Zusatz von Natriumnitrit rötlich-braun, und zwar ist die Intensität der Farbe und der Farbenton genau derselbe, wie mit 2.4-Toluyldiamin in gleich konzentrierter Lösung. Beim Stehen oder in konzentrierter Lösung sofort scheiden sich die »Vesuvine« in Form eines amorphen, dunkelbraunen Pulvers ab, das wir nicht versucht haben zu reinigen, da es zweifellos, wie das Vesuvin selbst, ein Gemenge mehrerer Farbstoffe darstellt. — Wird Tetramino-diphenyl-hexan mit genau 2 Mol. Benzol-diazoniumchlorid behandelt, so scheidet sich das »Bis-Chrysoidin« als roter Niederschlag ab, dessen letzte Reste durch Kochsalz-Zusatz leicht ausgesalzen

<sup>1)</sup> B. 38, 2862 [1905].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 73, 192 [1906]; 75, 369 [1907]; 86, 1 [1912]: vergl. auch A. 372, 257 [1909].

werden können. Die freie Base:  $C_6H_5.N_2.C_6H_2(NH_2)_2.(CH_2)_6.C_6H_2(NH_2)_2.N_2.C_6H_5$  fällt in gelben Flocken aus und läßt sich aus verdünntem Alkohol in Form eines gelben, ganz wie die analoge Verbindung aus Toluylendiamin aussehenden Krystallpulvers erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 148—150°.

0.1062 g Sbst.: 19.8 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{30}H_{34}N_8$ . Ber. N 22.13. Gef. N 21.83.

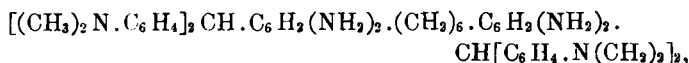
Die Ausfärbungen, die man mit dem »Bis-Chrysoidin« erhält, zeigen kaum eine Verschiedenheit von denen, die mit Toluylendiamin als Ausgangssubstanz erhalten werden. Auch beim Übergang zum Tetramino-diphenyl-octan tritt keine Änderung in der Farbe ein.

## 2. Doppel-Triphenylmethan-Farbstoffe.

Klar färbende Triphenylmethan-Farbstoffe lassen sich leicht nach dem D. R.-P. 82634<sup>1)</sup> der Elberfelder Farbenfabriken aus *m*-Phenyl- oder Toluylendiamin gewinnen, wenn man die Basen in essigsaurer, (weniger gut in mineralsaurer) Lösung mit Michlerschem Hydrol kondensiert, die zwei freien Amino-Gruppen acetyliert oder benzoylet und dann in der üblichen Weise oxydiert. — Wir haben die Angaben des Patents am Toluylendiamin nachgeprüft und sie bestätigt gefunden:

Die freie Triphenylmethan-base,  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.CH.C_6H_3(CH_3).(NH_2)_2$ , kann durch Auskochen des Roh-Kondensationsprodukts mit Ligroin und Abkühlen des Auszugs rein und farblos erhalten werden und schmilzt bei 156—158°; ihr Acetylderivat ist ganz schwach grünlich gefärbt, zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 200° und wird mit Bleisuperoxyd zu einem Farbstoff oxydiert, welcher Baumwolle rein grün färbt.

Wird Tetramino-diphenyl-hexan, mit Michlerschem Hydrol (2 Mol.), jedes in der dreifachen Menge 50-prozentiger Essigsäure gelöst, unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure verrieben, so tritt sofort Kondensation ein. Die durch Zusatz von Wasser und Soda in farblosen, sich an der Luft hellblau färbenden Flocken gefällte Leukobase,



wird nach dem Trocknen mit etwas Alkohol zur Entfernung leichter löslicher Verunreinigungen ausgezogen, dann in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Sie schmilzt bei 222° und ist in Äther und in Ligroin kaum löslich:

0.0800 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{32}H_{66}N_8$ . Ber. N 13.96. Gef. N 13.72.

<sup>1)</sup> Friedländer IV, 207.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhält man die **Tetracetyl-Verbindung** in Form grünlich gefärbter Flocken, die bei ganz kurzer Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure farblos werden. Die Verbindung ist in Alkohol leichter löslich als die nicht acetylierte Base und schmilzt bei 255—256°.

0.0926 g Subst.: 9 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{60}H_{74}O_4N_8$ . Ber. N 11.55. Gef. N 11.39.

Oxydiert man sie mit Bleisuperoxyd, so erhält man einen Farbstoff, der in gleich konzentrierter Lösung dieselbe grüne Farbe wie das Toluylendiamin-Derivat zeigt und auf Baumwolle mit genau demselben Ton zieht.

### 3. Doppel-Indamin- und -Azin-Farbstoffe.

Tetramino-diphenyl-hexan kondensiert sich in schwach salzsaurer Lösung mit salzsaurem Nitroso-dimethylanilin (2 Mol.) sofort zum Bis-Toluylenblau, das durch Natriumacetat fest ausgefällt werden kann. Leider ist der Farbstoff amorph und ließ sich auch durch Umlösen nicht in krystallisierte Form bringen. Er färbt — und dasselbe gilt auch für das aus Tetramino-diphenyl-octan dargestellte Produkt — die Faser in blauen Tönen an, die gegenüber dem gewöhnlichen Toluylenblau keinen Unterschied erkennen lassen. Werden die beiden »Doppel-Blaus« in wäßriger Lösung gekocht, so findet der bekannte Farbenübergang in Rot statt; die beiden »Doppel-Rots« färben die Faser wieder in fast denselben Tönen an, wie das Wittsche Toluylenrot, nur daß die Nuance ein ganz klein wenig violettstichiger erscheint.

### 186. Stefan Goldschmidt:

#### Zur Existenz des Phenyl-diimids.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. April 1913.)

Im letzten Heft der Berichte<sup>1)</sup> berichtet Vaubel auf Grund einer Arbeit von Forsters und Withers<sup>2)</sup> seine Angabe, daß bei der alkalischen Reduktion von Diazo-amidobenzol Phenyl-diimin entstehe, dahin, daß das vermeintliche Diimin ein Gemisch von Anilin und Diazobenzol-imid gewesen sei. Gelegentlich von Versuchen zur Darstellung des Phenyl-diimins, die ich hier kurz wiedergeben will, habe

<sup>1)</sup> B. 46, 1115 [1913].

<sup>2)</sup> Soc. 103, 266.